



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**ESTUDO DE TENSÕES RESIDUAIS TÉRMICAS E DO ENVELHECIMENTO EM
ÁGUA MARINHA EM COMPÓSITOS EPÓXI/FIBRA DE VIDRO**

Marcelo Barbieri Antunes

Dissertação para obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA

Porto Alegre
2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**ESTUDO DE TENSÕES RESIDUAIS TÉRMICAS E DO ENVELHECIMENTO EM
ÁGUA MARINHA EM COMPÓSITOS EPÓXI/FIBRA DE VIDRO**

Marcelo Barbieri Antunes
Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2019

MARCELO BARBIERI ANTUNES

**ESTUDO DE TENSÕES RESIDUAIS TÉRMICAS E DO ENVELHECIMENTO EM
ÁGUA MARINHA EM COMPÓSITOS EPÓXI/FIBRA DE VIDRO**

COMISSÃO JULGADORA

Dissertação para obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Banca Examinadora

Prof. Dr. Diego Piazza (UCS)

Prof. Dr. Otávio Bianchi (UCS)

Dr. Tales de Vargas Lisbôa (UFRGS)

Porto Alegre, 22 de janeiro de 2019

*“Pensar é o trabalho mais difícil que existe
Talvez por isso tão poucos se dediquem a ele.”
Henry Ford*

AGRADECIMENTOS

À minha família, pais, avós e irmão, que me ensinaram a lutar pelos meus ideais através de muito trabalho e estudo.

À minha esposa, a qual amo muito, pelo carinho, paciência e incentivo.

À minha filha Laura pela alegria e motivação que me passa.

Ao professor Sandro Campos Amico pela ajuda, apoio e ensinamentos durante todo o período do meu mestrado.

À empresa Lupatech pela flexibilidade, recursos para realização do trabalho e apoio durante toda a minha formação acadêmica e de pós-graduação.

Ao LACER e ao LAPOL da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo suporte na realização dos ensaios.

TRABALHO PUBLICADO

M. B. Antunes, D. F. Garbin, S. C. Amico, D. V. Trombetta. *Influência da tensão residual térmica em compósitos epóxi/fibra de vidro produzidos por filament winding*. 13º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPOL 2015 – Natal/RN - Brasil

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração de tubo metálico revestido com <i>liner</i> compósitos [4].	2
Figura 2: Estrutura básica de uma resina epóxi [14].	4
Figura 3: Estrutura química da resina epóxi DGEBA [15].	5
Figura 4: Estrutura química da resina epóxi CAE (a) [1] e de resinas epóxi trifuncionais trimetilol propano-N-triglicidil éter (b) e Epo-A (c) [17-18].	5
Figura 5: Estrutura química da resina epóxi TGDDM [21].	6
Figura 6: Estrutura química da resina epóxi Novolaca [21].	6
Figura 7: Exemplos de estrutura química de resinas epóxi de origem vegetal (<i>Biobased</i>) [24].	6
Figura 8: Ilustração da reação entre resina epóxi e endurecedor [13-25].	7
Figura 9: Tipos de agentes de cura contendo aminas e propriedades [27].	7
Figura 10: Arranjos possíveis de filamentos de fibra (a) unidirecional, (b) randômico, (c) bidirecional e (d) multidirecional [45].	11
Figura 11: Influência do ângulo da fibra no módulo de elasticidade (a) e na resistência à tração (b) de um compósito unidirecional de matriz polimérica [46].	11
Figura 12: Processo de <i>Filament Winding</i> com banho de resina [51].	12
Figura 13: Ângulo de enrolamento no processo de <i>filament winding</i> [52].	13
Figura 14: Tubos produzidos com diferentes <i>patterns</i> [55].	14
Figura 15: Sistemas de coordenadas utilizados em um laminado [59].	14
Figura 16: Posicionamento das lâminas e plano médio geométrico do laminado.	16
Figura 17: Possíveis ligações de hidrogênio em resinas epóxi [73].	19
Figura 18: Ligações de hidrogênio nas cadeias das resinas epóxi [73].	19
Figura 19: Diferentes tipos de ligações químicas provenientes de água em uma molécula de epóxi DGEBA + MDA [74].	20
Figura 20: Variação da resistência mecânica com a concentração de água [74].	20
Figura 21: Máquina de enrolamento CNC Techniques.	21
Figura 22: <i>Pattern</i> dos tubos produzidos nos 3 ângulos.	22
Figura 23: Nomenclatura adotada para as amostras.	22
Figura 24: Estufa usada para o envelhecimento das amostras.	23
Figura 25: Método de avaliação dos eventos observados em DSC [75].	24
Figura 26: Estufa usada nos ensaios termogravimétricos (LACER – UFRGS).	25

Figura 27: Gráfico tensão × deformação. Fibra de vidro ECR [77] - Lamina Epoxi + fibra de vidro (direção 1) [80] – Resina epóxi DGEBA + MDA [79].	27
Figura 28: Corpos-de-prova baseados na ASTM D2290.	28
Figura 29: Sistema de ensaio de tração em disco baseado na ASTM 2290.	29
Figura 30: Ensaio de compressão diametral.	30
Figura 31: Termogramas obtidos na análise DSC da resina + agente de cura.	32
Figura 32: Termogramas obtidos na análise DSC da amostra CP 0.	32
Figura 33: Termogramas obtidos na análise DSC da amostra CC não envelhecida.	33
Figura 34: Resultados da análise DSC das amostras CP envelhecidas: (a) 7 dias, (b) 14 dias e (c) 28 dias.	34
Figura 35: Gráfico obtido na análise DSC das amostras CC envelhecidas: (a) 7 dias, (b) 14 dias e (c) 28 dias.	35
Figura 36: Resultado de DMA realizado por Laraib <i>et al.</i> [87].	36
Figura 37: Imagens obtidas em microscópio ótico para: (a) $[\pm 55]_3$, (b) $[\pm 65]_3$ e (c) $[\pm 75]_3$.	39
Figura 38: Histograma de orientação das fibras para a amostra: (a) $[\pm 55]_3$, (b) $[\pm 65]_3$ e (c) $[\pm 75]_3$.	40
Figura 39: Resistência à tração circunferencial.	43
Figura 40: Rigidez obtida nos ensaios de tração circunferencial.	45
Figura 41: Rigidez em compressão diametral.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química de diversos tipos de fibra de vidro [33-36].....	9
Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas de cada tipo de fibra de vidro [33].	10
Tabela 3: Propriedades mecânicas utilizadas nos cálculos analíticos do software MechG.....	26
Tabela 4: Variação de massa das amostras CC.	31
Tabela 5: Variação de massa das amostras em percentual.	31
Tabela 6: Transição vítrea obtida na segunda corrida em cada condição.	37
Tabela 7: Resultados das análises de queima em mufla.	37
Tabela 8: Resultados calculados para uma lâmina unidirecional do compósito.	41
Tabela 9: Propriedades calculadas para o compósito.	42
Tabela 10: Médias dos resultados de resistência em tração em disco das diferentes amostras.	43
Tabela 11: Análises de significância em todas as amostras ensaiadas (resistência à tração circunferencial).....	44
Tabela 12: Média dos resultados de rigidez obtido em ensaio de tração em disco.	45
Tabela 13: Análises de significância em todas as amostras ensaiadas (rigidez).	46
Tabela 14: Média dos resultados dos ensaios de compressão diametral.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- A_m – Seção transversal mínima da amostra
- CAE – Epóxi ciclo alifáticas
- CC – Cura completa
- CNC – Comando numérico computadorizado
- CP – Cura parcial
- DGEBA – Diglicidil-éter de bisfenol A
- DSC – *Differential scanning calorimetry* (calorimetria diferencial de varredura)
- DMA – *Dynamic mechanical analysis* (análise dinâmico-mecânica)
- E_{11}, E_{22} – Módulos de elasticidade nas direções 11 e 22
- ECO – *Epoxy castor oil* (epóxi de óleo de mamona)
- ESO – *Epoxy soybean* (epóxi de óleo de soja)
- E_x, E_y – Módulos de elasticidade nas direções x e y
- EXO – Exotérmico
- F – Força por unidade de comprimento do tubo (N/m)
- FV – Fibras de vidro
- FW – *Filament winding* (enrolamento filamentar)
- G_{12}, G_{13}, G_{23} – Módulos de cisalhamento nos planos 12, 13 e 23
- G_{xy}, G_{xz} – Módulos de cisalhamento nos planos xy e xz
- M_f, M_m = Massa da fibra e da matriz
- MDA – Metileno dianilina
- MTHPA – Anidrido metil tetrahidroftálico
- NaCl – Cloreto de sódio
- PA – Anidrido ftálico
- P_b – Carga máxima
- PS – Rigidez do tubo (kPa)
- TEX – Peso linear de fibras (g/km)
- T_g – *Glass transition temperature* (temperatura de transição vítrea)
- TGDDM – Tetraglicidil 4,4'-diaminofenilmetano
- UV – Ultravioleta
- v – Volume do componente específico (cm³)

V_i – Fração volumétrica dos componentes a ou b

v_t – Volume total da amostra (cm³)

Letras Gregas

ρ_f, ρ_m – Massa específica da fibra e da matriz

Δx – Variação do diâmetro interno correspondente a 30% (m);

$\varepsilon^C_1, \varepsilon^C_2$ – Deformações máximas em compressão nas direções 1 e 2

$\varepsilon_f, \varepsilon_m$ – Deformação da fibra de vidro e da matriz

$\varepsilon^T_1, \varepsilon^T_2$ – Deformações máxima em tração nas direções 1 e 2

$\nu_{12}, \nu_{13}, \nu_{23}$ – Coeficientes de Poisson 12, 13 e 23

$\nu_{xy}, \nu_{xz}, \nu_{yz}$ – Coeficientes de Poisson xy, xz e yz

σ_a – Tensão máxima em tração do disco

σ^C_1, σ^C_2 – Tensão máxima em compressão nas direções 1 e 2

σ^T_1, σ^T_2 – Tensão máxima em tração nas direções 1 e 2

RESUMO

Os setores industriais frequentemente vislumbram acelerar o processamento dos produtos. Quando o processamento envolve reações químicas e/ou mudanças de estado físico dos materiais, é comum que a temperatura de processo seja um parâmetro visado. De fato, o entendimento dos efeitos destes parâmetros de processo nas propriedades finais do produto e o impacto no seu ciclo de vida é fundamental. Esta dissertação visa estudar os efeitos de variações do ciclo de cura nas propriedades de compósito epóxi DGEBA produzidos pelo processo de enrolamento filamentar (*filament winding*) utilizando três diferentes ângulos de enrolamento, e também o efeito do envelhecimento em água marinha a 80 °C em tubos curados em diferentes condições. Realizou-se cálculos analíticos para estimativa das propriedades do compósito, imagens em microscópio ótico para verificação e validação dos ângulos de enrolamento das fibras, ensaios em DSC para verificação dos eventos termodinâmicos, além de ensaios de resistência à tração circunferencial (ASTM D2290) e de compressão diametral (ASTM D2412) para determinação das propriedades mecânicas. Os dados obtidos foram comparados e analisados através do método estatístico de *t-student* para médias pareadas. Concluiu-se que variações no ciclo de cura podem gerar tensões residuais térmicas em um compósito de modo a torná-lo mais resistente ao esforço de tração radial, especialmente em tubos com orientações de fibra onde estas exercem menor influência mecânica na performance global. A exposição dos tubos pela imersão em água salina a 80 °C em um período de 7 dias também gerou um aumento da resistência à tração devido às reticulações secundárias entre moléculas de água e moléculas polares de epóxi. Após este tempo, o efeito de plastificação foi mais predominante, gerando decréscimo desta propriedade. Além disso, análises de DSC mostraram que a exposição à temperatura causou um relaxamento das cadeias poliméricas e conseqüentemente um equilíbrio das tensões térmicas, apresentando no final do processo e após aquecimento acima da T_g , um aumento da temperatura de transição vítrea.

Palavras-chave: *Compósitos; Tensão residual; Epóxi; Fibra de vidro; Envelhecimento; Água marinha*

ABSTRACT

The industrial sector often searches for means to increase the speed of product processing. When the processing involves chemical reactions and/or physical state changes, it is common that the temperature changing to be an important parameter. Indeed, the understanding of this effects on the product final properties and his lifecycle is fundamental. This study aims to understand the effects of curing cycle variations on the properties of epoxy/fiberglass composites produced by filament winding using three different winding angles, as well as the effect of aging in marine water at 80 °C on tubes cured under different conditions. Analytical calculations were performed to estimate composite properties, optical microscopy images for verification of fiber winding angles, DSC analyses for thermodynamic events verification, apparent hoop tensile strength tests (ASTM D2290) and parallel-plate compression (ASTM D2412) for determination of mechanical properties. The obtained data were compared and analyzed using the t-student statistical method for paired means. It was concluded that variations in the curing cycle may generate thermal residual stresses in a composite that can make it more resistant to radial tensile stresses, especially in those tubes with glass fibers oriented in a way that they exert less mechanical influence on the overall performance. Exposure of the tubes by immersion in saline water at 80 ° C over a period of seven days also yielded an increase in tensile strength due to secondary crosslinking between the water molecules and epoxy polar sites. After this period, the plasticization effect was more predominant, generating a decrease in this property. In addition, DSC analyses showed that the exposure to temperature caused relaxation of the polymer chains and consequently a balance of thermal stresses presenting, at the end of the process and after heating above T_g , an increase in glass transition temperature.

Keywords: *Composites; Residual Stress; Epoxy; Glass fiber; Aging; Seawater*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Resina epóxi	4
3.2. Fibra de vidro	8
3.3. Compósitos	10
3.4. Enrolamento filamentar	11
3.5. Mecânica dos laminados.....	14
3.6. Degradação do epóxi e da fibra de vidro em temperatura e água salgada.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1. Produção dos tubos em compósito	21
4.2. Envelhecimento	22
4.3. Avaliação do percentual de absorção de água	23
4.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	23
4.5. Análise de teor de fibras do compósito	24
4.6. Cálculos analíticos.....	25
4.7. Microscopia ótica	27
4.8. Ensaio mecânicos.....	28
4.9. Avaliação estatística dos resultados	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. Absorção de água.....	31
5.2. Propriedades térmicas.....	32
5.3. Teor dos constituintes.....	37
5.4. Microscopia ótica	38
5.5. Cálculos analíticos.....	40
5.6. Ensaio de resistência à tração circunferencial (ASTM D2290).....	43
5.7. Ensaio de compressão diametral (ASTM D2412)	46
6. CONCLUSÕES.....	48
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	50
8. REFERÊNCIAS	51

1. INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos são formados basicamente pela combinação de dois ou mais materiais para formar um terceiro com propriedades diferenciadas em relação a seus componentes iniciais [1]. O aumento da aplicação de compósitos tem visto o surgimento de problemas específicos relacionados à durabilidade dos componentes. Em diversos casos, a vida útil esperada para estes componentes pode superar os 20 anos, além do fato de a durabilidade ser uma questão de segurança e saúde dos trabalhadores. A reparação ou substituição de um componente danificado também pode gerar custos financeiros e demandar tempo considerável.

O uso e/ou o processamento inadequado de estruturas em compósitos pode resultar em uma degradação acentuada em curto período de tempo e um grave comprometimento da integridade estrutural. Muitas aplicações em compósitos estão expostas a mais de um fator de risco, como por exemplo, temperatura e umidade. A importância de cada fator dependerá da composição do compósito, do sistema polimérico e do tipo de fibra utilizado [2]. Por exemplo, resinas termorrígidas são conhecidas por formarem uma rede tridimensional após a reticulação, que pode propiciar uma barreira química mais acentuada que a grande maioria dos polímeros termoplásticos.

Os benefícios em geral de compósitos estão na redução de peso em relação a metais, maior resistência a corrosão e na redução de custos através do aumento do ciclo de vida do produto. Por exemplo, na indústria do petróleo, evita-se a necessidade de utilizar metalurgias nobres revestindo-se tubos de menor custo com materiais compósitos para que tenham maior resistência à corrosão, tanto interna como externa.

Sabe-se que, em compósitos poliméricos, a relação entre o ângulo de alinhamento das fibras e o ângulo de aplicação das cargas está diretamente relacionado à resistência do material [3]. Para a obtenção da melhor relação entre resistência e peso, o compósito deve ser mais reforçado nas direções de maior carregamento, sendo o laminado resultante na grande maioria das vezes anisotrópico, ou seja, possuindo propriedades diferentes nos planos x,y e z.

Em meados dos anos 80, iniciou-se a utilização de materiais compósitos com base em epóxi e fibra de vidro para o revestimento interno de tubos de produção de petróleo e injeção de água em poços de petróleo, sendo sua primeira utilização em poços terrestres da região do Texas (EUA). Aliando a alta resistência química das resinas epóxi com as propriedades mecânicas da fibra de vidro obtém-se uma adequada combinação de propriedades para este tipo de aplicação. Este compósito, conhecido como *liner*, atualmente é produzido pelo processo de

enrolamento filamentar e é inserido na parte interna de tubos produzidos em aço carbono atuando como barreira química, evitando a corrosão do aço e também como barreira física evitando que moléculas de hidrogênio de ácidos presentes no fluido passem para o tubo metálico gerando fragilização por hidrogênio durante os procedimentos de completação, produção e manutenção que podem ser necessárias durante a vida útil do poço.

A Figura 1 mostra um exemplo de *liner* inserido em tubo de produção de petróleo. O espaço anular entre o tubo metálico (*tubing*) e o *liner* é preenchido por uma camada de pasta de cimento (*grout*) específica para esta aplicação. Nas extremidades, são inseridos flanges (*flares*) que têm por objetivo possibilitar o acoplamento entre os dois tubos. Para evitar a corrosão do metal nas roscas das extremidades dos tubos, são usados CBRs (*corrosion barrier rings*) produzidos em borracha ou em polímero termoplástico (PTFE puro ou *grades* de PTFE reforçado).

Devido à grande responsabilidade destes componentes, torna-se importante a melhor compreensão dos efeitos da exposição do compósito em água salgada combinada com a temperatura comparável com aquela em que o material trabalha em campo, assim como a compreensão dos efeitos do processamento industrial, como por exemplo as altas taxas de aquecimento para reticulação da resina, no desempenho final dos componentes.

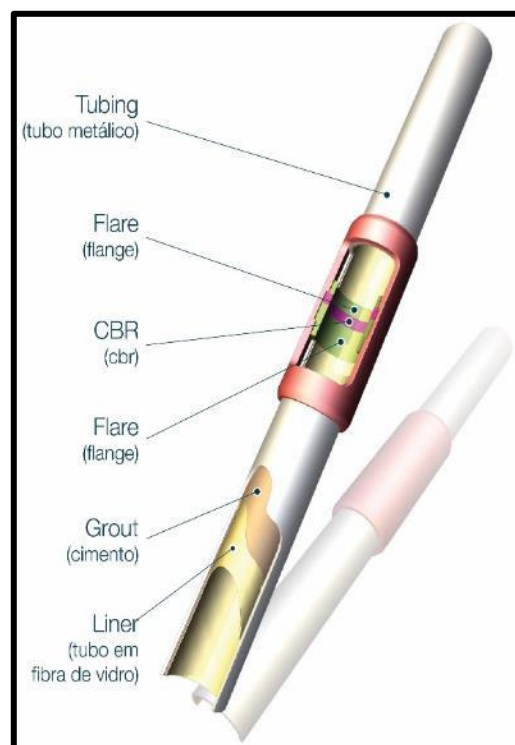


Figura 1: Ilustração de tubo metálico revestido com *liner* compósitos [4].

2. OBJETIVOS

O **Objetivo Geral** desta dissertação é avaliar o efeito do ciclo de cura em tubos compósitos epóxi/fibra de vidro, produzidos por enrolamento filamentar em diferentes ângulos, nas propriedades mecânicas e físico-químicas após exposição em água marinha.

Os **Objetivos Específicos** são:

- Entender a influência de variação da taxa de aquecimento na reticulação e os impactos nas propriedades mecânicas dos compósitos produzidos com três diferentes ângulos de enrolamento.
- Avaliar a influência da exposição em água marinha no compósito reticulado utilizando dois diferentes ciclos de cura, com taxas de aquecimento variadas.
- Compreender o efeito dos ângulos de enrolamento do tubo compósito nas propriedades mecânicas após o envelhecimento em água marinha.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resina epóxi

As resinas epóxi são amplamente aplicadas como matriz em materiais compósitos [5]. Suas propriedades dependem do tipo de resina epóxi, do agente de cura e do processo de reticulação utilizado [6-7]. Devido as suas excelentes propriedades, possuem uma ampla gama de aplicações, incluindo estruturas aeronáuticas, componentes elétricos, adesivos de alto desempenho, entre outros [8-9]. São ainda a principal matriz de compósitos de alto desempenho devido à facilidade de processamento como, por exemplo, a baixa viscosidade e tempos de trabalho superiores a 60 minutos (*potlife*) [10-11-12].

Resinas epóxi são polímeros termorrígidos caracterizados pela presença de grupos glicídila em sua molécula [7]. O grupo funcional reativo epóxi será sempre o mesmo, entretanto, entre estes pode haver diferentes estruturas químicas, chamadas de cadeias principais, e também massas molares variáveis (pela quantidade de repetição da cadeia principal). A Figura 2 ilustra a base de uma molécula com grupos funcionais epóxi [13].

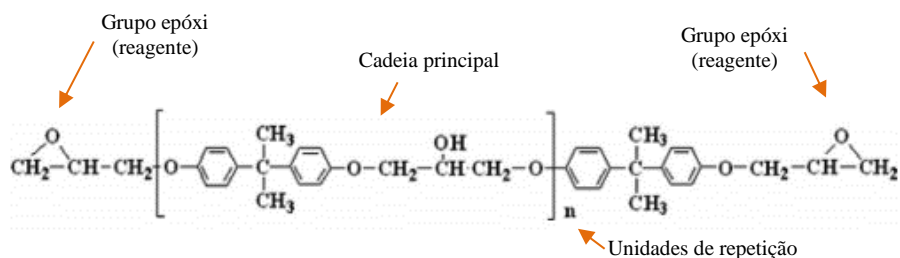


Figura 2: Estrutura básica de uma resina epóxi [14].

A resina epóxi baseada no diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) é produzida pela reação da epicloridrina na presença de um catalisador alcalino. As propriedades da resina DGEBA dependem também do número de repetições da cadeia principal. Resinas com massa molar baixa tendem a ser líquidas, enquanto resinas com maior massa molar tendem a ser mais viscosas ou até sólidas [6]. É muito utilizada industrialmente pela combinação de suas propriedades químicas e mecânicas, assim como fácil processamento devido às variações de viscosidade que se consegue obter. A Figura 3 mostra a estrutura química do epóxi DGEBA.

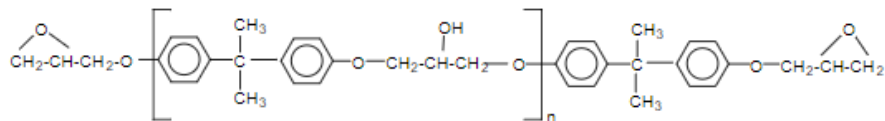


Figura 3: Estrutura química da resina epóxi DGEBA [15].

As resinas epóxi ciclo alifáticas (CAE), *3,4-epóxiciclohexilmetil 3,4-epóxiciclohexanocarboxilato* são sintetizadas utilizando *30-ciclohexilmetil* e *3-ciclohexenocarboxilato* com ácido peracético. A Figura 4 mostra a estrutura química da CAE. Esta resina epóxi possui uma cadeia principal alifática e uma estrutura molecular totalmente saturada, o que contribui para sua excelente estabilidade UV, resistência a intempéries, boa estabilidade térmica e excelentes propriedades elétricas, que são cruciais para produção de componentes estruturais para aplicações em ambientes de alta temperatura [16].

A resina epóxi trifuncional, trimetilol propano-N-triglicidil éter, pode ser preparada pela reação de trimetilol propano e epícloridrina. Esta resina possui baixa viscosidade, estrutura amorfa e pode ser curada em temperaturas baixas [6]. Outro tipo de resina epóxi trifuncional é a *tris(3,4-epoxíciclohexilmetil) fosfato*, conhecida como Epo-A [17]. A Figura 4 mostra a estrutura química destas resinas.

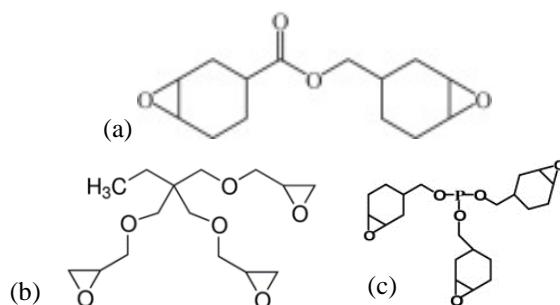


Figura 4: Estrutura química da resina epóxi CAE (a) [1] e de resinas epóxi trifuncionais trimetilol propano-N-triglicidil éter (b) e Epo-A (c) [17-18].

As resinas epóxi tetrafuncionais são normalmente sintetizadas reagindo 1,3-diaminobenzeno ou 4,4'-aminodifenil metano com epícloridrina. Estas resinas possuem elevado índice de grupos funcionais epóxi e elevada densidade de ligações cruzadas, portanto são usadas em aplicações onde é necessário elevada resistência química e rigidez, boa resistência UV e boa estabilidade térmica [19]. O tetraglicidil 4,4'-diaminofenilmetano (TGDDM) é o epóxi tetrafuncional mais utilizado na atualidade [20 – 21]. A molécula da TGDDM está apresentada na Figura 5.

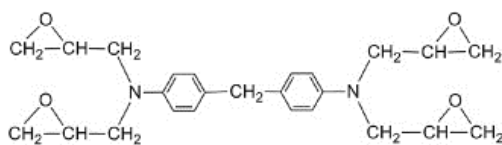


Figura 5: Estrutura química da resina epóxi TGDDM [21].

As resinas epóxi do tipo Novolaca são sintetizadas pela reação de epícloridrina com fenóis novolac, resultando na estrutura química apresentada na Figura 6. A alta densidade de ligações cruzadas resultantes da cura deste tipo de resina resultam em excelente estabilidade térmica e resistência química. Por outro lado, costumam ter viscosidades elevadas e difícil processamento [22].

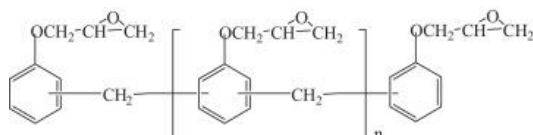


Figura 6: Estrutura química da resina epóxi Novolaca [21].

Há também resinas epóxi de origem biológica (*biobased*). Polímeros derivados de fontes renováveis, como carboidratos, amidos, proteínas, gorduras e óleos têm atraído interesse considerável de pesquisadores devido ao seu baixo custo em relação às resinas epóxi de alto desempenho e à redução do impacto ao meio ambiente. Exemplos são dados por Jin *et al.* [6-23-24] que sintetizaram óleo de soja contendo grupamentos epóxi (ESO – *epoxy soybean*) e óleo de mamona com epóxi (ECO – *epoxy castor oil*), que estão ilustrados na Figura 7.

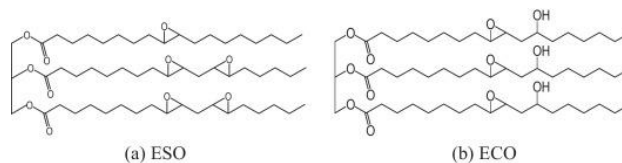


Figura 7: Exemplos de estrutura química de resinas epóxi de origem vegetal (*Biobased*) [24].

Para que o epóxi apresente o desempenho desejado, é necessário que seja misturado a um endurecedor. Este agente será responsável pela reticulação e formação de uma rede tridimensional que dará as propriedades químicas e mecânicas finais. A Figura 8 mostra um esquema simplificado da reação de uma resina epóxi genérica com o agente de cura.

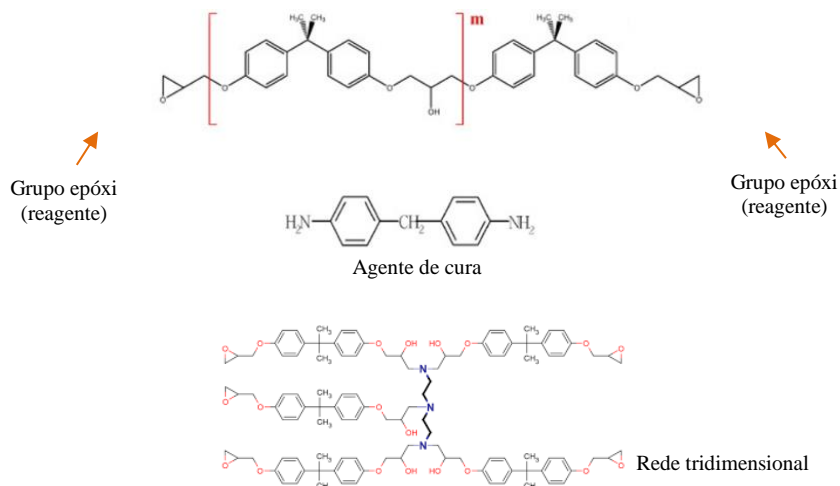


Figura 8: Ilustração da reação entre resina epóxi e endurecedor [13-25].

A reação química resina/endurecedor é exotérmica, irreversível e é acompanhada de uma contração química (encolhimento) causada pela conexão dos reagentes, o que leva a um alto nível de tensão residual no componente [5]. Quando todos os grupos funcionais da resina são consumidos pelos grupos funcionais do endurecedor, atinge-se o máximo grau de reticulação do sistema. Por isso, o ideal é que o sistema contenha epóxi e endurecedor na proporção estequiométrica correta para se obter o melhor compromisso entre as propriedades.

A cinética de cura e a temperatura de transição vítrea (T_g) de resinas epóxi dependem não somente do tipo de epóxi, mas também da estrutura molecular dos agentes de cura. Os agentes de cura podem ser divididos em agentes de cura do tipo amina, alcalinos, anidridos e catalíticos [26]. Os agentes de cura do tipo amina são os mais simples e, conseqüentemente, os mais usados. Estes podem ser classificados nos seguintes subgrupos: alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos e ácidos graxos. A Figura 9 mostra a característica principal de cada subgrupo e as propriedades esperadas para cada um deles [23].

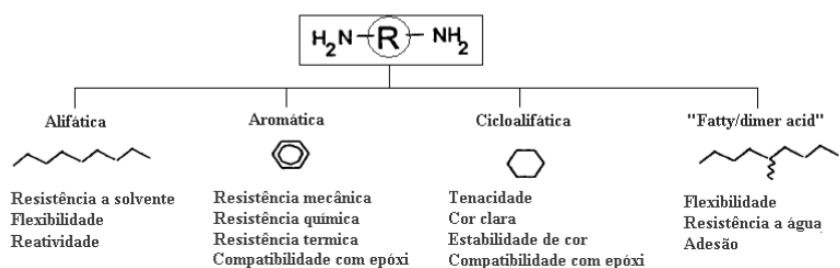


Figura 9: Tipos de agentes de cura contendo aminas e propriedades [27].

O principal agente de cura alcalino é o imidazol. Outros tipos de aminas terciárias podem ser encontrados, mas em menor frequência. Os imidazóis têm chamado a atenção pela

sua capacidade de atuar tanto como catalisador (utilizado em conjunto com outros tipos de endurecedores) como agente de cura sozinho [23]. E em algumas situações, o imidazol pode causar a reticulação dos próprios grupos epóxi [28].

Agentes de cura baseados em anidridos normalmente possuem excelentes propriedades elétricas, boa resistência química e boas propriedades físicas. Estes agentes de cura possuem longas *potlifes* e normalmente precisam ser catalisados com o uso de aminas [29]. Os anidridos mais comuns são o anidrido ftálico (PA), 3,4,5,6-tetrahidroftálico (3,4,5,6-THPA) e o anidrido metil tetrahidroftálico (MTHPA).

3.2.Fibra de vidro

Fibras de maneira geral são comumente utilizadas para formação de materiais compósitos, especialmente aqueles com matriz polimérica [30-31-32]. Recentemente, particulados têm obtido também considerável aceitação em compósitos de matriz cerâmica e metálica devido a sua facilidade de incorporação nestas matrizes. Compósitos reforçados com fibras de vidro, em especial, têm tido um crescimento global exponencial nos últimos anos [32].

São considerados filamentos, fibras que possuem razão de aspecto maior que 1, ou seja, comprimento maior que o diâmetro. Estes filamentos podem ser usados de maneira contínua (alinhados) ou descontínua (arranjo randômico). Os filamentos normalmente geram propriedades mecânicas mais notáveis que os particulados ou fibras com menor razão de aspecto. Os filamentos possuem diâmetros entre $2-13 \times 10^{-6}$ m. O vidro forma uma das poucas fibras consideradas isotrópicas, possuindo as mesmas propriedades mecânicas em todas as direções (x, y e z) [33].

As fibras de vidro (FV) são classificadas em diferentes *grades*, descritos a seguir:

FV tipo E – *Electrical*: Este tipo de fibra foi inicialmente desenvolvido para uso em aplicações que necessitavam de boa resistência dielétrica. Entretanto, essa fibra é utilizada em uma grande variedade de aplicações onde não necessariamente as propriedades dielétricas são importantes, como por exemplo aplicações na indústria automobilística e de infraestrutura [32]. Isto pois esta fibra contém em sua composição cal, alumina e borosilicatos que são facilmente obtidos a partir de matérias primas como a areia, possibilitando um custo extremamente baixo. Possuem como desvantagem baixa resistência química, baixa rigidez e baixa resistência à corrosão [34].

FV tipo S - *Stiff/strong*: Trata-se de uma fibra de vidro mais rígida e mais resistente que FV tipo E. É utilizada em aplicações onde resistência mecânica é o principal requisito [35]. O uso

deste tipo de FV é limitado pelo seu alto custo causado pela necessidade de altas temperaturas para o seu processamento [32].

FV tipo S-2 - *Stiff/strong 2*: A FV S-2 é uma marca comercial criada pela empresa AGY e licenciada para a Owens Corning. Apresenta resistência à tração 40% e módulo de elasticidade 20% maiores que a FV tipo E [31]. Foi produzida para atender demandas da FV tipo S, porém devido a modificações em sua formulação (adição de magnésio e alumínio silicatos) permite produção a temperaturas mais baixas e conseqüentemente gera um custo final menos elevado que a tipo S [32-33].

FV tipo C – *Corrosion*: Esta FV possui resistência química melhor que os tipos anteriores [35].

FV tipo ECR - *Eletrical corrosion resistant*: É uma FV com alumínio silicatos que além das propriedades dielétricas da FV tipo E, possui uma maior resistência à corrosão em ambientes ácidos [32-35].

FV tipo AR – *Alkali resistant*: São FV que possuem maior resistência a ambientes alcalinos [35].

FV tipo R – *Reinforced*: Usadas como reforço quando é necessário resistência mecânica e resistência a ambientes ácidos [35].

A Tabela 1 e a Tabela 2 apresentam uma comparação entre os diferentes tipos de fibra de vidro com relação à composição química e algumas propriedades físicas e mecânicas [33].

Tabela 1: Composição química de diversos tipos de fibra de vidro [33-36].

Tipo de fibra Composição e %p	E	C	S2	ECR	AR	R
SiO ₂	52-56	64-68	64-66	54-62	55-75	55-60
Al ₂ O ₃	12-16	3-5	24-25	9-15	0-5	23-28
B ₂ O ₃	5-10	4-6	-	-	0-8	0-0,35
CaO	16-25	11-15	0-0,2	17-25	1-10	8-15
MgO	0-5	2-4	9,5-10	0-4	-	4-7
ZnO	-	-	-	2-5	-	-
BaO	-	0-1	-	-	-	-
Li ₂ O	-	-	-	-	0-1,5	-
Na ₂ O+K ₂ O	0-2	7-10	0-0,2	0-2	11-21	0-1
TiO ₂	0-4	-	-	0-4	0-12	-
ZrO ₂	-	-	-	-	1-18	-
Fe ₂ O ₃	0-0,8	0-0,8	0-0,1	0-0,8	0-5	0-0,5
F ₂	-	-	-	-	0-5	0-0,3

Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas de cada tipo de fibra de vidro [33].

Propriedade / Tipo de fibra	E	C	S2	ECR	AR	R
Massa específica (g/cm ³)	2,58	2,52	2,46	2,72	2,70	2,54
Resistência à tração (MPa) a 23 °C	3445	3310	4890	3445	3241	4135
Módulo de elasticidade (GPa) a 23 °C	72,3	68,9	86,9	80,3	73,1	85,5
Deformação na ruptura (%)	4,8	4,8	5,7	4,8	4,4	4,8

3.3. Compósitos

Os materiais compósitos são uma mistura de dois ou mais constituintes que combinam propriedades destes para formar um terceiro material com propriedades diferenciadas [30]. A matriz protege o reforço contra abrasão e contra condições exteriores como ataques químicos ou de natureza física e além disto, mantém os reforços separados e absorve energia durante deformações elásticas. Quando uma carga é aplicada no compósito, a matriz transfere as cargas para os reforços, normalmente fibrosos [40]. Por outro lado, as fibras têm um papel crucial na determinação das propriedades finais. A fibra normalmente possui uma área superficial extremamente elevada, razão de aspecto elevada e gera compósitos anisotrópicos, o que fornece materiais de alto desempenho [40]. Inúmeros estudos mostram que as características finais do compósito dependem do comprimento, da fração volumétrica, da estrutura, do agente de acoplamento (*sizing*) e da orientação das fibras [41-42].

O primeiro registro de um compósito fibroso feito pelo homem data de 4000 anos antes de Cristo, tratando-se de papiros feito por egípcios, onde as fibras foram colocadas em ângulos de 90° para aumentar a resistência do papel. Com as fibras de papiros, os egípcios também construíram botes, cestas e cordas [43]. Apesar de já se ter registro do uso, o estudo destes materiais iniciou em meados da metade do século 20, com o surgimento de projetos de materiais multifásicos como os polímeros reforçados com fibra de vidro [44].

Entre as fibras utilizadas em compósitos, as mais comuns são as fibras de vidro, carbono e aramida. Assim como a geometria do reforço, é importante observar sua dispersão na matriz e o ângulo de orientação, que têm efeito fundamental nas propriedades desejadas. As fibras podem estar arranjadas como apresentado na Figura 10.

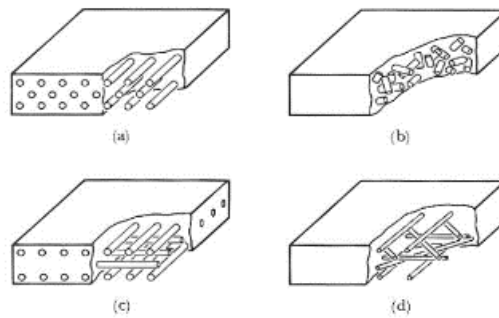


Figura 10: Arranjos possíveis de filamentos de fibra (a) unidirecional, (b) randômico, (c) bidirecional e (d) multidirecional [45].

O ângulo de orientação das fibras tem papel fundamental na decomposição das forças nas diferentes direções, formando assim um material não-isotrópico. É possível o projeto de um compósito isotrópico, todavia suas propriedades serão inferiores àquelas que podem ser obtidas em uma lâmina direcional, por exemplo [44]. A Figura 11 mostra a influência do ângulo da fibra no módulo de elasticidade e na resistência à tração de uma lâmina unidirecional.

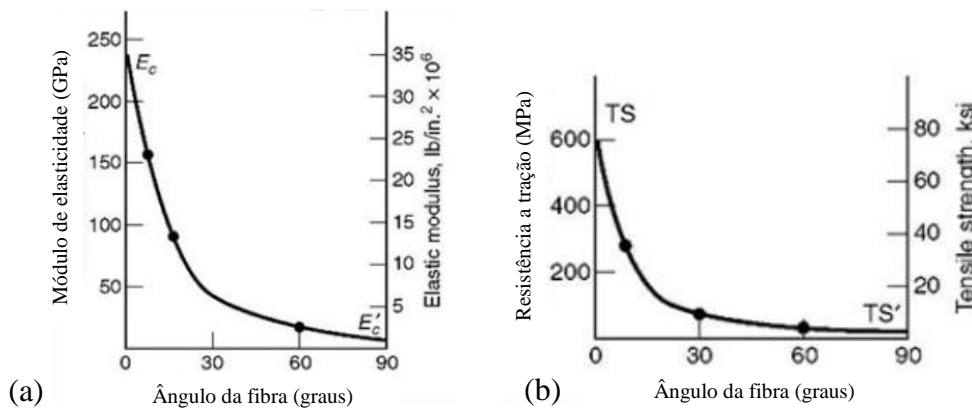


Figura 11: Influência do ângulo da fibra no módulo de elasticidade (a) e na resistência à tração (b) de um compósito unidirecional de matriz polimérica [46].

3.4. Enrolamento filamental

O processo de enrolamento filamental (*filament winding*) teve sua expansão iniciada no começo dos anos 60, ampliando o campo de aplicação dos materiais compósitos. Em 1965, novos tipos de *rovings* de fibra de vidro foram comercializados [47] e no início dos anos 70 iniciou-se a aplicação de agente interfaciais nas fibras de vidro, melhorando significativamente sua compatibilidade com os mais diversos tipos de polímeros [48].

Embora inicialmente com reforços de fibra de vidro, o processo hoje permite a utilização de uma ampla gama de fibras como as de carbono, Kevlar® e poliéster. Trata-se de um processo relativamente simples, onde uma mecha, ou grupo de mechas, contendo multifilamentos de fibra são enrolados em torno de um mandril rotatório, cilíndrico ou de geometria mais complexa, neste caso necessitando equipamentos com diversos graus de liberdade de deposição [49]. A largura das bandas e o ângulo de enrolamento resultarão na formação de um *pattern*. Cada ciclo completo entre o início e o fim do mandril forma uma camada [50]. O processo pode ser feito a úmido, amplamente mais utilizado por sua maior viabilidade econômica. Neste, as fibras passam por um banho de resina líquida e são posteriormente enroladas como ilustrado na Figura 12. Outra possibilidade é o processo a seco, quando se utiliza fibras pré-impregnadas com resina, chamadas comercialmente de *prepregs*.

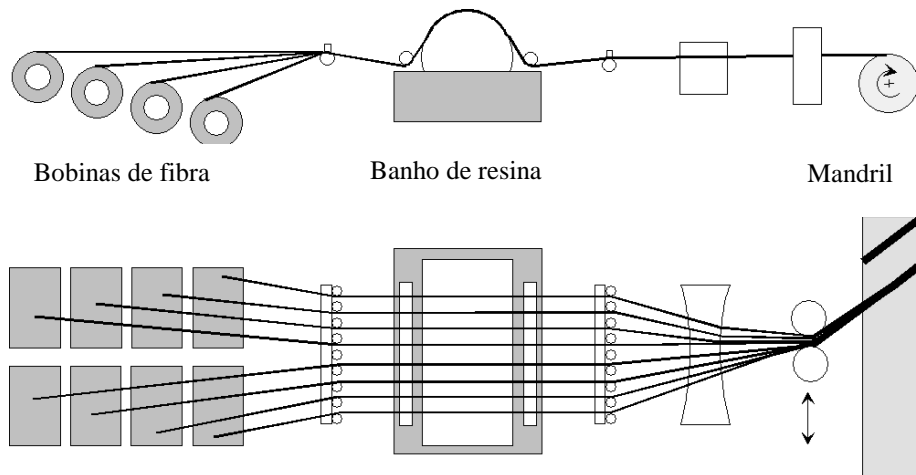


Figura 12: Processo de *Filament Winding* com banho de resina [51].

O ângulo da fibra é controlado pela relação entre a velocidade de rotação do mandril e a velocidade de deslocamento horizontal do guia do equipamento de enrolamento. Este parâmetro é medido a partir do centro do mandril, como ilustrado na Figura 13.

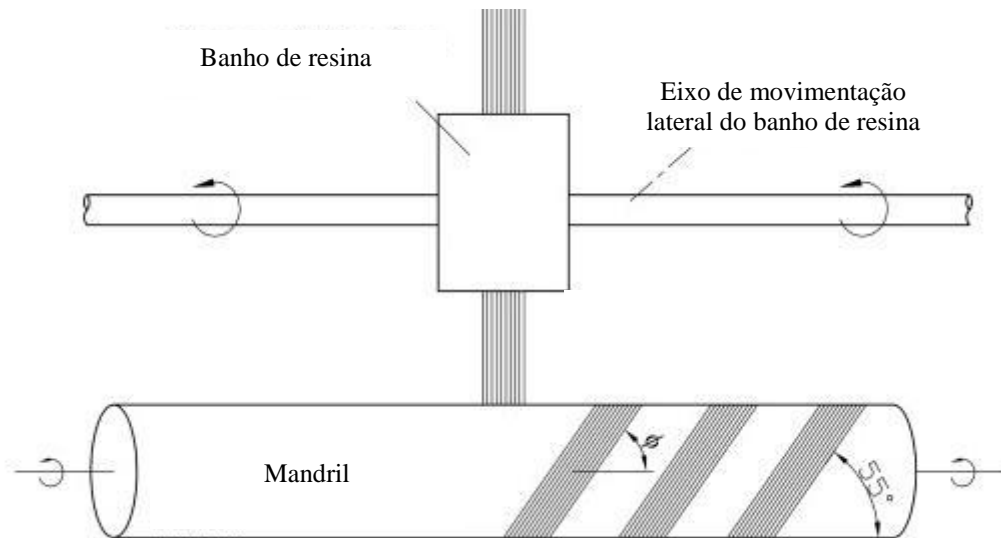


Figura 13: Ângulo de enrolamento no processo de *filament winding* [52].

Para o processo de enrolamento a úmido, é comum realizar o processo de cura à temperatura elevada mas sem aplicação de pressão. Para o processo com *prepreg*, é comum a cura em autoclave com a combinação de temperatura e pressão [50].

Dentre as principais aplicações do processo a úmido estão hélices de aerogeradores, tanques de GLP e gás natural, tubulações de transporte de fluidos, vasos de pressão em geral, cilindros, canos, entre outros. E entre suas principais vantagens pode-se citar:

- são utilizadas fibras contínuas com elevada versatilidade para mudança de ângulo e de *pattern*, facilitando o reforço nas direções de carregamento;
- processo com baixo custo (não é necessária autoclave);
- grande variedade de geometrias possíveis;
- é possível alcançar elevado volume de fibras, alcançando altos valores de resistência.

Compósitos produzidos com filamentos contínuos são, normalmente, desenvolvidos em diversas camadas, tendo cada uma delas largura e ângulo específicos. Em particular no caso de tubos, a intenção é depositar a fibra sobre o mandril de maneira a se obter as melhores propriedades para o componente projetado. Ao fim da primeira passagem, deve-se retornar sobre o mandril utilizando um ângulo negativo em relação ao inicial podendo ele ser igual ou diferente do primeiro. Mesmo que se utilize um mesmo ângulo no retorno, por exemplo $[\pm\phi]$, pode ocorrer que as camadas não se sobreponham completamente. A combinação destas duas passagens é chamada de circuito. De fato, o ângulo e a largura de cada circuito é o parâmetro utilizado para determinar o *pattern* e o grau de entrelaçamento entre as estruturas [53-54]. O

pattern também influencia as propriedades do compósito, mesmo que o ângulo de enrolamento seja o mesmo, como ilustrado na Figura 14.

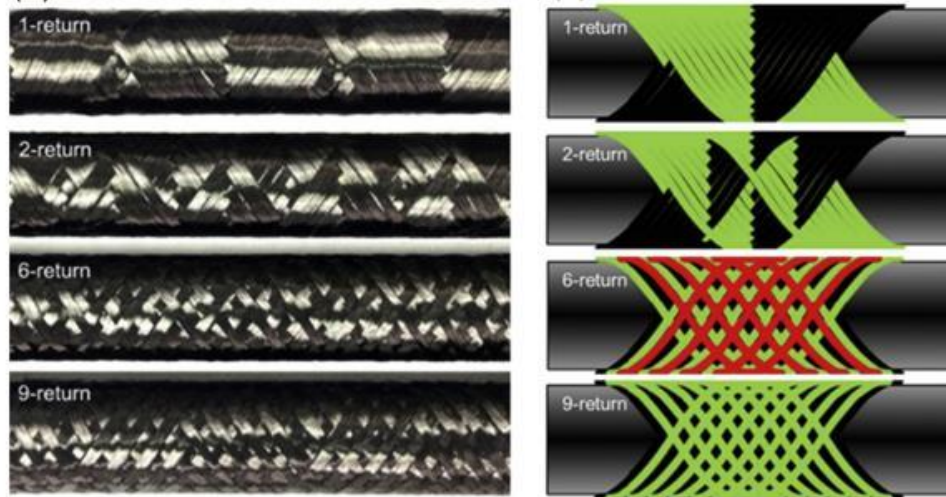


Figura 14: Tubos produzidos com diferentes *patterns* [55].

3.5. Mecânica dos laminados

A teoria mais tradicionalmente utilizada para cálculo de estruturas e componentes produzidos com materiais compósitos é a Teoria Clássica dos Laminados [43]. Esta teoria segue os trabalhos originais de Pister e Dong [56], Reissner e Stavsky [57] e Dong *et al.* [58]. Para o cálculo, considera-se uma montagem de camadas para formar um laminado. Tipicamente, as camadas são constituídas de uma lâmina unidirecional orientada em determinado ângulo em relação a um sistema de coordenadas de referência. A Figura 15 mostra os sistemas de coordenadas utilizados para um laminado.

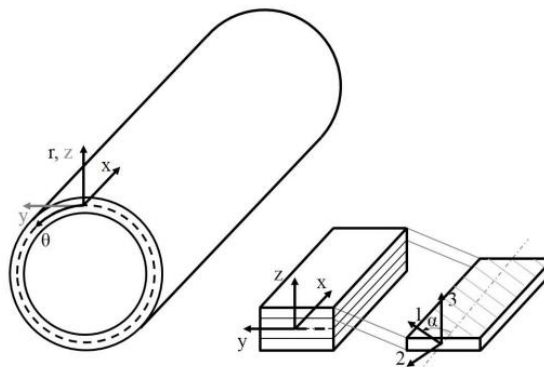


Figura 15: Sistemas de coordenadas utilizados em um laminado [59].

Para o estudo do laminado, utiliza-se a lei de Hooke para uma lâmina bidimensional angular. Prioritariamente calcula-se a matriz de rigidez reduzida $[\bar{Q}]$ para cada uma das lâminas que formarão o compósito a partir do cálculo da matriz Q .

$$Q = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{21} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{21} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{E_1}{1-\nu_{21}\nu_{12}} & \frac{\nu_{12}E_2}{1-\nu_{21}\nu_{12}} & 0 \\ \frac{\nu_{21}E_1}{1-\nu_{21}\nu_{12}} & \frac{E_2}{1-\nu_{21}\nu_{12}} & 0 \\ 0 & 0 & G_{12} \end{bmatrix} \quad (2)$$

A partir da matriz $[Q]$, calcula-se os componentes da matriz \bar{Q} , como descrito abaixo:

$$[\bar{Q}] = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{16} \\ \bar{Q}_{21} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}_{26} \\ \bar{Q}_{16} & \bar{Q}_{26} & \bar{Q}_{66} \end{bmatrix} \quad (3)$$

Onde:

$$c = \cos(\theta) \quad (4)$$

$$s = \text{sen}(\theta) \quad (5)$$

$$\bar{Q}_{11} = Q_{11}c^4 + Q_{12}s^4 + 2(Q_{12} + 2Q_{66})s^2c^2 \quad (6)$$

$$\bar{Q}_{12} = (Q_{11} + Q_{22} - 4Q_{66})s^2c^2 + Q_{12}(c^4 + s^4) \quad (7)$$

$$\bar{Q}_{22} = Q_{11}s^4 + Q_{22}c^4 + 2(Q_{12} + 2Q_{66})s^2c^2 \quad (8)$$

$$\bar{Q}_{16} = (Q_{11} - Q_{12} - 2Q_{66})c^3s - (Q_{22} - Q_{12} - 2Q_{66})s^3c \quad (9)$$

$$\bar{Q}_{26} = (Q_{11} - Q_{12} - 2Q_{66})cs^3 - (Q_{22} - Q_{12} - 2Q_{66})c^3s \quad (10)$$

$$\bar{Q}_{66} = (Q_{11} + Q_{22} - 2Q_{12} - 2Q_{66})s^2c^2 + Q_{66}(s^4 + c^4) \quad (11)$$

Após calcular a matriz de rigidez reduzida para cada uma das lâminas constituintes do laminado, é necessário observar as espessuras de cada camada e o plano médio geométrico do laminado, conforme ilustrado na Figura 16.

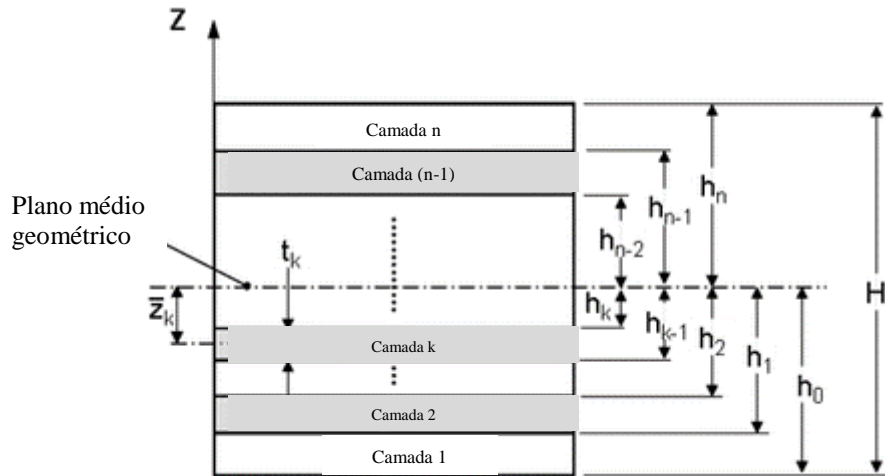


Figura 16: Posicionamento das lâminas e plano médio geométrico do laminado.

Então, pode-se calcular as matrizes [A], [B] e [D] que são matrizes do tipo 3×3 simétricas. A matriz [A] é chamada de matriz de rigidez extensional (no plano), e pode ser calculada por:

$$[A] = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} \end{bmatrix} \left(\frac{N}{mm^2} \right) \quad (12)$$

Onde:

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}]_k (h_k - h_{k-1}), \quad i = 1,2,6; j = 1,2,6 \quad (13)$$

A matriz [B] é chamada de matriz de acoplamento extensão-flexão, ou simplesmente matriz de acoplamento, e é calculada conforme a Equação (17).

$$[B] = \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{bmatrix} (N) \quad (14)$$

Onde:

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}]_k (h_k^2 - h_{k-1}^2), \quad i = 1,2,6; j = 1,2,6 \quad (15)$$

E a matriz [D] é denominada matriz de rigidez de flexão e torção, ou simplesmente matriz rigidez de flexão, e deve ser determinada conforme Equação (16).

$$[D] = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix} \left(\frac{N}{mm^2} \right) \quad (16)$$

Onde:

$$D_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}]_k (h_k^3 - h_{k-1}^3), \quad i = 1,2,6; j = 1,2,6 \quad (17)$$

Então, pode-se montar a matriz [ABD] descrita pela Equação (18) que posteriormente pode ser utilizada para relacionar as forças (N) e momentos (M) com as deformações (ε) e curvaturas (k) nas direções x, y e z do compósito, como destacado na Equação (19) [60].

$$[ABD] = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} & B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} & B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} & B_{16} & B_{26} & B_{66} \\ B_{11} & B_{12} & B_{16} & D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} & D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} & D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix} \quad (18)$$

$$\begin{bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \\ M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} & B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} & B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} & B_{16} & B_{26} & B_{66} \\ B_{11} & B_{12} & B_{16} & D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} & D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} & D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \\ k_x \\ k_y \\ k_{xy} \end{bmatrix} \quad (19)$$

Pode-se ver que os elementos A_{ij} , B_{ij} e D_{ij} perfazem 18 coeficientes que variam em função da espessura, da orientação, da sequência de empilhamento e das propriedades (rigidez) do material de cada camada.

3.6. Degradação do epóxi e da fibra de vidro em temperatura e água salgada

A absorção de água de compósitos e a degradação resultante desta presença é objeto de numerosos estudos [61]. A degradação da fibra é normalmente um problema relacionado a fibras de vidro e de aramida, sendo as fibras de carbono estáveis em grande parte dos ambientes. Como exemplo, a resistência à tração de uma fibra de vidro tipo E pode chegar a 3,5 GPa se for cuidadosamente manuseada durante a fabricação, estocagem e utilização evitando danos na superfície e exposição à umidade (incluindo umidade normal do ar). A exposição a ar úmido

(incluindo atmosfera de laboratório) pode resultar numa perda significativa nas propriedades mecânicas [62].

A degradação das fibras de vidro pode ser principalmente atribuída à lixiviação dos óxidos alcalinos (óxidos de sódio e potássio) que estão presentes na superfície da fibra. Esta perda de óxidos resulta na formação de micro trincas que geram pontos concentradores de tensão. A presença de íons de sódio reduz a troca iônica e restringe a entrada de cloro nas redes de silício. Apesar de reduzir levemente a velocidade do processo, os cloretos não evitam a degradação [2].

Com relação à epóxi, a difusão da água pode causar a cisão das cadeias e a formação de micro-trincas por hidrólise [63]. Embora no caso deste estudo a fibra de vidro sofre efeito do envelhecimento, segundo Trujillo *et al.* [64], os efeitos na resina são maiores e mais complexos. Isto foi também observado por Hamid *et al.* [65], que concluiu que existe efeito nas propriedades mecânicas de compósitos tanto reforçados com fibra de vidro quanto com fibra de carbono em matriz de epóxi quando estes são expostos à água marinha.

Em 1995 Zhou [66] já tratava a absorção de água em epóxi como anômala e diferente do modelos de Fick. Embora esta “anomalia” já tenha sido observada há algum tempo, muitos autores citam até hoje o comportamento de Fick como modelo para absorção de água em epóxi [67-68]. O modelo mais aceito atualmente é de que, nestes polímeros, a difusão acontece por duas etapas distintas, sendo uma delas pelo modelo de Fick, onde as moléculas permeiam pelos espaços vazios, e a outra a etapa na qual as moléculas de água, que possuem afinidade química com grupamentos polares da molécula do epóxi, causam ligações fortes, porém reversíveis, com estes grupos. Este modelo pode ser identificado com um modelo de absorção de Langmuir ou também pela abordagem termodinâmica [69-70]. Neste último modelo, a difusão de umidade no compósito é determinada pelo potencial químico da água [61-70].

De maneira geral, a absorção é descrita pela presença de dois tipos de moléculas de água, as “móveis” e as “ligadas”. Alguns autores chamam estas últimas, as ligações fortes, de reticulação secundária [69-71-72-73]. A Figura 17 mostra uma molécula genérica de epóxi e os possíveis pontos onde podem ocorrer os acoplamentos fortes.

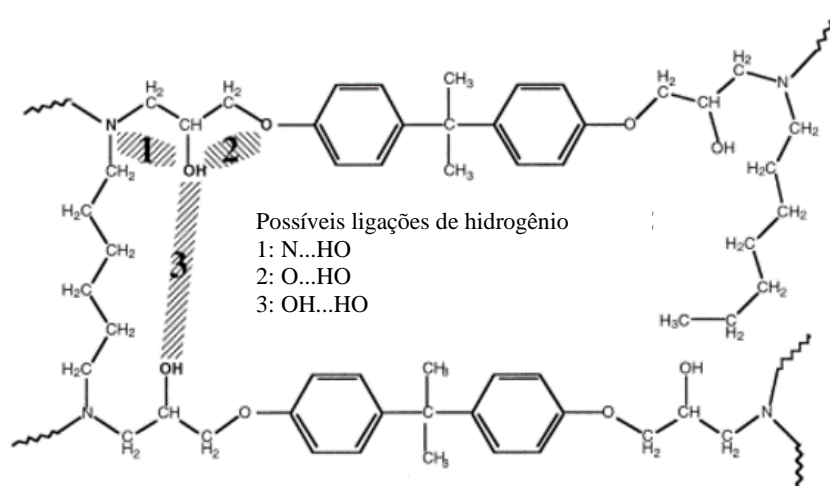


Figura 17: Possíveis ligações de hidrogênio em resinas epóxi [73].

As ligações de hidrogênio entre os segmentos do polímero são, contudo, rompidas por qualquer molécula de água absorvida pela rede polimérica. A água possui maior afinidade e conseqüentemente maior reatividade com os grupos funcionais do que eles entre si [73]. A Figura 18 ilustra as ligações citadas.

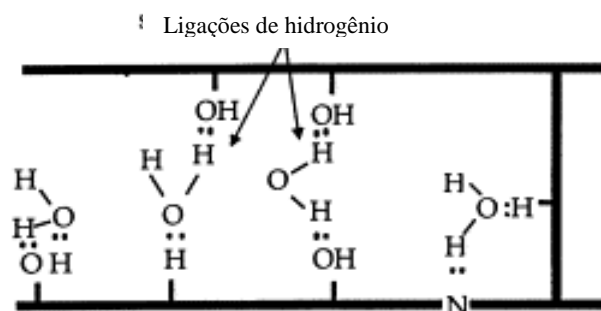


Figura 18: Ligações de hidrogênio nas cadeias das resinas epóxi [73].

Pandiyan *et al.* [74] usou um modelo de simulação atômica e molecular para explicar a absorção de água em uma molécula de epóxi DGEBA + DMA. Neste estudo, demonstrou a existência de três tipos de ligações químicas envolvendo água dentro da molécula e uma variação de acordo com o percentual de saturação das amostras: água – água ; água – epóxi e moléculas de água livres, conforme Figura 19.

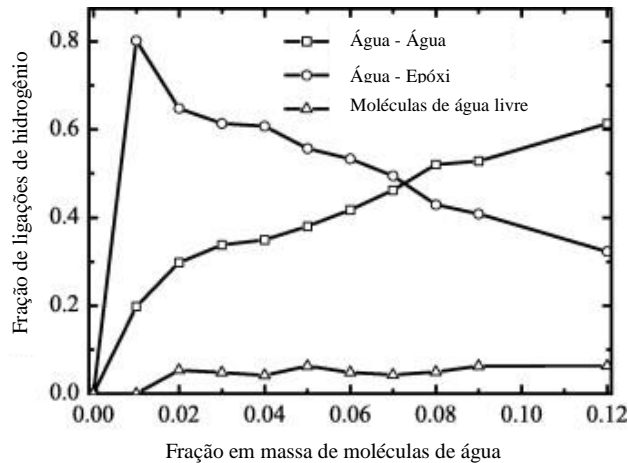


Figura 19: Diferentes tipos de ligações químicas provenientes de água em uma molécula de epóxi DGEBA + MDA [74].

A análise de Pandiyan [74] também encontrou forte interação e formação de ligações de hidrogênio entre o oxigênio, hidróxidos e também com o nitrogênio das aminas. Segundo ele, no início da absorção existe o predomínio da absorção água-epóxi. Após certo período, a água inicia a penetração pelos espaços não reativos. A entrada inicial aumentou a resistência à tração da matriz e, subsequentemente, com o aumento da concentração de água, começou a influenciar negativamente as propriedades mecânicas causando o efeito denominado de plastificação, conforme ilustrado na Figura 20.

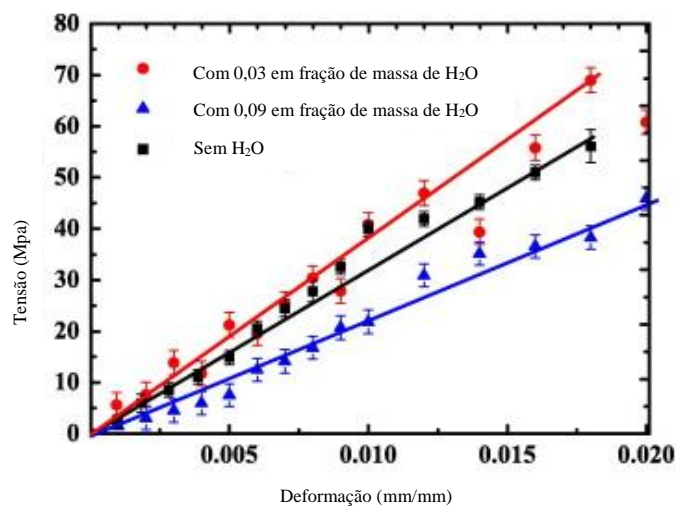


Figura 20: Variação da resistência mecânica com a concentração de água [74].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Produção dos tubos em compósito

Utilizou-se para a produção dos tubos em compósito filamentos contínuos de fibra de vidro do tipo ECR 1100 TEX e resina epóxi DGEBA (diglicidil ester de bisfenol A) reticulada com amina aromática de base MDA (4,4'-metileno dianilina). Todos os materiais são fornecidos comercialmente. Realizou-se a produção das amostras pelo processo de *filament winding* a úmido (onde a fibra é mergulhada dentro da resina líquida) em equipamento industrial de dois eixos marca CNC Techniques com comando Siemens 804D para controle numérico computadorizado (CNC). O equipamento está apresentado na Figura 21.



Figura 21: Máquina de enrolamento CNC Techniques.

Realizou-se a programação do ângulo de enrolamento e do *pattern* através do *software CadFil*, produzido pela empresa *Crescent Consultants Ltd*. Este programa é exclusivo para criação de códigos CNC para máquinas de enrolamento filamentar, levando em consideração o diâmetro do mandril, o coeficiente de atrito entre a fibra e o mandril, largura da banda de fibras, entre outros parâmetros necessários para cálculo do programa de enrolamento. Variou-se a quantidade de filamentos utilizada no processamento para garantir que os ângulos de

enrolamento de 55°, 65° e 75° tivessem o mesmo *pattern* e conseqüentemente o mesmo percentual de fibra. A Figura 22 mostra o *pattern* utilizado para a produção de todas as amostras.

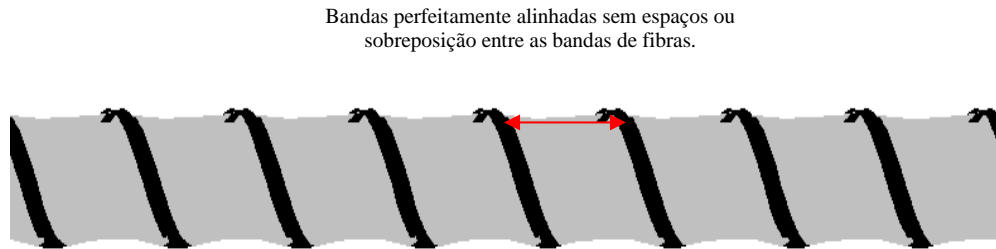


Figura 22: *Pattern* dos tubos produzidos nos 3 ângulos.

A cura das amostras foi realizada em duas condições. Um grupo de amostras foi curado através da passagem de vapor saturado a 140 °C na parte interna do mandril de aço por 13 min e posteriormente resfriado imediatamente com a passagem de água à temperatura de 25 °C por dentro do mandril por 5 min (grupo denominado “cura parcial” - CP). Um segundo grupo de amostras, além de passar por esta etapa, passou por cura em forno por 3 h a 80 °C e 4 h a 160 °C (grupo denominado “cura completa” - CC). Todas as amostras foram fabricadas nas mesmas dimensões, com diâmetro interno de 59 mm e espessura média de 1 mm. A Figura 23 apresenta a nomenclatura adotada para as amostras produzidas.

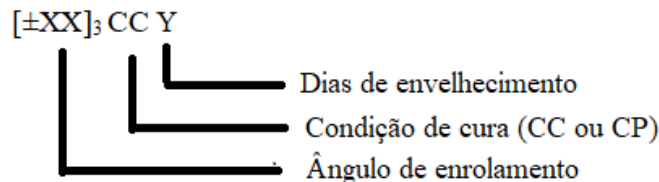


Figura 23: Nomenclatura adotada para as amostras.

Em análises onde o ângulo de enrolamento não possui influência, a descrição do ângulo (primeiro bloco da nomenclatura) foi suprimida.

4.2. Envelhecimento

Realizou-se o envelhecimento dos compósitos em estufa de marca Nova Ética com controlador de temperatura PID, conforme mostrado na Figura 24. A temperatura foi regulada em 80 °C e mantida por 28 dias sem interrupção.



Figura 24: Estufa usada para o envelhecimento das amostras.

Todas as amostras permaneceram durante todo o período integralmente submersas em água marinha sintética produzida conforme a norma ASTM D1141-98 (*Reapproved 2013*) - *Standard practice for the preparation of substitute ocean water*.

4.3. Avaliação do percentual de absorção de água

Avaliou-se a quantidade de água absorvida pelas amostras através da medição da massa de corpos de prova dos mesmos tubos usados nos demais ensaios, porém com comprimento aproximado de 100 mm. Analisou-se 3 amostras na condição CC e 3 amostras na condição CP. Todas amostras permaneceram pelo mesmo período e mesmas condições de envelhecimento das demais. As massas foram avaliadas com 0, 7, 14 e 28 dias de envelhecimento em uma balança analítica de precisão marca Shimadzu, modelo AUX320.

4.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Utilizou-se um calorímetro da marca Shimadzu modelo DSC 60 para a análise das propriedades térmicas da amostra denominada resina pura (resina + endurecedor), e dos compósitos CP 0 e CC 0 e após 7, 14 e 28 dias de envelhecimento em água marinha sintética. Durante a análise, manteve-se uma atmosfera com fluxo constante de 50 ml/min de nitrogênio e adotou-se uma taxa de aquecimento constante de 20 °C/min até 210 °C para todas as análises. A massa máxima permitida para este equipamento é de 15 mg. A quantidade de energia

envolvida em cada um dos eventos não pode ser comparada devido à incerteza do percentual de fibra e resina contida nas pequenas alíquotas inseridas no equipamento. Para se observar melhor os eventos, é usual a retirada de amostras em regiões mais ricas em resina e separação das fibras excedentes nas regiões de corte. Por este motivo, o eixo y dos termogramas está apresentado somente com o título e sem unidades. Os eventos observados nas curvas foram avaliados de acordo com o demonstrado na Figura 26.

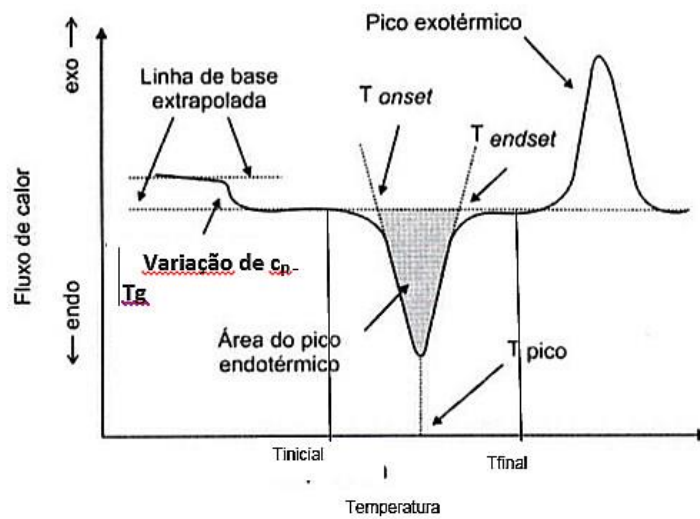


Figura 25: Método de avaliação dos eventos observados em DSC [75].

4.5. Análise de teor de fibras do compósito

Determinou-se o teor de fibras e resina em amostras retiradas logo após a produção dos tubos através da queima total em mufla de marca Sanchis (Figura 26) seguido da pesagem da fibra residual em balança analítica de precisão.



Figura 26: Estufa usada nos ensaios termogravimétricos (LACER – UFRGS).

Para esta análise, utilizou-se uma rampa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 600 °C, que foi mantida por 4 h. O resfriamento foi realizado também a 5 °C/min até a temperatura de 20 °C. Todo o processo foi realizado em atmosfera oxidante.

Através dos dados de massa e densidade de cada componente, calculou-se a fração volumétrica conforme Equações (20) e (21).

$$vt = \frac{M_f}{\rho_f} + \frac{M_m}{\rho_m} \quad (20)$$

Onde:

v_t = volume total da amostra (cm³)

M_f = Massa da fibra (g)

ρ_f = Massa específica da fibra (g/cm³)

M_m = Massa da matriz (g)

ρ_m = Massa específica da matriz (g/cm³)

$$V_i = \frac{v_i}{vt} \quad (21)$$

Onde:

V_i = fração volumétrica da componente *fibra ou matriz*

v_i = volume do componente específico (cm³)

4.6. Cálculos analíticos

Determinou-se inicialmente as propriedades micromecânicas do compósito considerando-se uma lâmina homogênea utilizando o *software* Mech-Gcomp [75] do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos da UFRGS. Este software é uma plataforma grátis, disponível em português e em inglês, e acessível na nuvem para cálculo de micro e macromecânica de lâminas e laminados. Através da inserção das propriedades dos componentes individuais, consegue-se prever, com base em diversas teorias, as propriedades obtidas para uma única lâmina e para o laminado inteiro, podendo ser ele particulado, com fibras randomicamente espalhadas ou com fibras contínuas alinhadas. Devido ao fato de a fibra de vidro ser uma fibra isotrópica selecionou-se nesse software a abordagem da “Resistência dos materiais - fibras isotrópicas, arranjo 1-D”.

As propriedades utilizadas para os cálculos estão descritas na Tabela 3. Além destas propriedades, é necessário informar alguns dados adicionais, como por exemplo a relação em peso ou volume entre fibra e matriz, tensão da matriz na deformação máxima da fibra ou tensão da fibra na deformação máxima da matriz, e relação da concentração de umidade entre a fibra e matriz (para cálculo do efeito higrotérmico, se necessário).

O primeiro parâmetro foi inserido de acordo com o esperado para o compósito produzido pelo processo utilizado neste estudo, ou seja, 70 % em peso (em média). Para determinação adicional, plotou-se o gráfico apresentado na Figura 27. A tensão da fibra na deformação máxima da matriz resultante foi 2205 MPa.

Tabela 3: Propriedades mecânicas utilizadas nos cálculos analíticos do software MechG.

Fibra de vidro ECR [76-77]		Resina epóxi DGEBA+MDA [78-79]	
Densidade (kg/m ³)	2,46×10 ⁺⁰³	Densidade (kg/m ³)	1,16×10 ⁺⁰³
E ₁₁ = E ₂₂ (Pa)	8,70×10 ⁺¹⁰	E (Pa)	2,56×10 ⁺⁰⁹
G ₁₂ = G ₁₃ (Pa)	2,97×10 ⁺¹⁰	G (Pa)	1,10×10 ⁺⁰⁹
G ₂₃ (Pa)	2,97×10 ⁺¹⁰	N	0,350
ν ₁₂ = ν ₁₃	0,230	σ _T (MPa)	56,9
ν ₂₃	0,230	ε* _m (mm/mm)	0,0413
σ _T (MPa)	2400		
ε* _f (mm/mm)	0,049		

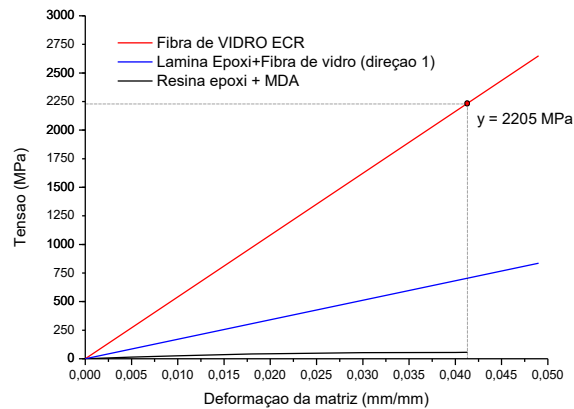


Figura 27: Gráfico tensão × deformação. Fibra de vidro ECR [77] - Lâmina Epoxi + fibra de vidro (direção 1) [80] – Resina epóxi DGEBA + MDA [79].

Devido ao módulo de macromecânica do Mech-Gcomp ainda não estar inteiramente concluído, utilizou-se o software *Autodesk Heliuss Composite 2016* para o cálculo da equação constitutiva desses laminados e para a determinação das propriedades teóricas do compósito. Este software possui funcionalidades similares ao do Mech-G, podendo-se calcular micro e macromecânica e ainda aplicação de cargas e/ou pressão em seções padrão presentes no programa. Os dados de entrada vieram dos calculados pelo módulo de micromecânica do Mech-Gcomp.

4.7. Microscopia ótica

Para verificação do ângulo de enrolamento das amostras, estas foram seccionadas, embutidas e preparadas através de lixamento/polimento para análise posterior no microscópio ótico Carl Zeiss, Axio Scope com câmera Canon. Uma amostra de cada ângulo foi avaliada.

Os ângulos de enrolamento (θ) foram estimados baseado na Equação (22):

$$\theta = \arccos \frac{d_{menor}}{d_{maior}} \quad (22)$$

Onde:

d_{menor} = Menor diagonal da elipse

d_{maior} = Maior diagonal da elipse

Mediu-se as diagonais de 40 elipses em uma imagem para cada amostra através do software *Image J* (software de análise de imagens) e posteriormente montou-se um histograma da distribuição de ângulos para cada amostra.

4.8. Ensaios mecânicos

Para a caracterização mecânica, realizou-se ensaios de resistência à tração circunferencial (ensaio de ruptura de anel) em disco de 5 amostras de cada ângulo para cada grupo de cura baseando-se no procedimento A da norma técnica ASTM D2290-16 (*Standard test method for apparent hoop tensile strength of plastic or reinforced plastic pipe*). A Figura 28 ilustra os corpos-de-prova usados.



Figura 28: Corpos-de-prova baseados na ASTM D2290.

Neste ensaio, identificou-se cada lado com redução de área e mediu-se a largura e espessura. Os corpos-de-prova foram montados no dispositivo de teste previamente limpo e lubrificado. Para melhor leitura dos resultados e isolamento dos ruídos de leitura devido à deformação do equipamento de ensaios, fixou-se um extensômetro de contato de marca Shimadzu e com deformação máxima de 50 mm nas extremidades dos pinos do dispositivo de testes, conforme mostrado na Figura 29.

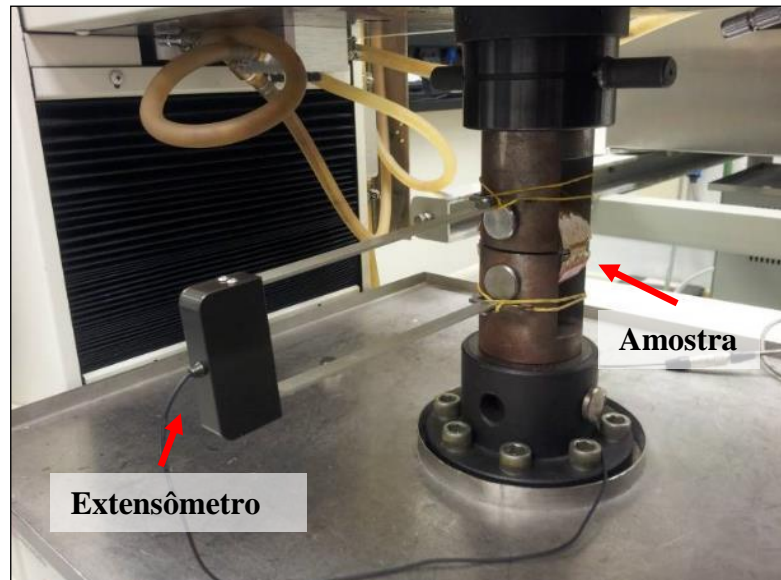


Figura 29: Sistema de ensaio de tração em disco baseado na ASTM 2290.

Após ruptura de um dos lados, utilizou-se as informações iniciais coletadas para cálculo da área e subseqüente cálculo da tensão máxima de resistência à tração do disco, conforme Equação (23). Também analisou-se, para comparação entre as amostras, o módulo de rigidez obtido pela inclinação da curva tensão \times deformação.

$$\sigma_a = P_b / 2A_m \quad (23)$$

Onde:

σ_a = Tensão máxima em tração do disco (MPa)

P_b = Carga máxima aplicada (N)

A_m = Seção transversal mínima da amostra (mm²)

Ademais, realizou-se ensaios de compressão diametral (ou compressão radial) na mesma quantidade de amostras baseando-se na norma ASTM D2412-11 (*Reapproved 2018*) (*Standard test method for determination of external loading characteristics of plastic pipe by parallel-plate loading*). Para este ensaio, empregou-se um tubo com comprimento aproximado de 100 mm, posicionado entre dois pratos metálicos rígidos. Como no ensaio anterior, um extensômetro de contato marca Shimadzu com deslocamento máximo de 50 mm foi usado para medida do deslocamento. A Figura 32 mostra o sistema pronto para o ensaio.

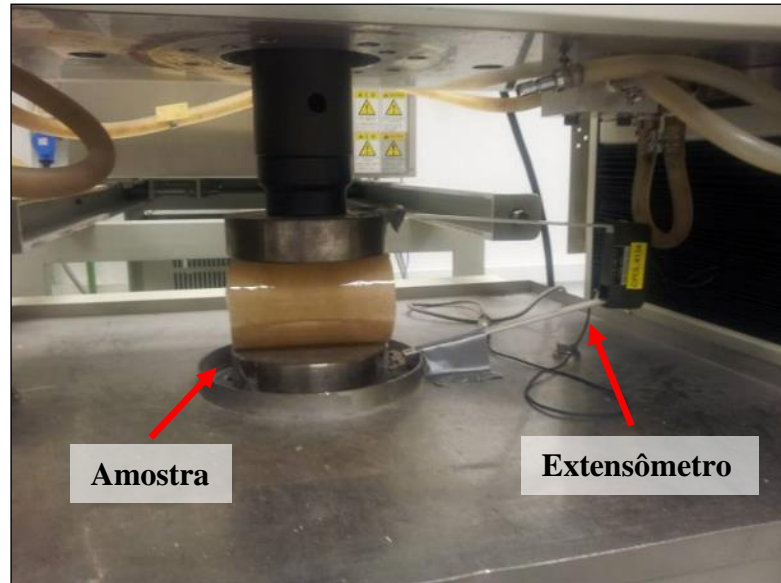


Figura 30: Ensaio de compressão diametral.

A determinação da rigidez do tubo (PS) nos ensaios de compressão diametral deu-se através da Equação (24) uma deformação diametral referente a 30% do diâmetro interno.

$$PS = (F/\Delta x)/1000 \quad (24)$$

Onde:

PS = Rigidez do tubo (kPa)

F = Força por unidade de comprimento do tubo (N/m);

Δx = Variação do diâmetro interno correspondente a 30% (m);

Em ambos ensaios utilizou-se uma máquina universal de ensaios mecânicos marca Shimadzu, modelo AG-IS 100 kN equipada com uma célula de carga de 100 kN.

4.9. Avaliação estatística dos resultados

Neste estudo, analisou-se os resultados antes e após determinado processo ou tratamento. Utilizou-se o método estatístico de *t-student* para médias pareadas. Considera-se este método em planejamentos nos quais são realizadas duas medidas na mesma unidade amostral. Utiliza-se, por exemplo, quando se deseja determinar o nível de uma certa medida antes e depois de uma intervenção. Este método também é chamado de análise de amostras dependentes. Para os cálculos, utilizou-se o *software Microsoft Excel 2016*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Absorção de água

As massas obtidas nas análises de absorção de água estão mostradas nas tabela 4.

Tabela 4: Variação de massa das amostras CC.

Dias	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
	Massa medida (g)	Variação (g)	Massa medida (g)	Variação (g)	Massa medida (g)	Variação (g)
CC 0	33,0194	-	33,0017	-	33,4338	-
CC 7	33,6059	0,5865	33,5001	0,4984	34,0132	0,5794
CC 14	33,7743	0,1684	33,674	0,1739	34,1766	0,1634
CC 28	33,8145	0,0402	33,717	0,0430	34,2143	0,0377
CP 0	36,8773	-	36,5438	-	36,6316	-
CP 7	37,5115	0,6342	37,1522	0,6084	37,254	0,6224
CP 14	37,6833	0,1718	37,3918	0,2396	37,4471	0,1931
CP 28	37,7918	0,1085	37,3990	0,0072	37,4546	0,0075

Observou-se que o maior ganho de massa ocorreu após 7 dias, efeito devido ao gradiente de vazios e ligações de hidrogênio disponível no primeiro contato com a água [74]. Ainda segundo Pandyan *et al.* as primeiras ligações a ocorrerem são as ligações de hidrogênio, cuja proporção diminui em relação ao tempo perdendo espaço para a combinação água-água. Em ambas as condições ocorreu uma redução exponencial na quantidade de massa absorvida chegando apenas a uma média de 0,1 % de ganho após 28 dias, o que mostra que o efeito da absorção de água tende a diminuir em tempos menores que 28 dias. Com relação às diferentes condições de cura, não observou-se variações de absorção significantes entre amostras CC e CP. As massas convertidas em percentual estão apresentadas na tabela 5.

Tabela 5: Variação de massa das amostras em percentual.

CC					
DIAS	Ganho de massa (%)			Media	Desvio padrão
7	1,776	1,510	1,733	1,673	0,143
14	0,501	0,519	0,480	0,500	0,020
28	0,119	0,128	0,110	0,119	0,009
CP					
DIAS	Ganho de massa (%)			Media	Desvio padrão
7	1,719	1,665	1,699	1,695	0,028
14	0,458	0,645	0,518	0,540	0,095
28	0,288	0,019	0,020	0,109	0,155

5.2. Propriedades térmicas

Observa-se na Figura 31 os termogramas obtidos para a amostra de resina epóxi + agente de cura. Nota-se na primeira corrida um evento exotérmico característico da reticulação da resina com pico máximo de energia em 175 °C. Nas outras duas corridas, pode-se observar apenas um desvio da linha base característico da T_g do material entre 132-145 °C.

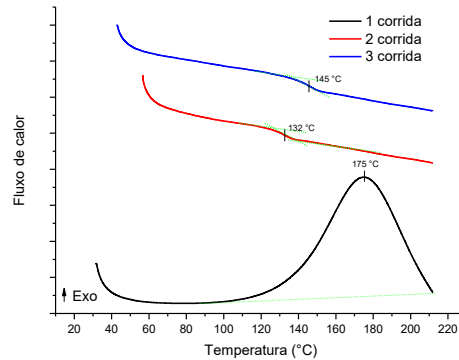


Figura 31: Termogramas obtidos na análise DSC da resina + agente de cura.

Para comparação, analisou-se uma amostra CP 0, apresentadas na Figura 32.

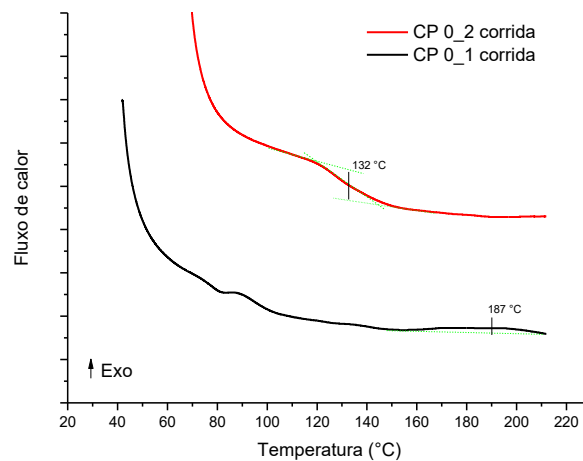


Figura 32: Termogramas obtidos na análise DSC da amostra CP 0.

Na primeira corrida, observa-se a presença de um pico exotérmico característico de uma cura residual com pico em 187 °C. Na corrida seguinte, observa-se apenas o desvio da linha base característico da T_g em 132 °C.

Estudos mostram que a cura de resinas epóxi abaixo da T_g resultam em um *stress* residual maior que a cura a temperatura acima da T_g , pois abaixo desta temperatura a mobilidade

das cadeias é limitada, bloqueando a reação e causando tensão residual [81-82]. O rápido aumento do módulo de elasticidade do material impede que o material relaxe em seu estado de menor energia, causando assim acúmulo de tensão. A tensão residual se desenvolve basicamente durante a gelificação, quando o percentual de reticulação ocorre de maneira muito rápida aumentando o módulo de armazenamento e também o módulo de perda, que deveria manter-se sempre em patamares mais baixos até o final da cura [83].

Para comparação, realizou-se também análises da amostra CC 0. A Figura 33 mostra os gráficos obtidos.

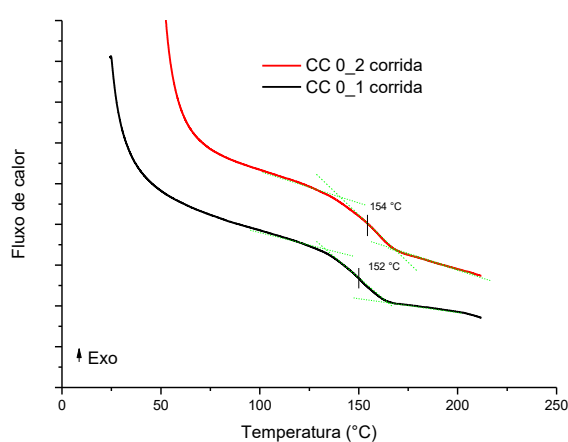


Figura 33: Termogramas obtidos na análise DSC da amostra CC não envelhecida.

Barton *et al.* [85], estudou uma combinação de epóxi DGEBA e imidazol modificado e observou que em análises realizadas em DSC, quanto maior era a taxa de aquecimento menor a T_g observada, e que para o aumento desta propriedade é necessário um período de pré-cura a temperaturas mais baixas, o que gera relaxamento das cadeias poliméricas antes da pós-cura a temperatura mais elevada. Isto explica porque a T_g observada na análise realizada na resina curada com taxa de aquecimento constante (Figura 31) foi menor que a T_g observada no grupo CC 0 que passou por um longo período de relaxação a 80 °C e posterior reticulação a 160 °C. O mesmo ocorre nas amostras CP 0 que apresentaram T_g menor que a CC 0 mesmo após 1 corrida em DSC com taxa de aquecimento constante.

A Figura 34 mostra as análises de DSC para as amostras CP após envelhecimento. Observa-se na primeira corrida de todos os períodos analisados um pico endotérmico próximo a 160 °C. Na segunda corrida, todos se comportaram de maneira similar, apresentando apenas o desvio característico da transição vítrea.

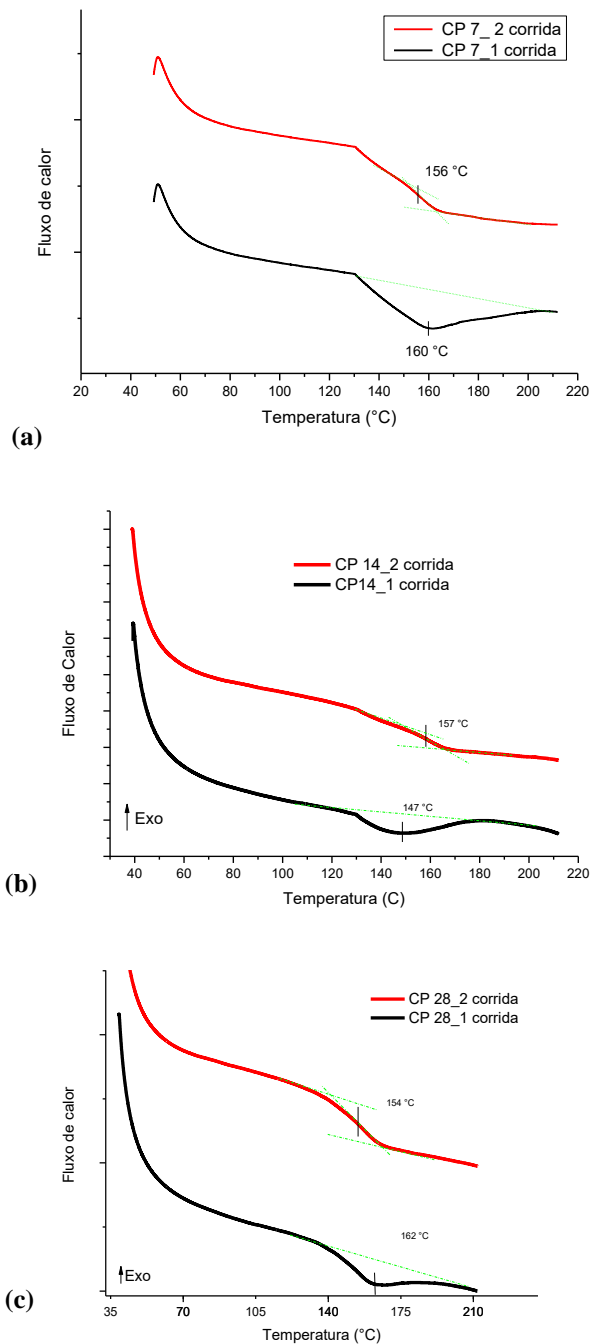


Figura 34: Resultados da análise DSC das amostras CP envelhecidas: (a) 7 dias, (b) 14 dias e (c) 28 dias.

A Figura 35 mostra os resultados para as amostras CC envelhecidas. Da mesma maneira que nas amostras com CP, as amostras que passaram por cura completa apresentaram um pico endotérmico com temperatura máxima por volta de 160 °C na primeira corrida e na segunda corrida apenas a T_g . No presente estudo, nem a solução de NaCl nem os demais componentes da água marinha sintética possuem transição de fase na faixa de temperatura analisada.

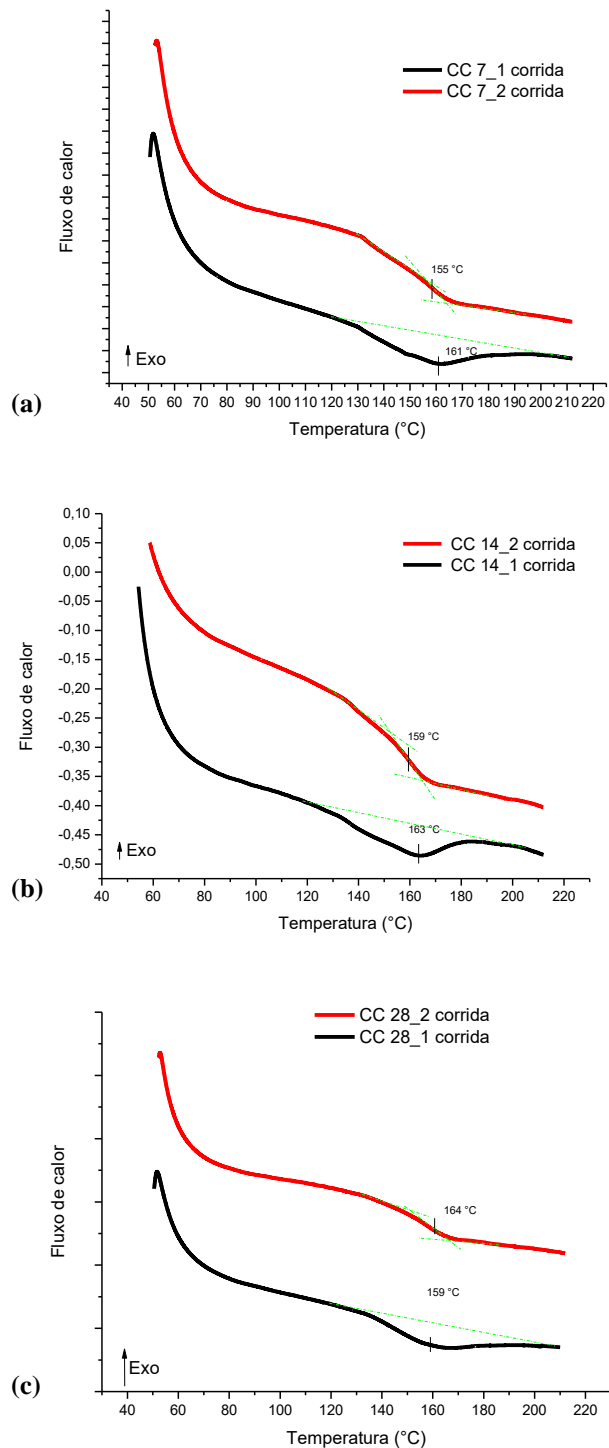


Figura 35: Gráfico obtido na análise DSC das amostras CC envelhecidas: (a) 7 dias, (b) 14 dias e (c) 28 dias.

De acordo com estudo realizado por Zhou e Lucas [68], a remoção da água em ligações secundárias com o epóxi só foi possível em temperaturas superiores a 140 °C. Outro fenômeno que pode ocorrer em paralelo é que, pela rápida taxa de aquecimento das análises, as moléculas de água que estão apenas infiltradas na cadeia polimérica tenham dificuldade de passar pela

rede de reticulação em temperaturas abaixo da T_g devido à baixa mobilidade das cadeias [85-86]. A T_g não é facilmente observada nas primeiras corridas pois o pico endotérmico aparece sobre a região em que se observaria a variação da linha base.

Laraib *et al.* [87] estudaram a degradação higrótérmica de amostras de compósito (epóxi/fibra de carbono) úmidos e relataram dois picos $\tan \delta$ em análises de DMA. O autor os justifica como sendo o primeiro pico referente à amostra plastificada e o segundo referente ao comportamento da amostra após a saída da água absorvida (ocorrida em temperatura superior à T_g). Da mesma maneira que neste estudo, em uma análise de uma mesma amostra após secagem observou-se somente um pico, relativo ao polímero sem absorção de água, como mostra a Figura 36.

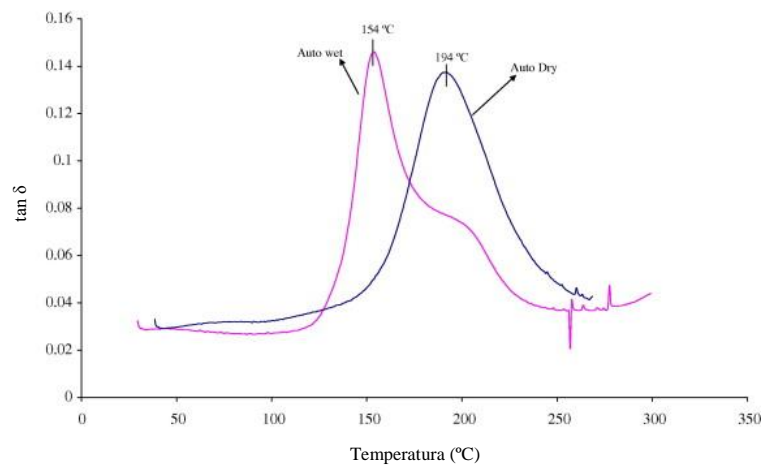


Figura 36: Resultado de DMA realizado por Laraib *et al.* [87].

Observa-se também que nas amostras CP envelhecidas, a T_g observada na segunda corrida é maior do que aquela observada na segunda corrida das amostras CP sem envelhecimento. Como citado acima, Barton *et al.* [85] relacionam maiores T_g a períodos de relaxamento das cadeias. Sugere-se então neste caso também o aumento desta propriedade tenha sido ocasionado pelo alívio de tensões durante o envelhecimento à temperatura de 80 °C, sendo que após a segunda corrida todas as amostras em todos os períodos de envelhecimento e condição de processamento apresentaram T_g similares, próximas ou superiores a 150 °C. A Tabela 6 compila a T_g observada na segunda corrida para os diferentes casos.

Tabela 6: Transição vítrea obtida na segunda corrida em cada condição.

Condição	Dias	T _g (°C)
CP	7	156
	14	157
	28	154
CC	7	155
	14	159
	28	156

5.3. Teor dos constituintes

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de perda de massa das amostras realizada em mufla. Observa-se que a variação máxima entre as médias é inferior a 3%, o que demonstra que mesmo com ângulos de enrolamento diferentes, mas utilizando um mesmo *pattern*, obteve-se um percentual de fibra similar. Utilizando-se as densidades teóricas de cada componente, calculou-se suas frações volumétricas, alcançando $V_f = 52,39\%$ e $V_m = 47,61\%$.

Tabela 7: Resultados das análises de queima em mufla.

Ângulo	Análise	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Percentual de resíduo após queima
[±75] ₃	1	1,1467	0,7863	68,6
	2	0,9654	0,6644	68,8
	3	0,9851	0,6711	68,1
	Média	-	-	68,7
	Desvio Padrão	-	-	0,4
[±65] ₃	1	0,9717	0,6907	71,1
	2	0,8997	0,6439	71,6
	3	1,4994	1,0579	70,6
	Média	-	-	71,1
	Desvio Padrão	-	-	0,5
[±55] ₃	1	1,4895	1,0286	69,1
	2	1,4682	1,0136	69,0
	3	1,1804	0,805	68,2
	Média	-	-	68,8
	Desvio Padrão	-	-	0,5

Sabe-se que o módulo de elasticidade e a resistência à tração são propriedades fundamentais para os materiais tanto compósitos como de outras classes. Para lâminas de compósitos, o volume de reforço e de matriz estão diretamente ligados a estas propriedades. Quanto maior o percentual de reforço, maior será a resistência e o módulo de elasticidade na direção principal. Entretanto, não se pode aumentar a quantidade de reforço a ponto que não se tenha matriz suficiente para minimizar o contato fibra-fibra. O percentual em volume de 52,39% de reforço de fibra de vidro em uma matriz polimérica proporciona propriedades mecânicas próximas do limite máximo que se pode alcançar com estes materiais. Por serem amostras simétricas mesmo com a variação do ângulo, observa-se que alcançou-se percentual de fibra/resina similar em todas elas.

5.4. Microscopia ótica

A Figura 37 mostra as imagens obtidas em microscópio ótico. Nas imagens, marcou-se com linhas azuis as diagonais medidas e usadas nos cálculos. Observa-se pontos escuros ocasionados por impurezas ou vazios localizados na interface entre a resina e a fibra de vidro. Observa-se também uma boa dispersão das fibras, sem regiões de concentração excessiva de resina em todas as amostras.

A Figura 38a mostra o histograma obtido a partir das medições das diagonais da imagem da amostra $[\pm 55]_3$. Observa-se um maior percentual de fibras em ângulos próximos de 55° . A média das medições ficou em $55,6^\circ$ (desvio padrão: $1,95^\circ$). A Figura 38b mostra o histograma obtido para a amostra $[\pm 65]_3$, onde se observa um maior percentual de fibras entre 63° e 67° , com uma média em $64,5^\circ$ (desvio padrão: $3,2^\circ$). No caso da amostra $[\pm 75]_3$ (Figura 38c), o maior percentual de fibras encontra-se a 73° , sendo a média das medições de $74,8^\circ$ (desvio padrão: $1,74^\circ$). Assim vê-se que o enrolamento dos filamentos ocorreu de acordo com os ângulos programados no equipamento e projetados para serem estudados.

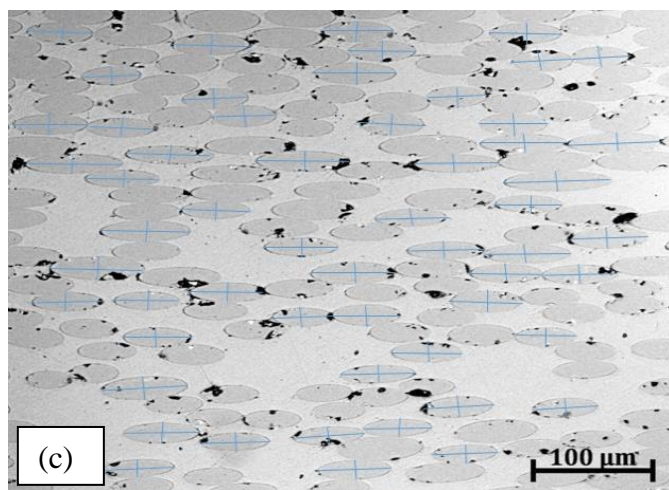
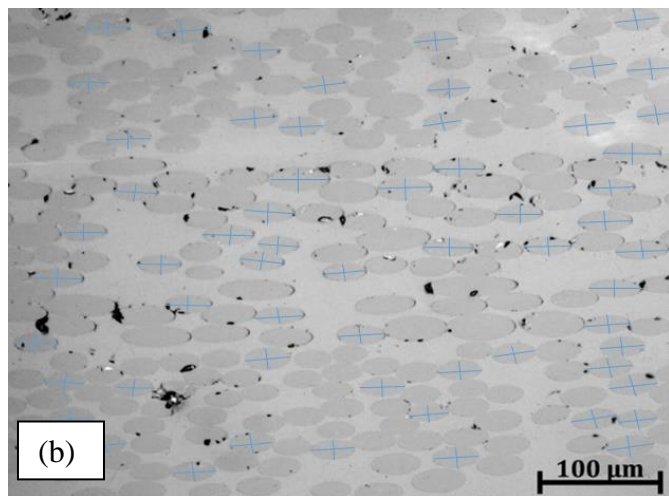
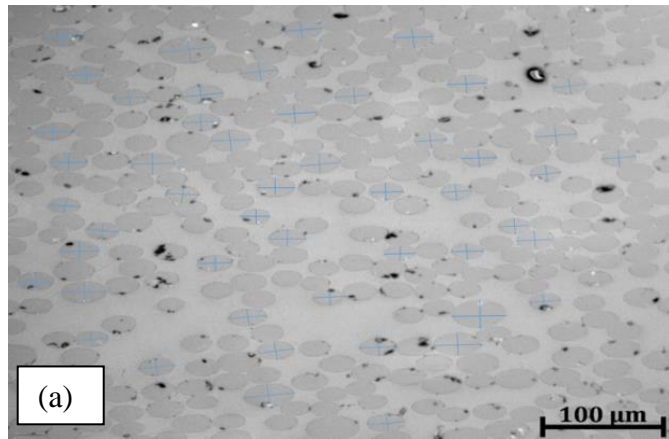


Figura 37: Imagens obtidas em microscópio ótico para: (a) $[\pm 55]_3$, (b) $[\pm 65]_3$ e (c) $[\pm 75]_3$.

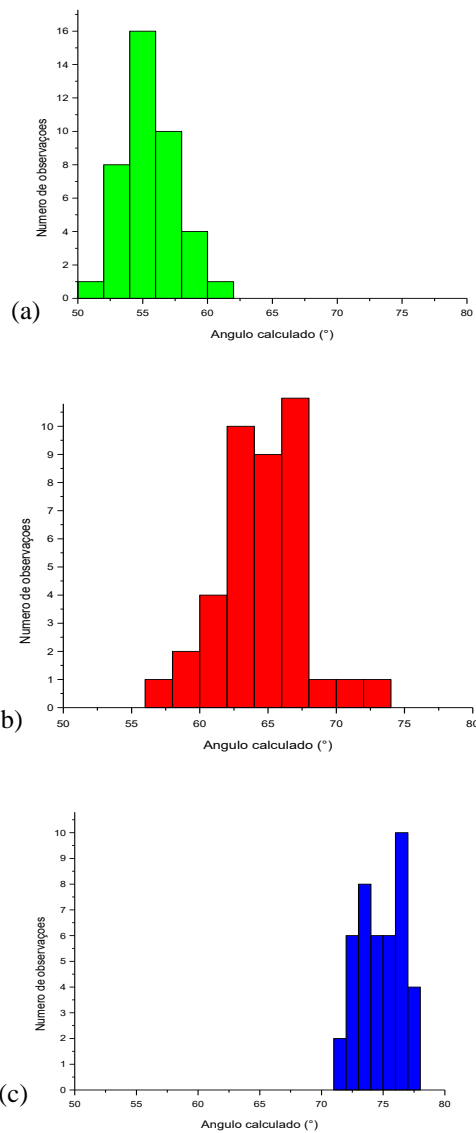


Figura 38: Histograma de orientação das fibras para a amostra: (a) $[\pm 55]_3$, (b) $[\pm 65]_3$ e (c) $[\pm 75]_3$.

5.5. Cálculos analíticos

Os resultados obtidos através do MechG para uma lâmina 1-D estão apresentados na Tabela 8. Com os dados da lâmina, montou-se cada um dos laminados que foram analisados através do software *Autodesk Heliux Composite 2016*.

Tabela 8: Resultados calculados para uma lâmina unidirecional do compósito.

Propriedade	Valor	Método de cálculo
Densidade [kg/m ³]	1,841E+03	Lei das misturas
E_1 [Pa]	4,680E+10	Lei das misturas
E_2 [Pa]	5,208E+09	Segundo Kaw
E_3 [Pa]	5,208E+09	Segundo Kaw
G_{12} [Pa]	2,220E+09	Lei das misturas
G_{13} [Pa]	2,220E+09	Lei das misturas
ν_{12}	0,287	Lei das misturas
ν_{13}	0,287	Lei das misturas
ν_{21}	0,032	Lei das misturas
σ^T_1 [Pa]	1,257E+09	Segundo Matthews e Rawlings
σ^T_2 [Pa]	4,586E+07	Segundo Chamis
σ^T_2 [Pa]	2,400E+07	Fator concentração de tensão, segundo Kies
σ^T_2 [Pa]	1,180E+07	Fator magnificação de deformação, segundo Kies
σ^T_2 [Pa]	2,244E+07	Segundo Nielsen
σ^C_1 [Pa]	2,220E+09	Falha por microbuckling, segundo Chamis
σ^C_1 [Pa]	9,470E+09	Falha por microbuckling, segundo Rosen
σ^C_1 [Pa]	2,310E+09	Falha por cisalhamento, segundo Rosen
ε^T_1 [%]	2,687E+00	Considerando regime linear elástico
ε^T_2 [%]	8,805E-01	Considerando σ^T_2 de Chamis
ε^T_2 [%]	4,309E-01	Considerando σ^T_2 de Nielsen
ε^C_1 [%]	4,744E+00	Considerando σ^C_1 de Chamis, microbuckling
ε^C_1 [%]	2,024E+01	Considerando σ^C_1 de Rosen, microbuckling
ε^C_1 [%]	4,937E+00	Considerando σ^C_1 de Rosen, cisalhamento

A matriz [ABD] para o compósito $[\pm 55]_3$ está descrita na Equação (26):

$$[ABD_{55}] = 10^{-4} \cdot \begin{bmatrix} 1,031 & 1,068 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1,068 & 2,495 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1,140 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,009 & 0,001 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,009 & 0,002 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,009 \end{bmatrix} \quad (26)$$

Observa-se que A_{16} e A_{26} são iguais a 0, o que indica que o laminado é balanceado. Também, os componentes da matriz [B] são 0, o que indica um baixo grau de assimetria e de tensões geradas pela expansão e contração térmica dos componentes em cada direção. Pode-se esperar também que durante os ensaios mecânicos, a deformação se dará primariamente na direção da força aplicada, com pouca resultante de curvaturas ou torções.

A matriz $[ABD]$ para o compósito $[\pm 65]_3$ está descrita na Equação (27) e para o compósito $[\pm 75]_3$ na Equação (28). Estes laminados também são balanceados (A_{16} e A_{26} são iguais a 0), e a matriz de acoplamento apresentou todos os valores iguais a 0, portanto com menor propensão a se observar tensão residual causada pelas diferenças de propriedades em cada direção das lâminas individuais, o que poderia gerar, inclusive, empenamento do compósito durante o processo de reticulação.

$$[ABD_{65}] = 10^{-4} \cdot \begin{bmatrix} 0,693 & 0,761 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0,761 & 3,446 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,834 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,060 & 0,066 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,066 & 0,299 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,072 \end{bmatrix} \quad (27)$$

$$[ABD_{75}] = 10^{-4} \cdot \begin{bmatrix} 0,564 & 0,413 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0,413 & 4,272 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,485 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,049 & 0,036 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,036 & 0,303 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,042 \end{bmatrix} \quad (28)$$

A Tabela 9 compila as propriedades resultantes dos três laminados estudados. Observa-se, como esperado, uma variação em praticamente todas as propriedades do compósito devido à variação do ângulo de enrolamento. Dentre as com maior importância estão o módulo de elasticidade. Os compósitos tubulares com fibras com orientação entre 55° e 75° possuem a função de reforçar a direção y (maior esforço quando da aplicação de pressão interna – direção radial). Por este motivo, observa-se que esta é a direção que mais apresentou variação, chegando a um acréscimo de quase 300% em relação ao ângulo de 55° , onde obteve-se o menor valor dos três. As propriedades na direção axial dos tubos apresentaram comportamento inverso, diminuindo com o aumento do ângulo, porém em menor magnitude pois na direção transversal da fibra há menor resistência. Também como esperado, observou-se variação do módulo de cisalhamento com a variação do ângulo de reforço na direção xy.

Tabela 9: Propriedades calculadas para o compósito.

Propriedade	Laminado	Laminado	Laminado
	$[\pm 55]_3$	$[\pm 65]_3$	$[\pm 75]_3$
E_x (MPa)	5624	5149	5140
E_y (MPa)	13615	25586	38925
G_{xy} (MPa)	11257	8226	4778
ν_{xy}	0,43	0,22	0,10
ν_{xz}	0,03	0,03	0,03
ν_{yz}	0,08	0,16	0,24
ρ (g/cm ³)	1,84	1,84	1,84
Espessura (mm)	1,02	1,02	1,02

5.6. Ensaios de resistência à tração circunferencial (ASTM D2290)

A Tabela 10 mostra as médias dos resultados de resistência à tração circunferencial (resistência *split disk*) para todas as condições analisadas. Para melhor visualização dos resultados, plotou-se o gráfico apresentado na Figura 39.

Vê-se que, com exceção da amostra $[\pm 75]_3$, as demais apresentaram uma resistência à tração maior na condição CP, podendo-se relacionar o aumento às tensões internas da resina devido à grande rapidez da reticulação. A diferença para a amostra $[\pm 75]_3$ deve-se ao fato de que, neste ângulo, a resposta das tensões induzidas na resina tem menor efeito devido ao maior alinhamento das fibras na direção da aplicação do esforço de tração radial. Observou-se também que, para os ângulos de $[\pm 55]_3$ e $[\pm 65]_3$, as amostras envelhecidas por 7 dias tiveram uma resistência maior que aquelas sem envelhecimento. Isto deve estar relacionado à formação de reticulações secundárias descritas por Powers *et al.*[73].

Tabela 10: Médias dos resultados de resistência em tração em disco das diferentes amostras.

Ângulo / condição	Resistência à tração circunferencial (MPa)			
	0 dias	7 dias	14 dias	28 dias
$[\pm 55]_3$ CP	710 ± 12	743 ± 9	647 ± 46	523 ± 34
$[\pm 55]_3$ CC	698 ± 5	756 ± 36	600 ± 86	507 ± 15
$[\pm 65]_3$ CP	864 ± 30	764 ± 58	636 ± 35	570 ± 44
$[\pm 65]_3$ CC	814 ± 22	858 ± 31	604 ± 55	590 ± 46
$[\pm 75]_3$ CP	937 ± 62	937 ± 26	857 ± 53	652 ± 20
$[\pm 75]_3$ CC	976 ± 56	995 ± 33	908 ± 45	733 ± 64

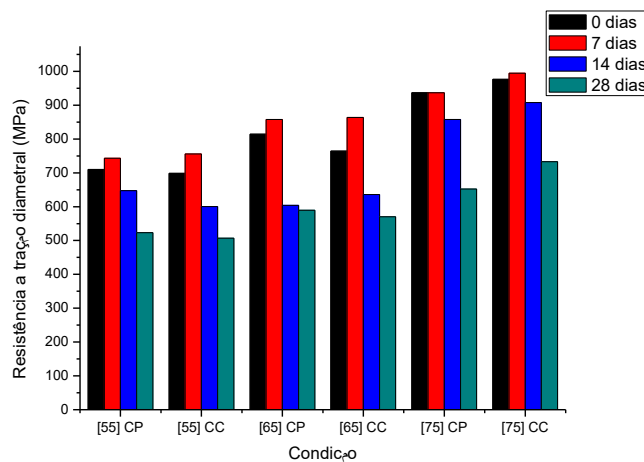


Figura 39: Resistência à tração circunferencial.

Pandiyan *et al.* [74] também descreveu um aumento na resistência do epóxi devido à sua ligação com a água. Após 14 dias, o efeito de plastificação passa a ser dominante, reduzindo as propriedades em tração do compósito [74]. A significância estatística destes efeitos está compilada na Tabela 11. Através do teste de *t-student* para médias em par, concluiu-se com 95% de certeza que há diferença na resistência à tração do compósito após 7 dias em água salgada, exceto para as amostras $[\pm 75]_3$ que não mostraram variação neste período, explicado pela menor influência da resina nessa propriedade. Isto corrobora o descrito na literatura sobre o aumento da resistência à tração pela absorção de água. Também se constatou diferença significativa nas amostras comparando o dado original com os tempos de exposição de 14 e 28 dias.

Tabela 11: Análises de significância em todas as amostras ensaiadas (resistência à tração circunferencial).

Hipótese	$[\pm 55]_3$ CC 0 \neq $[\pm 55]_3$ CC 7	$[\pm 55]_3$ CC 0 \neq $[\pm 55]_3$ CC 14	$[\pm 55]_3$ CC 0 \neq $[\pm 55]_3$ CC 28
Significância	0,012	0,030	<0,000
Hipótese	$[\pm 55]_3$ CP 0 \neq $[\pm 55]_3$ CP 7	$[\pm 55]_3$ CP 0 \neq $[\pm 55]_3$ CP 14	$[\pm 55]_3$ CP 0 \neq $[\pm 55]_3$ CP 28
Significância	<0,000	0,011	<0,000
Hipótese	$[\pm 65]_3$ CC 0 \neq $[\pm 65]_3$ CC 7	$[\pm 65]_3$ CC 0 \neq $[\pm 65]_3$ CC 14	$[\pm 65]_3$ CC 0 \neq $[\pm 65]_3$ CC 28
Significância	0,046	0,002	0,002
Hipótese	$[\pm 65]_3$ CP 0 \neq $[\pm 65]_3$ CP 7	$[\pm 65]_3$ CP 0 \neq $[\pm 65]_3$ CP 14	$[\pm 65]_3$ CP 0 \neq $[\pm 65]_3$ CP 28
Significância	0,005	0,014	<0,000
Hipótese	$[\pm 75]_3$ CC 0 \neq $[\pm 75]_3$ CC 7	$[\pm 75]_3$ CC 0 \neq $[\pm 75]_3$ CC 14	$[\pm 75]_3$ CC 0 \neq $[\pm 75]_3$ CC 28
Significância	0,190*	0,049	<0,000
Hipótese	$[\pm 75]_3$ CP 0 \neq $[\pm 75]_3$ CP 7	$[\pm 75]_3$ CP 0 \neq $[\pm 75]_3$ CP 14	$[\pm 75]_3$ CP 0 \neq $[\pm 75]_3$ CP 28
Significância	0,478*	0,040	<0,000

* Hipótese rejeitada

A Tabela 12 mostra os resultados obtidos para rigidez. Para melhor visualização dos resultados, plotou-se o gráfico apresentado na Figura 40. Verifica-se que, como para a resistência à tração circunferencial, as amostras CP apresentaram rigidez maior que as amostras CC não envelhecidas, condição que se inverteu após 7 dias de exposição em água marinha a 80 °C. Apesar da inversão, tanto CC quanto CP mostraram um aumento da rigidez após 7 dias e redução nos períodos subsequentes.

Tabela 12: Média dos resultados de rigidez obtido em ensaio de tração em disco.

Ângulo / condição	Resultados de rigidez (MPa)			
	0 dias	7 dias	14 dias	28 dias
$[\pm 55]_3$ CP	6103 ± 244	7588 ± 353	5689 ± 532	5299 ± 405
$[\pm 55]_3$ CC	5386 ± 647	8393 ± 766	7289 ± 526	5941 ± 513
$[\pm 65]_3$ CP	8161 ± 656	9911 ± 852	9106 ± 775	8191 ± 790
$[\pm 65]_3$ CC	6789 ± 625	11144 ± 658	9768 ± 833	6211 ± 530
$[\pm 75]_3$ CP	9834 ± 743	13335 ± 996	11760 ± 1154	9747 ± 941
$[\pm 75]_3$ CC	8624 ± 817	14353 ± 1636	14815 ± 1424	8405 ± 542

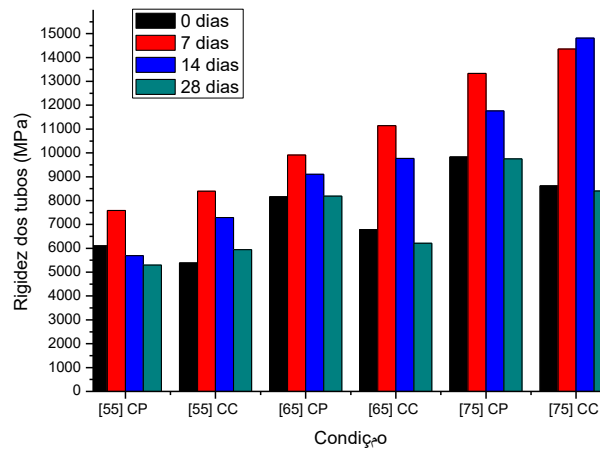


Figura 40: Rigidez obtida nos ensaios de tração circunferencial.

Miller *et al.* [88] observou em estudos realizados com amostras de epóxi que após ensaios cíclicos em meio aquoso as amostras apresentavam razoável redução na rigidez. No mesmo estudo, observou que após um período chamado de rejuvenescimento, no qual as amostras foram mantidas a altas temperaturas, a amostra retornou ao seu estado natural. Comportamento similar também é citado por Merdas *et al.*[89].

A Tabela 13 compila os resultados das análises estatísticas para todas as condições. Observa-se na tabela que apenas as amostras “[±65]₃ CP0” e “[±65]₃ CP28” e “[±75]₃CP0 e “[±75]₃ CP28” não puderam ser diferenciadas estatisticamente. Isto ocorreu porque o aumento da rigidez nos primeiros dias foi balanceado pela queda posterior até o tempo de 28 dias, retornando a valores similares aos iniciais.

Tabela 13: Análises de significância em todas as amostras ensaiadas (rigidez).

Hipótese	$[\pm 55]_3$ CC 0 \neq $[\pm 55]_3$ CC 7	$[\pm 55]_3$ CC 0 \neq $[\pm 55]_3$ CC 14	$[\pm 55]_3$ CC 0 \neq $[\pm 55]_3$ CC 28
Significância	0,004	<0,000	0,102
Hipótese	$[\pm 55]_3$ CP 0 \neq $[\pm 55]_3$ CP 7	$[\pm 55]_3$ CP 0 \neq $[\pm 55]_3$ CP 14	$[\pm 55]_3$ CP 0 \neq $[\pm 55]_3$ CP 28
Significância	<0,000	0,120	0,017
Hipótese	$[\pm 65]_3$ CC 0 \neq $[\pm 65]_3$ CC 7	$[\pm 65]_3$ CC 0 \neq $[\pm 65]_3$ CC 14	$[\pm 65]_3$ CC 0 \neq $[\pm 65]_3$ CC 28
Significância	<0,000	0,001	0,134
Hipótese	$[\pm 65]_3$ CP 0 \neq $[\pm 65]_3$ CP 7	$[\pm 65]_3$ CP 0 \neq $[\pm 65]_3$ CP 14	$[\pm 65]_3$ CP 0 \neq $[\pm 65]_3$ CP 28
Significância	0,005	0,029	0,456*
Hipótese	$[\pm 75]_3$ CC 0 \neq $[\pm 75]_3$ CC 7	$[\pm 75]_3$ CC 0 \neq $[\pm 75]_3$ CC 14	$[\pm 75]_3$ CC 0 \neq $[\pm 75]_3$ CC 28
Significância	<0,000	<0,000	0,260
Hipótese	$[\pm 75]_3$ CP 0 \neq $[\pm 75]_3$ CP 7	$[\pm 75]_3$ CP 0 \neq $[\pm 75]_3$ CP 14	$[\pm 75]_3$ CP 0 \neq $[\pm 75]_3$ CP 28
Significância	0,002	0,021	0,444*

* Hipótese rejeitada

5.7. Ensaios de compressão diametral (ASTM D2412)

A Tabela 14 mostra os resultados médios obtidos nos ensaios de compressão diametral. Os gráficos obtidos nos ensaios estão apresentados no anexo A. Para melhor visualização da variação da propriedade com o envelhecimento plotou-se o gráfico apresentado na Figura 41. Observa-se que naturalmente as amostras com ângulo de enrolamento maior tiveram uma rigidez maior, ou seja, maior módulo de elasticidade na direção da aplicação da força.

A variação do fator de rigidez não mostrou qualquer tendência causada pelo envelhecimento. Isto pode ter ocorrido pois a propagação dos defeitos, em especial na fibra de vidro, ocorre de maneira mais significativa quando esta é submetida à tração do que sob compressão. As análises estatísticas mostraram significância somente entre as amostras “[± 65]₃ CC 0 e [± 65]₃ CC 7” e “[± 55]₃ CC 0 e [± 55]₃ CC 14”, o que não pode-se relacionar com os parâmetros de reticulação e plastificação pois não observa-se tendência em outros ângulos ou tempos de envelhecimento.

Tabela 14: Média dos resultados dos ensaios de compressão diametral.

Ângulo / condição	Ensaio de compressão diametral			
	0 dias	7 dias	14 dias	28 dias
[±55] ₃ CP	376 ± 9	384 ± 14	395 ± 15	395 ± 18
[±55] ₃ CC	388 ± 8	380 ± 7	386 ± 7	382 ± 13
[±65] ₃ CP	442 ± 7	449 ± 8	449 ± 6	452 ± 11
[±65] ₃ CC	422 ± 6	441 ± 11	435 ± 14	445 ± 19
[±75] ₃ CP	537 ± 10	529 ± 7	529 ± 5	524 ± 8
[±75] ₃ CC	518 ± 15	523 ± 16	526 ± 6	532 ± 15

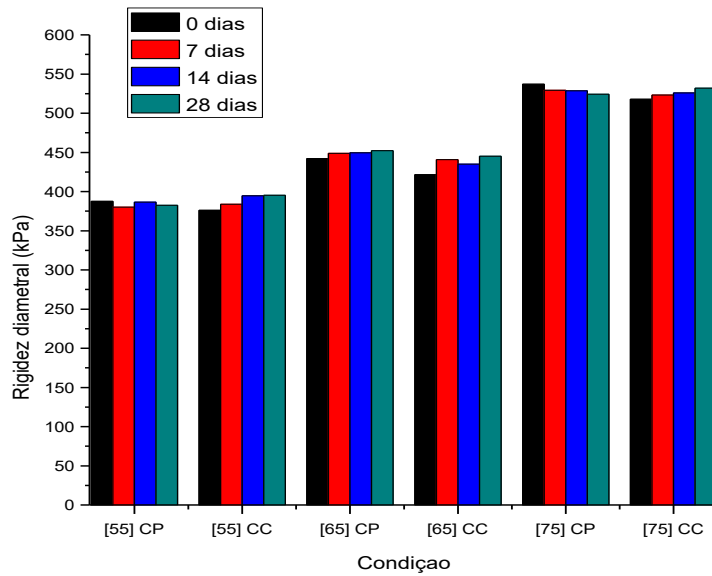


Figura 41: Rigidez em compressão diametral.

Hipótese	[±55] ₃ CC 0 ≠ [±55] ₃ CC 7	[±55] ₃ CC 0 ≠ [±55] ₃ CC 14	[±55] ₃ CC 0 ≠ [±55] ₃ CC 28
Significância	0,13 *	0,02	0,51 *
Hipótese	[±55] ₃ CP 0 ≠ [±55] ₃ CP 7	[±55] ₃ CP 0 ≠ [±55] ₃ CP 14	[±55] ₃ CP 0 ≠ [±55] ₃ CP 28
Significância	0,25 *	0,45 *	0,33 *
Hipótese	[±65] ₃ CC 0 ≠ [±65] ₃ CC 7	[±65] ₃ CC 0 ≠ [±65] ₃ CC 14	[±65] ₃ CC 0 ≠ [±65] ₃ CC 28
Significância	0,02	0,05 *	0,05 *
Hipótese	[±65] ₃ CP 0 ≠ [±65] ₃ CP 7	[±65] ₃ CP 0 ≠ [±65] ₃ CP 14	[±65] ₃ CP 0 ≠ [±65] ₃ CP 28
Significância	0,10 *	0,07 *	0,05 *
Hipótese	[±75] ₃ CC 0 ≠ [±75] ₃ CC 7	[±75] ₃ CC 0 ≠ [±75] ₃ CC 14	[±75] ₃ CC 0 ≠ [±75] ₃ CC 28
Significância	0,24 *	0,13 *	0,14 *
Hipótese	[±75] ₃ CP 0 ≠ [±75] ₃ CP 7	[±75] ₃ CP 0 ≠ [±75] ₃ CP 14	[±75] ₃ CP 0 ≠ [±75] ₃ CP 28
Significância	0,38 *	0,41 *	0,26 *

* Hipótese rejeitada

6. CONCLUSÕES

Conclui-se a partir deste estudo que uma alta taxa de aquecimento seguido pelo rápido resfriamento na cura de tubos produzidos por enrolamento filamental (*filament winding*) com resina epóxi DGEBA/MDA pode resultar em tensão residual a ponto de gerar maior rigidez e maior resistência à tração radial em tubos com pré-cura para alívio de tensões e pós cura acima da T_g conforme recomendado para este sistema resina/endurecedor. Em contrapartida, devido à elevada taxa de aquecimento e resfriamento, a T_g observada nestes casos é menor do que no material que passou pelo procedimento de relaxação completo seguido por reticulação.

Com o cálculo das matrizes [ABD], obteve-se os valores de propriedades mecânica que mostraram comportamento conforme esperado para os compósitos, variando as propriedades de acordo com o alinhamento do ângulo em cada uma das direções. Também observou-se que em nenhuma configuração existiu tensões ou empenamentos causados pela construção do laminado. As massas obtidas em análise termogravimétrica mostraram percentual de FV semelhante nas amostras com os diversos ângulos, assim este fator não influenciou nas variações de propriedades mecânicas.

As análises em microscópio ótico mostraram uma boa dispersão das fibras dentro da matriz e também mostraram que o alinhamento das fibras nas amostras estava de acordo com o programado, facilitando assim o estudo das variações nas propriedades mecânicas. Entretanto, verificou-se a presença de vazios típicos de enrolamento filamental do tipo úmido (*wet*).

As análises de DSC revelaram a existência de um pico endotérmico na primeira análise de todas as amostras que foram expostas ao envelhecimento em água marinha a 80 °C. Este pico é explicado pela formação de ligações secundárias fortes do tipo ligações de hidrogênio entre a molécula do polímero e as moléculas da água absorvidas, efeito chamado de reticulação secundária. A temperatura onde ocorreu o pico foi acima da temperatura de ebulição da água, mas isto explica-se pela taxa de aquecimento da análise e a dificuldade das moléculas saírem de dentro das redes tridimensionais do polímero a temperaturas menores que a T_g . Já na segunda corrida de todas as amostras observou-se apenas o desvio da linha base característico da transição vítrea. Em todas as amostras CC e CP, a T_g mostrou-se em valores equivalentes e maiores até mesmo do que a própria resina curada em DSC. O acréscimo mostra que o longo período de relaxamento de tensões ajuda no aumento da temperatura de transição vítrea e a estabilidade de todas elas mesmo após envelhecimento mostra que toda a reação ocorrida durante o envelhecimento da resina foi reversível. Este efeito, reforça o fato de que o pico

endotérmico trata-se de evaporação (processo reversível tanto da água livre quanto da água em ligação de hidrogênio com o epóxi).

A partir das análises mecânicas conclui-se que após 7 dias de exposição em água salgada, tanto a resistência à tração circunferencial quanto a rigidez apresentaram elevação em relação ao compósito original, o que mais uma vez reforça a ocorrência de reticulações secundárias causada pela água. Após este período, o aumento do teor de água gerou plastificação das cadeias poliméricas, fazendo com que as propriedades diminuíssem. A análise de compressão diametral não demonstrou tendência conclusiva com relação ao efeito do envelhecimento sobre a rigidez do tubo. Não foi possível observar nenhuma variação após 28 dias de envelhecimento devido às ligações secundárias no fator de rigidez dos tubos. Isto pode ter ocorrido devido à parametrização da norma de ensaio, que analisa apenas um ponto fixo com deformação referente a 30% do diâmetro e não um ponto onde, de fato, pode ocorrer a fratura completa do tubo.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Refazer os ensaios realizando a secagem do compósito a alta temperatura antes das análises;
- Realizar ensaios em períodos mais curtos que 7 dias ou com mais de 28 dias até observar a estabilização da absorção de água para acompanhar a evolução das propriedades durante este período;
- Realizar análises de DMA para verificar a evolução das propriedades com a temperatura e avaliar as T_g 's medidas.
- Avaliar o avanço do teor de água das amostras no período de 28 dias ou ainda maior.

8. REFERÊNCIAS

1. WOODHEAD, L. H. **Handbook of Polymer Composites for Engineers**. Cambridge: Publishing Limited, 1994.
2. MAXWELL, A. S.; BROUGHTON, W. R. G.; DEAN, G. D. **Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials**. Teddington. 2005. (ISSN 1744-0270).
3. KAYNAC, C. et al. **Use of split disk tests for the process parameters of filament wound epoxy composite tubes**. Polymer Testing Journal, 2005.
4. LUPATECH FIBER LINERS. **LINERS TECHNICAL DATASHEET**, 2012.
5. LEISTNERA, C. et al. **Shrinkage behavior of Araldite epoxy resin using Archimedes principle**. Clausthal-Zellerfeld - Germany, v. 67, n. Polymer Testing 67 (2018) 409–416, 2018.
6. JIN, F. L.; MA, C. J.; S.J., P. **Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes**. Materials Science and Engineering: A, 528, n. 29–30 - p 8517-8522, 2011.
7. MOREIRA, W. **Compósitos 5 - Alto desempenho** - Capítulo 1. [S.l.]: ALMACO, 2013.
8. YIA, C. et al. **Curing kinetics and mechanical properties of epoxy based coatings**. Abu Dhabi- United Arab Emirates, n. 124, 2018. ISSN 165–174.
9. SHIRAVANDAB, F.; M.HUTCHINSONB, J.; CALVENTUSB, Y. **A novel comparative study of different layered silicate clay types on exfoliation process and final nanostructure of trifunctional epoxy nanocomposites**. Polymer Testing, 56, n. P 148-155, 2016.

10. MASOUMIA, S.; ARAB, B.; H., V. **A study of thermo-mechanical properties of the cross-linked epoxy: An atomistic simulation.** *Polymer*, 70, n. p.p. 351 - 360, 2015.
11. CHUNYU LI, A. S. **Evolution of network topology of bifunctional epoxy thermosets during cure and its relationship to thermo-mechanical properties: A molecular dynamics study.** *Polymer*, 75, n. p.p. 151-160, 2015.
12. PHAM, H. Q.; J., M. M. **Epoxy Resins.** New York: Encyclopedia Polymer Science & Technology, John Wiley & Sons, 2004.
13. ARAB, B.; SHOKUHFAR, A.; EBRAHIMI, S. N. **Glass Transition Temperature of Cross-Linked Epoxy Polymers: a Molecular Dynamics Study.** PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE NANOMATERIALS: APPLICATIONS AND PROPERTIES, v. 1, n. 1, 2012.
14. LIU, F.; GUO, K.; YUAN, J. **Preparation of the modified epoxy resins with flexible diglycidyl ether of diethylene glycol.** *High Performance Polymers*, v. 26, p. 326-334, 2013.
15. PARASHAR, V. **Synthesis and Characterization of DGEBA Epoxy and Novolac Epoxy Synthesis and Characterization of DGEBA Epoxy and Novolac Epoxy.** [S.l.]. 2015.
16. LIU, W.; WANG, Z. **Silicon-Containing Cycloaliphatic Epoxy Resins with Systematically Varied Functionalities: Synthesis and Structure/Property Relationships.** *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2012, n. 9, 2011.
17. CHEN, Z.; ZHAO, L.; WANG, Z. **Synthesis of phosphite-type trifunctional cycloaliphatic epoxide and the decrosslinking behavior of its cured network.** *Polymer*, v. 54, n. 19, p. 5182-5187, 2013.
18. SIGMA ALDRICH. **Trimethylolpropane triglycidyl ether Datasheet**, Saint Louis - USA.

19. PARK, S. J.; JIN, F.; LEE, J. R. **Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy.** *Materials Science and Engineering A*, v. 374, p. 109-114, 2004.
20. XING, A.; BAO, F.; FU, J. E. A. **Tertiary-amine-free, non-planar, fluorine-containing tetrafunctional epoxy and its application as high performance matrix.** *Polymer Testing*, v. 71, p. 38-48, 2018.
21. YANAB, H. et al. **Chemical degradation of TGDDM/DDS epoxy resin in supercritical 1-propanol: Promotion effect of hydrogenation on thermolysis.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 12, p. 2571-2582, 2013.
22. GUO, B. et al. **Hygrothermal stability of dicyanate-novolac epoxy resin blends.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 79, n. 3, p. 521-528, 2003.
23. JIN, F. L.; PARK, S. J.; LEE, J. R. **Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil.** *Macromolecular Rapid Communications*, v. 25, n. 6, p. 724-727, 2004.
24. JIN, F.-L.; PARK, S. J. **Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidized vegetable oils.** *Polymer International*, v. 57, n. 4, p. 577-583, 2008.
25. A., H. G. **The potential impact of DGEBA/amine reaction kinetics on interphase formation in glass fiber composites.** *Composites Science and Technology*, v. 168, p. 437-447, 2018.
26. MA, Y.; KIM, D.; NUTT, S. R. **Chemical treatment for dissolution of amine-cured epoxies at atmospheric pressure.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 146, p. 240-249, 2017.
27. LUPATECH FIBER LINERS. **Product databook.** [S.l.]. 2012.
28. ARIMITSUA, K. et al. **Imidazole derivatives as latent curing agents for epoxy thermosetting resins.** *Materials Letters*, v. 161, p. 408-410, 2015.

29. WAZARKAR, K.; KATHALEWAR, M.; SABNIS, A. **Anticorrosive and insulating properties of cardanol based anhydride curing agent for epoxy coatings.** *Reactive and Functional Polymers*, v. 122, p. 145-157, 2018.
30. POTLURIA, R.; SUPRIYAB, K.; VITTAL, G. **Effect of boron carbide particles inclusion on the mechanical behaviour of S2-Glass fiber based polyester composites.** *Materials Today: Proceedings* 5, p. 20257–20267, 2018.
31. GARDINER, G. **The making of glass fiber.** Composite World, 2009.
32. LI, H.; RICHARDS, C.; WATSON, J. **High-Performance Glass Fiber Development for Composite Applications.** *International Journal of Applied Glass Science*, v. 5, p. 65-81, 2014.
33. BAGHERPOUR, S. **Fibre Reinforced Polyester Composites.** [S.l.]: INTECH, 2012.
34. KUMAR, M.; K., R. R.; GOVINDARAJU, H. K. **Development of E-Glass Woven Fabric / Polyester Resin Polymer Matrix Composite and Study of Mechanical Properties.** ICMMM - International Conference on Materials Manufacturing and Modelling. Atlanta, USA: [s.n.]. 2017.
35. WALLENBERGER, F. T.; WATSON, J. C.; LI, H.; PPG INDUSTRIES, INC. Composites. **ASM HANDBOOK - VOL 21.** [S.l.]: ASM INTERNATIONAL, 2001.
36. SATHISHKUMAR, T. P.; SATHEESHKUMAR, S.; NAVEEN, J. **Glass fiber-reinforced polymercomposites – a review.** *Journal of reinforced plastics and composites*. v. 33, n. 13, p. 1258-1275, 2014.
37. LEVY, F. N.; C., P. L. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia.** [S.l.]: Edgard Blücher, 2006. ISBN ISBN 8521203977.
38. MALLICK, P. K. **Composites engineering handbook.** Dearborne - Michigan: Marcel Dekker, Inc, 1997. ISBN ISBN 0-8247-9304-8.

39. LUBIN, G. **Handbook of composites**. New York: Van Nostrand Reinhold company, 1982. ISBN ISBN 978-1-4615-7141-4.
40. MITTAL, G. et al. **Reinforcements in multi-scale polymer composites: Processing, properties, and applications**. Composites Part B: Engineering, v. 138, p. 122-139, 2018.
41. BENZARTI, K.; CANGEMI, L.; DAL MASO, F. **Transverse properties of unidirectional glass/epoxy composites: influence of fibre surface treatments**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 32, n. 2, p. 197-206, 2001.
42. BUEHLER, F. U.; C., S. J. **Effect of reinforcement and solvent content on moisture absorption in epoxy composite materials**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 31, n. 7, p. 741-748, 2000.
43. HERAKOVICH, C. T. **Mechanics of composites: A historical review**. Mechanics Research Communications, 41, n. p.p. 1-20, 2012.
44. CALLISTER, W. D.; G., R. D. **Materials Science and Engineering - An introduction**. EUA: Wiley, 2010 - Eight Edition. ISBN ISBN 978-0-470-41997-7.
45. ALHASHMY, H. A. **Fabrication of Aluminium Matrix Composites (AMCs) by Squeeze Casting Technique Using Carbon Fiber as Reinforcement**. Ottawa, Canada. 2012.
46. HOSSEINI, D. S. M. K. Presentation: COMPOSITE MATERIALS.
47. AMITECH, O. C. E. **Compósitos 2 - Tecnologia de processos - Capítulo 8**. [S.l.]: ALMACO, 2008.
48. PLUEDDMANN, E. P. **Silane coupling agents**. Midland: Springer Science, 1991.
49. VARGAS ROJASA, E. et al. **Unified approach of filament winding applied to complex shape mandrels**. Composite Structures, 116, n. Pages 805–813, 2014.

50. AKOVALI, G. **Handbook of composite Fabrication**. UK: Rapra Technology LTD, 2001. ISBN ISBN 1-85957-263-4.
51. CARBON Profiles. Disponivel em: <<https://www.carbonprofiles.dk/composites/filament-winding.aspx>>. Acesso em: 24 nov. 2018.
52. ARIKAN, H. **Failure analysis of ($\pm 55^\circ$)₃ filament wound composite pipes with an inclined surface crack under static internal pressure**. Composite Structures, v. 92, p. 182-187, 2010.
53. ROUSSEAU, J.; PERREUX, D.; N., V. **The influence of winding patterns on the damage behaviour of filament-wound pipes**. Composite Science and Technology, 59, n. p.p. 1439-1449, 1999.
54. UDDIN, M. S.; MOROZOV, E. V.; K., S. **The effect of filament winding mosaic pattern on the stress state of filament wound composite flywheel disk**. Composite Structures, 107, n. p.p. 260-275, 2014.
55. KIM, H. G. et al. **Development status of accident tolerant fuel for lwr in Korea**. Nuclear Engineering and Technology 48, 2015.
56. PISTER, K. S.; B., D. S. **Elastic bending of layered plates**. Journal of the Engineering Mechanics Division, n. p.p. 1-10, 1959.
57. REISSNER, E.; STAVSKY, Y. **Bending and stretching of certain types of heterogeneous aelotropic elastic plates**. Journal of Applied Mechanics, n. p.p. 402-408, 1961.
58. DONG, S. B.; PISTE, K. S.; L., T. R. **On the theory of laminated anisotropic shells and plates**. Journal of Aerospace Science, n. p.p. 969-975, 1962.

59. KASTENMEIER, A.; SCHMID, V.; EHRLICH, I. **Specimen Preparation and Material Characterization of Filament Wound Composite Tubes.** Athens Journal of Technology and Engineering, v. X, n. Y.
60. KUEH, A. B. H.; S., P. **ABD Matrix of Single-Ply Triaxial Weave Fabric Composites,** Honolulu, Hawaii, v. 48th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, Structures, Structural Dynamics, and Materials and Co-located Conferences, 2007.
61. DERRIEN, K.; GILORMINI, P. **The effect of moisture-induced swelling on the absorption capacity of transversely isotropic elastic polymer–matrix composites.** International Journal of Solids and Structures, v. 46, p. 1547-1553, 2009.
62. BROUGHTON, G. D.; SIMS, W. R. **Comprehensive Composite Materials.** Zweben: Elsevier, v. 2, 2000. ISBN Capítulo 5.
63. KAJORNCHAPPUNNGAM, S.; GUPTA, R. K.; S., G. R. H. V. **Effect of Aging Environment on Degradation of Glass-Reinforced Epoxy.** Journal of composites for construction, 6, n. p.p. 61-69, 2002.
64. TRUJILLO, E. J.; GONZÁLES, C. R.; GONZÁLEZ, J. A. R. **Seawater ageing effect on the mechanical properties of composites with different fiber and matrix types.** Journal of composite materials, p. 1-13, 2018.
65. HAMID, A. I.; BECKRY, M.; ABDEL-MAGI, M. **Effect of Seawater and Warm Environment on Glass/Epoxy and Glass/Polyurethane Composites.** Applied Composite Materials, v. 17, n. 5, p. 557-573, 2010.
66. ZHOU, J.; LUCAS, P. J. **The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites.** Composites Science and Technology, 1985.

67. HAWAA, A. et al. **Burst strength and impact behaviour of hydrothermally aged glass fibre/epoxy composite pipes**. *Material & Design*, 89, n. p.p. 455-464, 2016.
68. ZHOU, J.; J., L. **Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy**. *Polymer*, 40, n. p.p. 5505-5512, 1999.
69. JACQUEMIN, F.; S., F. **WATER-MECHANICAL PROPERTY COUPLING. Durability of Composites in a Marine Environment 2**. Nantes - France: [s.n.], 2018.
70. SAR, B. E. et al. **Coupling moisture diffusion and internal mechanical states in polymers e A thermodynamical approach**. *European Journal of Mechanics A/Solids* , n. 36, p. 38-43, 2012.
71. PLESSIX, B. P. et al. **Characterization and modeling of the polymerization-dependent moisture absorption behavior of an epoxy-carbon fiber-reinforced composite material**. *Journal of Composite Materials*, p. 1-11, 2015.
72. CARFAGNA, C.; A., A. **Physical Degradation by water Clustering in Epoxy Resins**, Naples, Italy, v. Vol. 28, 1983. ISSN p.p. 2881-2885.
73. POWERS, D. A. **Interaction of Water with Epoxy**. New Mexico. 2009.
74. PANDIYAN, S. et al. **A molecular dynamics study of water transport inside an epoxy polymer matrix**. *Computational Materials Science*, v. 106, p. 29-37, 2015.
75. GCOMP - UFRGS. **MECH-GCOMP**. Disponível em: <<https://gcomp-srv01.nuvem.ufrgs.br/pt-br/>>. Acesso em: dez. 2018.
76. CORNING, O. **FIBERGLASS SE1200 T30 1100 TEX TECHNICAL DATASHEET**.
77. 900GPA - Composite material database. Disponível em: <<https://www.900gpa.com/en/search?p=fiber&v=list&q=%22SE2350%22&u=metric&page=1>>. Acesso em: dez. 2018.

78. RESOLUTION PERFORMANCE PRODUCTS. **Composite Resin Selector Guide**. HOUSTON, TX, EUA.
79. MCBRIDE, A. **Mechanical Behavior of Hybrid Glass/Steel Reinforced Epoxy Composites**. Dissertation, University of Connecticut - Storrs, 2016.
80. SHOKRIEH, M. M.; OMIDI, M. J. **Tension behavior of unidirectional glass/epoxy composites under different strain rates**. *Composite Structures*, n. 88, p. 595–601, 2009.
81. OCHI, M.; YAMASHITA, K.; SHIMBO, M. **The mechanism for occurrence of internal stress during curing epoxide resins**. *Journal of Applied Polymer Science*, n. pp 3012, 1991.
82. LANGE, J. et al. **Residual stress build-up in thermoset films cured above their ultimate glass temperature**. *Polymer*, n. pp 809, 1997.
83. DAS, R. et al. **Apresentação Sampe. SAMPE 2012 Conference and Exhibition**, n. Baltimore – EUA, 2012.
84. BARTON, M. et al. **Studies of cure schedule and final property relationships of a commercial epoxy resin using modified imidazole curing agents**. *Polymer*, 39, n. pp. 1929-1937, 1998.
85. PAUL ROBINSON, E. G. S. P. **Failure mechanisms in polymer matrix composites - Criteria, testing and industrial applications**. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2012.
86. SOLES, C. L.; F., Y. A. **A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins**. *Journal of polymer Science - Part B: Polymer Physics*, 30, n. p.p. 792–802, 2000.

87. LARAIB A. KAHN, A. N. R. J. D. **Hygrothermal degradation of 977-2A carbon/epoxy composite laminates cured in autoclave and Quickstep.** Composite: Parte A, n. pp 942-953, 2010.
88. MILLER, S. G. et al. **Effects of hygrothermal cycling on the chemical, thermal, and mechanical properties of 862/W epoxy resin.** High Performance Polymers, 2012.
89. MERDAS, I. et al. **Factor governing water absorption by composite matrices.** v. 64, n. 4, 2002. ISSN pp 487-492.
90. HEXION. EPON Resin - Curing Agent Systems. 2001.

ANEXO A – Gráficos dos ensaios de compressão diametral

Abaixo estão apresentados os gráficos das análises de compressão diametral. Todas as análises foram realizadas até uma deformação maior do que a requerida pela norma. Posteriormente o dado pontual foi retirado do gráfico para cálculo do fator de rigidez.

