

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 –
PPGEM

**Avaliação de Resinas Epóxi para Fabricação de Materiais Compósitos pelo
Processo de Pultrusão**

Daniel de Freitas Kersting

Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2004

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 –
PPGEM

**Avaliação de Resinas Epóxi para Fabricação de Materiais Compósitos pelo
Processo de Pultrusão**

Daniel de Freitas Kersting
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2004

Trabalho de mestrado realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos – LAPOL – do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, de outubro de 2001 a setembro 2003, sob orientação do Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Esta dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA, Área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aceita em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – DEMAT / EE / UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Denise Maria Lentz - PPGEAM / ULBRA

Prof. Dr. Celso Carlino Maria Fornari Júnior – Depart. de Eng. de Plásticos / ULBRA

Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte – PPGEM / EE / UFRGS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

“ No final, tudo termina bem;
Se não terminou bem,
é porque não acabou ainda.”
(Dito Popular)

Aos meus pais Ruben e Maria Beatriz

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado a graça desta existência e me permitir apreender muito com tudo e com todos;

A todos que colaboraram diretamente ou indiretamente na elaboração deste trabalho, em que, ao destacar nomes, sinto-me perdido entre tantos que gostaria de citar;

A minha família, sobretudo minha mãe, “Dona Bea”, que me apoiou e incentivou em todas as minhas escolhas na vida sem esperar nada em troca, e meu pai, Ruben, que sempre me apoiou e torceu muito por mim também;

A Daisy Oliveira, que com todo seu amor e dedicação me mostra que sou capaz de muito mais do que penso;

A Carolina Tavares Barisch e Cristina Maranzana da Silva, que foram ótimas companhias em bons e maus momentos nestes últimos dois anos ;

A Sandro Gasparetto Borges, Vinícius Mordini de Andrade e Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu, que apesar de eu sempre dar “cano” em todos happy hours e festas, nunca se estressaram com isso e muito contribuíram para a elaboração deste trabalho com sua companhia e amizade;

A Ana Paula, Micheli e Pedro (equipe da Análise Térmica), que sem a ajuda e paciência para a realização dos testes esta dissertação na teria sido possível;

Aos colegas e amigos do LAPOL, pelo companheirismo, bate-papo, cafezinho e apoio;

A Carlos Arthur Ferreira, pela oportunidade e confiança depositada;

A banca examinadora, pela participação e contribuição ao meu trabalho;

Aos órgãos financiadores CAPES ,CNPq e FAPERGS.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. COMPÓSITOS	4
3.1.1. Introdução	4
3.1.2. Aplicações: Vantagens e Desvantagens	6
3.2. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS	8
3.2.1. Introdução	8
3.2.2. Processos com Molde Aberto	8
3.2.3. Processos com Molde Fechado	10
3.2.4. Processos com Molde Cilíndrico	14
3.2.5. Processos Contínuos	17
3.3. PULTRUSÃO.....	20
3.3.1. Introdução	20
3.3.2. Descrição Detalhada do Processo	21
3.3.3. Descrição do Produto e Aplicações.....	23
3.3.4. Controle do Processo	26
3.4. RESINAS TERMORRÍGIDAS.....	31
3.5. RESINAS EPÓXI.....	33
3.5.1. Introdução	33
3.5.2. Histórico	34
3.5.3. Principais Resinas Epóxi.....	35
3.5.4. Endurecedores	40
3.5.5. Aditivos.....	43
3.5.6. Cinética e Reação de Cura	45

3.6. RESINAS EPÓXI E PULTRUSÃO.....	50
3.6.1. Seleção de Materiais.....	50
3.6.2. Processamento	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1. MATERIAIS	55
4.2. MÉTODOS	55
4.2.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	55
4.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	56
4.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	56
4.2.4. Determinação de Tempo de Gel	56
4.2.5. Viscosimetria.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1. CRITÉRIO DE ESCOLHA DAS RESINAS	58
5.1.1. Introdução	58
5.1.2. Resina Epóxi Araldite GY-281	59
5.1.3. Resina Epóxi Araldite GY-260.....	60
5.1.4. Resina Epóxi Araldite LY-553	61
5.2. CRITÉRIO DE ESCOLHA DO ENDURECEDOR	62
5.2.1. Introdução	62
5.2.2. Endurecedor Aradur-960.....	63
5.3. COMPORTAMENTO VISCOSIMÉTRICO DAS RESINAS EPÓXI	64
5.3.1. Análise Preliminar Via Tempo De Gel.....	64
5.3.2. Viscosidade das Resinas Epóxi	68
5.4. COMPORTAMENTO TÉRMICO e CINÉTICO DAS RESINAS EPÓXI	73
5.4.1. Análise Termogravimétrica.....	73
5.4.2. Cinética da Reação de Cura Via Métodos Dinâmicos.....	75
5.4.3. Avaliação do Grau de Conversão via Método Isotérmico.....	85
6. CONCLUSÕES.....	94
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Foto de navio militar construído a base de resina poliéster e fibra de vidro [1].	5
Figura 2 – Formas de aplicação da resina: a) <i>Hand Lay-up</i> e b) <i>Spray-up Molding</i> [6].	10
Figura 3 - Moldagem por compressão: métodos a) BMC e b) SMC [6].	12
Figura 4 – Moldagem por injeção assistida por vácuo (VARI)[7].	13
Figura 5 – Processo de <i>filament winding</i> na produção de uma seção de tubulação. 15	
Figura 6 – Produção de produto compósito pelo método <i>centrifugal casting</i> [6].....	16
Figura 7 – Esquema simplificado de funcionamento com uma peça sendo fabricada por <i>fiber placement</i> [1].....	17
Figura 8 – Esquema de funcionamento de um processo de laminação [6].....	18
Figura 9 – Diagrama esquemático do processo de produção de <i>prepregs</i>	19
Figura 10 – Desenho esquemático de uma pultrusora e etapas envolvidas no processo de funcionamento.	22
Figura 11 – Perfis pultrudados para aplicações estruturais [3].	24
Figura 12 – Dinâmica de energia e forças no interior da matriz aquecida.	29
Figura 13 – Variação da temperatura ao longo da matriz, para diferentes velocidades de puxamento.	29
Figura 14 – Distribuição do mercado: vendas internas de resina epóxi nos Estados Unidos em 1996 por segmento de mercado [19].	35
Figura 15 – Reação de síntese e estrutura molecular do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)[3].	36
Figura 16 – Estrutura química de um cicloalifático epoxidado usado na formação de uma resina epóxi a base de cicloalifáticos.	38
Figura 17 –Estrutura química de uma resina epóxi a base de novolaca.....	39
Figura 18 – Estrutura química da molécula de bisfenol F epoxidada.....	39
Figura 19 –Estrutura química de uma resina epóxi bromada.	40
Figura 20 –Estrutura química de uma resina epóxi derivada de fenóis e glicidil éter polinucleares.	40

Figura 21 – Suporte para mísseis produzido por pultrusão com resina epóxi e fibra de carbono.	51
Figura 22 – Espectro de FTIR por transmissão da resina epóxi comercial Araldite GY-281.....	59
Figura 23 – Espectro de FTIR por transmissão da resina epóxi comercial Araldite GY-260.....	60
Figura 24 – Espectro de FTIR por transmissão da resina epóxi comercial Araldite LY-553.	61
Figura 25 – Espectro de FTIR por transmissão da resina epóxi comercial Araldite LY-553 sem e com preparação de amostra.....	62
Figura 26 – Estrutura molecular do 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (DMP) e espectro de FTIR por transmissão do endurecedor Aradur-960, respectivamente.....	64
Figura 27 – Tempos de gel para as resinas GY-281, GY-260 e LY-553 com endurecedor Aradur-960 em : ■ 25 ^o C e ■ 40 ^o C.	66
Figura 28 – Temperaturas máximas de cura para as resinas GY-281, GY-260 e LY-553 com endurecedor Aradur-960 em : ■ 25 ^o C e ■ 40 ^o C.....	67
Figura 29 – Variação da viscosidade com relação à temperatura para as resinas epóxi puras.....	68
Figura 30 – Viscosidade da mistura GY-281 com Aradur-960 em relação ao tempo. Temperaturas de ensaio: = 15 ^o C, ◆ = 25 ^o C, Δ = 40 ^o C.....	70
Figura 31 – Viscosidade da mistura GY-260 com Aradur-960 em relação ao tempo. Temperaturas de ensaio: = 15 ^o C, ◆ = 25 ^o C, Δ = 40 ^o C.....	71
Figura 32 – Viscosidade da mistura LY-553 com Aradur-960 em relação ao tempo. Temperaturas de ensaio: = 15 ^o C, ◆ = 25 ^o C, Δ = 40 ^o C.....	72
Figura 33 – Termograma da resina GY-281 após a reação com o endurecedor Aradur-960.	74
Figura 34 – Termograma da resina GY-260 após a reação com o endurecedor Aradur-960.	74
Figura 35 – Termograma da resina LY-553 após a reação com o endurecedor Aradur-960.	75
Figura 36 – Calorimetria Exploratória Diferencial da resina LY-553 com agente de cura Aradur-960 com velocidade de aquecimento de 10 °C/min (primeira varredura).....	76
Figura 37 – Calorimetria Exploratória Diferencial da resina LY-553 com agente de cura Aradur-960 com velocidade de aquecimento de 10 °C/min (segunda varredura).....	77

Figura 38 - Relação entre o tempo de Meia-Largura e a taxa de aquecimento das resinas epóxi em estudo: \square = GY-281, \blacklozenge = GY-260, Δ = LY-553.....	78
Figura 39: Curva cinética da reação de cura da resina LY-553 com o agente de cura Aradur-960 pelo método de Kissinger.....	80
Figura 40: Curva cinética da reação de cura da resina LY-553 com o agente de cura Aradur-960 pelo método de Osawa.....	81
Figura 41: Curva cinética da reação de cura da resina LY-553 com o agente de cura Aradur-960 pelo método da Meia-Largura.	81
Figura 42 - Curva de DSC para a aplicação do método de Barrett: resina LY-553 curada com o agente de cura Aradur-960 a 5 ^o C/min.	83
Figura 43 – Aplicação do método de Barrett ($\ln(k) \times (1/T)$) para a resina LY-553 curada com Aradur-960 nas velocidades: \blacklozenge = 5 ^o C/min, \square = 10 ^o C/min, Δ = 20 ^o C/min e \circ = 30 ^o C/min.	84
Figura 44 – Extensão de reação (α) com relação a temperatura para diferentes isotermas da resina GY-281 com endurecedor Aradur-960. Tempos de aquecimento: \blacklozenge = 1 min., \square = 2,5 min., Δ = 5 min.	87
Figura 45 – Extensão de reação (α) com relação a tempo da resina da GY-281 com endurecedor Aradur-960. Temperaturas de isoterma: \blacklozenge = 95 ^o C, \square = 115 ^o C, Δ = 135 ^o C e \circ = 155 ^o C.....	88
Figura 46 – Calor de reação residual (ΔH_r) de cura da GY-281 com Aradur-960. Tempos de aquecimento: \blacklozenge = 1 min., \square = 2,5 min., Δ = 5 min.	88
Figura 47 – Extensão de reação (α) com relação a temperatura da resina GY-260 com endurecedor Aradur-960. Tempos de aquecimento: \blacklozenge = 1 min., \square = 2,5 min., Δ = 5 min.	89
Figura 48 – Extensão de reação (α) com relação a tempo da resina da GY-260 com endurecedor Aradur-960. Temperaturas de isoterma: \blacklozenge = 95 ^o C, \square = 115 ^o C, Δ = 135 ^o C e \circ = 155 ^o C.....	89
Figura 49 – Calor de reação residual (ΔH_r) de cura da GY-260 com Aradur-960. Tempos de aquecimento: \blacklozenge = 1 min., \square = 2,5 min., Δ = 5 min.	90
Figura 50 – Extensão de reação (α) com relação a temperatura da resina LY-553 com endurecedor Aradur-960. Tempos de aquecimento: \blacklozenge = 1 min., \square = 2,5 min., Δ = 5 min.	90
Figura 51 – Extensão de reação (α) com relação ao tempo da resina da LY-553 com endurecedor Aradur-960. Temperaturas de isoterma: \blacklozenge = 95 ^o C, \square = 115 ^o C, Δ = 135 ^o C e \circ = 155 ^o C.....	91
Figura 52 – Calor de reação residual (ΔH_r) de cura da LY-553 com Aradur-960. Tempos de aquecimento: \blacklozenge = 1 min., \square = 2,5 min., Δ = 5 min.	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Crescimento da indústria de compósitos nos EUA ao longo de 25 anos (1000 X toneladas).....	6
Tabela 2 – Percentagem de mercado das diferentes aplicações de compósitos nos EUA por segmento de mercado em 1998.....	7
Tabela 3 – Vantagens da pultrusão [3].	25
Tabela 4 - Características e limitações de algumas resinas [6].	32
Tabela 5 – Endurecedores para resinas epóxi [20].....	42
Tabela 6 – Comparação de propriedades físicas e químicas de resinas utilizadas em pultrusão[3].	52
Tabela 7 – Propriedades físicas e químicas de resinas epóxi utilizadas fornecidas pelo Vantico S.A.....	58
Tabela 8 – Propriedades físicas e químicas do endurecedor Aradur-960, fornecido pelo Vantico S.A.....	64
Tabela 9 – Proporções em massa utilizadas nos testes para determinação de tempo de gel.	66
Tabela 10 – Tempos estabelecidos para os testes de viscosidade com relação ao tempo para resinas com endurecedor.....	69
Tabela 11 – Dados sobre a análise termogravimétrica das resinas epóxi em estudo.	73
Tabela 12: Parâmetros obtidos a partir de análise de DSC da reação de cura das resinas epóxi GY-281, GY-260, LY-553.....	77
Tabela 12 - Expressões utilizadas nos métodos de Kissinger, Osawa, Meia Largura e Barrett para a determinação da energia de ativação de resinas termorrígidas.	79
Tabela 14 - Valores das variáveis x e y das equações cinéticas de Kissinger, Osawa e Meia Largura	79
Tabela 15 - Energia de ativação da reação de cura dos três sistemas epóxi, segundo os métodos cinéticos dinâmicos.....	82
Tabela 16 - Energias de ativação obtidas pelo método de Barrett para cada uma das resinas estudadas.	84
Tabela 18 – Velocidades de puxamento calculadas a partir dos tempos de aquecimento para cada uma das temperaturas de isoterma testadas.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

2-MI – 2-metilimidazol

A – fator de frequência

Aradur-960 – endurecedor a base de amina terciária Aradur-960

BDMA – benzildimetilamida

BF3.MEA – trifluoro-boro monoetilamina

BMC – composto moldado por massa (bulk moulding compound)

DGEBA – diglicidil éter do bisfenol A

DETA – dietileno triamina

DMP - 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol

DSC – calorimetria exploratória diferencial

E – energia de ativação

Epi-Bis – resina epóxi líquida a base de Epicloridrina e Bisfenol A

EEW – equivalente epóxi por peso

ϕ – velocidade de aquecimento, velocidade de varredura ou taxa de aquecimento

FTIR – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GY-260 – resina epóxi a base de bisfenol A Araldite GY-260

GY-281 – resina epóxi a base de bisfenol F Araldite GY-281

k – constante de reação

k_m – constante de proporcionalidade para molhabilidade

LY-553 – resina epóxi especial para laminação Araldite LY-553

MDA – metilenodiamina

MNA – anidrido metil nádico

MPDA – metafenilenodiamina

n – ordem de reação

PA – anidrido ftálico

R – constante universal dos gases

RIM – moldagem por injeção de resina
S-RIM – moldagem de estruturas por injeção de resina
SMC – composto moldado em camadas
 $t_{1/2}$ – tempo de Meia-Largura
 t_i – tempo de imersão das fibras
 T_{max} – temperatura máxima de reação
 T_g – temperatura de transição vítrea
 T_r – temperatura da resina
TGA – análise termogravimétrica
UHMWPE – polietileno de ultra-alto peso molecular
UV – radiação ultravioleta
VACRIM – moldagem por injeção de resina combinada com vácuo
VARI – injeção de resina assistida por vácuo
 W_f – trabalho exercido sobre as fibras
WPE – peso por epóxi
 ΔH – calor de reação de cura
 ΔH_r – calor de reação de cura residual
 ΔH_t – calor de reação de cura total
 α – grau de extensão ou conversão de reação
 α_c – grau de extensão máximo ou conversão de reação máximo
 μ_0 – viscosidade inicial
 ϕ – velocidade de aquecimento

RESUMO

A utilização de resinas epóxi na fabricação de materiais compósitos vem crescendo substancialmente nos últimos anos. O processo de pultrusão também acompanha esta tendência e a demanda por dados técnicos a respeito desta resina vem crescendo, sendo cada vez mais objeto de pesquisa em universidades e empresas. A pultrusão é um processo contínuo de fabricação de materiais compósitos. O processo consiste basicamente em duas etapas a saber: a impregnação, onde se tem a aplicação da mistura com resina, endurecedor e aditivos sobre as fibras; a cura do perfil, onde o material compósito passa pelo processo de reticulação, adquirindo sua forma final e suas diferentes propriedades mecânicas, físicas e químicas. O interesse deste trabalho reside especialmente sobre este tipo de resina pelo fato de que seu emprego no processo de pultrusão confere excelentes propriedades químicas e elétricas ao perfil fabricado. Dadas às características do processo de pultrusão, o conhecimento do comportamento da resina, do ponto de vista físico e cinético, é requisito básico para a obtenção de produtos de qualidade. Apresentando um comportamento diferenciado de resinas poliéster, as resinas epóxi possuem características especiais que tornam o seu uso no processo de pultrusão bastante desafiador. Através de ensaios térmicos (calorimetria exploratória diferencial – DSC- e análise termogravimétrica – TGA) foi possível verificar o comportamento das resinas epóxi misturadas com endurecedor. As resinas estudadas apresentaram boa resistência térmica, com temperaturas de degradação superiores a 150⁰C. Quando testadas no DSC, as resinas apresentaram diferentes calores de reação para cada um das condições testadas, destacando-se a resina LY-553 como adequada para uso no processo de pultrusão. Testes verificando tempo de gel e viscosidade complementaram os dados, fornecendo informações úteis para o estudo das resinas na área de impregnação no processo de pultrusão. Estes testes confirmaram a aplicabilidade da resina LY-553 no processo de pultrusão, bem como qualificaram a resina GY-281 como uma possível alternativa para a produção de perfis pultrudados.

ABSTRACT

The epoxy resin used in the manufacture of composites comes substantially growing in the last years. The pultrusion process also follow this trend and the demand for data technician the respect of this resin is growing, being each time more object of research in university and companies. The pultrusion is a continuous process of manufacture of composites. The process consists in two main stages where the knowledge on the resin to be used in the process is essential: the impregnation area, where we have the application of resin, hardeners and additives on fibers; and the cure area, where the composite material passes for the reticulation process, acquiring its final form and its mechanical, physical and chemical properties. The interest of this work turns especially on this type of resin for the fact of that the epoxy resins associates to the pultrusion process confer excellent chemical and electric properties to the manufactured profile. Knowledged the characteristics of the pultrusion process, learn about the behavior of resin by physical and kinetic point of view is requisite basic for the attainment of quality products. Presenting a differentiated resin behavior polyester, the epoxy resins possess characteristics special as high viscosity, decreases cure taxes and long times of gelification that become its use in the pultrusion process of sufficiently challenging. Through thermal analysis (Diferential Scanning Calorimetry– DSC- and Termogravimetric Analysis – TGA) was possible to verify the behavior of mixed epoxy resins with hardener. All studied resins were presented good thermal resistance with degradation temperature above 150⁰C. When the resins were tested in DSC, all of them show different reaction's heat for each one of conditions tested, with the resin LY-553 how the best choice for use in pultrusion process. Others test verify the viscosity and the gel time, complementing the data and giving more informations about the use of resins in impregnation area of the pultrusion machine. This test confirms the applicability of LY-553 resins in the process and qualify the GY-281 resin how a possible alternative by the production of pultruded profiles. Tests verifying gel time and viscosity had complemented the data, supplying useful information the study of resins in the area of impregnation in the pultrusion process.

1. INTRODUÇÃO

A seleção de resinas termofixas para os diferentes tipos de processos de fabricação de compósitos não é uma tarefa fácil. Considerando a variabilidade de formulações e características dos diferentes tipos de resina, o comportamento cinético e térmico é uma importante referência que pode-se ter para os processos industriais envolvendo polímeros termorrígidos [1].

Através de ensaios (tempo de gel, viscosidade, calorimetria exploratória diferencial – DSC - e análise termogravimétrica – TGA) é possível verificar o comportamento de resinas mediante aquecimento. Informações como temperatura de cura e tempo de gel facilitam bastante a análise da resina em estudo e desta maneira é possível fazer ajustes na mistura visando melhorar o processo.

A pultrusão é um processo contínuo de fabricação de materiais compósitos. Na fabricação de perfis pultrudados tem-se duas principais áreas: a área de impregnação, com uma mistura que contém a resina termofixa, endurecedores e os demais aditivos; e a área de cura numa matriz aquecida [3].

Como reforço do compósito podem ser utilizados diferentes tipos de fibras. Estas fibras são passadas na área de impregnação e logo em seguida pela área aquecida, possibilitando a cura e a conformação do perfil pultrudado. Na área final da máquina de pultrusão tem-se uma seção de puxamento das fibras que fica com a função de tensionar e orientar as fibras, conferindo uma maior resistência à tração, dentre outras propriedades também importantes.

Este trabalho trata especialmente sobre resinas epóxi pelo fato de que a associação desta resina ao processo de pultrusão confere excelentes propriedades químicas e elétricas ao perfil fabricado. As propriedades físicas e mecânicas resultantes desta combinação também são bastante interessantes, criando a possibilidade de aplicação nas mais diferentes áreas. Já existem publicações nacionais versando sobre pultrusão, bem como linhas de pesquisa exclusivas para o assunto [4]. Métodos que facilitem o ajuste da resina ao processo também são amplamente pesquisados e diversas universidades já iniciaram as pesquisas sobre o assunto porém com um enfoque essencialmente teórico [5].

A revisão bibliográfica foi apresentada de maneira bastante abrangente. O fato de existirem poucas fontes sobre o assunto direciona o trabalho para este sentido. Inicialmente será feita uma apresentação dos materiais compósitos e suas características, vantagens e desvantagens, bem como processos de fabricação mais utilizados [6]. O processo de pultrusão será discutido de forma detalhada após o estudo dos métodos de fabricação mais utilizados, contribuindo para um melhor entendimento deste trabalho.

O estudo das resinas epóxi será iniciado com uma breve introdução sobre resinas termofixas, qualificando melhor a resina epóxi dentre os materiais poliméricos. A resina epóxi e suas características serão apresentadas logo a seguir, descrevendo seus principais tipos, aditivos e endurecedores mais utilizados. Também serão introduzidas algumas noções sobre métodos térmicos e sua aplicação. A aplicação específica de resinas epóxi para processo de pultrusão será discutida em um tópico a parte devido a sua relevância neste estudo.

O capítulo sobre materiais e métodos descreve brevemente os testes escolhidos para avaliação da resina para o processo, bem como as resinas e o endurecedor. Também serão descritos os procedimentos para cada teste de forma a ficar clara a sua finalidade e seu objetivo.

O capítulo sobre resultados e discussão apresenta os dados obtidos e as respostas aos métodos utilizados para se avaliar as resinas que serão testadas. O enfoque será voltado à comparação de diferentes tipos de resinas. O trabalho vai analisar sobretudo a área de impregnação e análise da área matriz aquecida. Esta divisão foi feita de forma a tornar mais claro o entendimento do processo, as variáveis em estudo, e por que da avaliação destas áreas.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos:

- Avaliação de resinas epóxi líquidas para a utilização em processo de de pultrusão, permitindo uma correlação entre o comportamento observado em laboratório (tempo de gel, tempo de cura, viscosidade, cinética de cura, calor de reação) e o comportamento desejado em um processo industrial de fabricação de materiais pultrudados;
- Estudo da cinética da reação de cura de sistemas epóxi curados com uma amina, através de métodos cinéticos dinâmicos de múltiplas varreduras como Kissinger, Osawa e Meia-Largura, além de métodos dinâmicos de varredura única, como Barrett, visando a determinação da energia de ativação. Também será feita a avaliação do grau de extensão da reação de cura através do método isotérmico, utilizando-se dados obtidos via análise de DSC.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. COMPÓSITOS

3.1.1. Introdução

Material compósito, ou simplesmente compósito, é um tipo de material composto de dois ou mais materiais reunidos com o objetivo de associar e agregar as melhores propriedades de ambos. Compósitos são constituídos de duas partes: uma matriz, que pode ser um polímero, uma cerâmica ou outro material que sirva como meio agregante, e um outro material chamado reforço, que atua agregado à matriz e que fornece normalmente boa parte das propriedades especiais do compósito. Dentre os materiais que podem atuar como reforço tem-se fibras de vidro, carbono, polímeros (*nylon* e UHMWPE, por exemplo) e metais [1].

Os compósitos podem ser compostos de diferentes tipos de combinação de materiais. Historicamente, a Bíblia descreve os primeiros compósitos registrando a mistura palha e galhos com argila ou barro para a fabricação de casas. Daquela época para hoje, a evolução dos materiais possibilitou a constituição das mais diferentes combinações, proporcionando a criação de materiais com características especiais.

Atualmente, o uso de diferentes combinações, como metal-polímero, metal-cerâmica, cerâmica-cerâmica é bastante comum. Um exemplo de compósito que segue uma destas combinações é o concreto-armado, muito utilizado na construção civil. Neste caso, a armação metálica atua como material reforçante, proporcionando uma maior resistência a matriz, que neste caso é composta de concreto. Cabe ressaltar que o próprio concreto também é um compósito, com a associação de cimento, areia e brita.

Existem diferentes combinações para a criação de compósitos. Uma das associações mais comuns, para a área de polímeros, é a mistura de fibras de vidro com polímeros termofixos. Na maior parte das vezes, a mistura é vertida em moldes e posteriormente passa pelo processo de cura. Várias aplicações utilizam esta forma simples de produção e assim são feitos carcaças de automóveis, casco de barcos, entre outros produtos como apresentado na Figura 1.

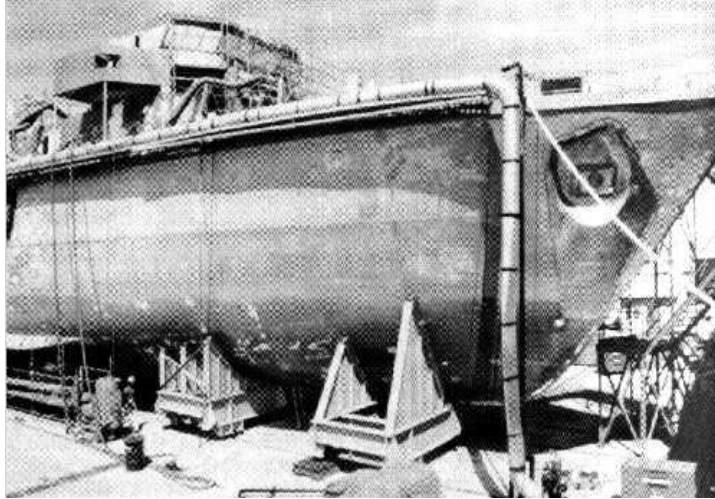


Figura 1 - Foto de navio militar construído a base de resina poliéster e fibra de vidro [1].

A comercialização de filamentos de fibras de vidro a partir de 1935, proporcionou um grande impulso à fabricação de compósitos. A utilização de filamentos de fibra de vidro possibilitou a orientação das fibras na matriz resultando em um ganho de resistência considerável na direção dos filamentos. O posterior desenvolvimento de fibras especiais, como carbono e aramida, no final dos anos 60 e início dos anos 70 também foi outro fator significativo, considerando as excelentes propriedades físicas e químicas destas duas fibras [2].

O emprego de diferentes tipos de resinas também proporcionou avanços significativos na tecnologia de materiais compósitos. Inicialmente a utilização de resinas poliéster nos diferentes tipos de processo foi preponderante. Com a busca por propriedades especiais e redução de custos, grandes investimentos foram feitos. Em 1950 surgem as primeiras resinas epóxi comerciais para diferentes aplicações, possibilitando a fabricação dos primeiros compósitos de engenharia.

Simultaneamente ao desenvolvimento dos materiais, ocorreram também avanços nos métodos de análise de compósitos. A criação de métodos para estudo de elementos estruturais construídos com materiais reforçados foi um destes avanços, tornando a aplicação e utilização de compósitos cada vez mais comuns [3].

3.1.2. Aplicações: Vantagens e Desvantagens

Apesar das flutuações de mercado, o mercado de compósitos é um mercado em crescimento. O total produzido pelas indústrias de compósitos no mundo, apenas em 1998, foi estimado em 5,5 milhões de toneladas, sendo esta produção avaliada em 143 bilhões de dólares. As projeções de crescimento indicam valores de 5% ao ano, representando para o ano de 2005 uma produção anual estimada em 7 milhões de toneladas, avaliada em 205 bilhões de dólares [3]. Na Tabela 1 são apresentados mais dados que ilustram este crescimento.

Tabela 1 – Crescimento da indústria de compósitos nos EUA ao longo de 25 anos (1000 X toneladas)

	1983	1985	1988	1990	1995	1998
Produtos Fabricados	870	1006	1206	1168	1440	1633
Percentagem de crescimento	+2,5	+3,0	+4,8	+1,3	+4,3	+5,1

Conforme a Tabela 1, o volume de produtos fabricados é crescente. No total de itens fabricados, são mais de 50000 produtos, o que reflete a aplicabilidade deste tipo de material. O campo de aplicações é realmente vasto podendo-se utilizar os compósitos em aplicações comuns, como artigos esportivos ou utensílios domésticos, até aplicações especiais, como peças usadas em aviões ou ônibus espaciais.

Impulsionando a produção de compósitos, diversas qualidades podem ser citadas, dentre as quais tem-se:

- Alta resistência a tensões e baixa massa específica;
- Moldagem em diferentes formas, com uma boa resistência em condições de serviço;
- Boa resistência ao impacto, compressão e fadiga;
- Bom isolamento elétrico;
- Possibilidade de produção de peças em larga escala em uma única etapa de moldagem;
- Baixo a moderado custo de manutenção;
- Bom custo de produção.

A Tabela 2 apresenta a variedade de aplicações e a percentagem destas no mercado americano.

Tabela 2 – Percentagem de mercado das diferentes aplicações de compósitos nos EUA por segmento de mercado em 1998.

Mercado	Percentagem
Aeroespacial/Militar	0,6
Comércio/Instrumentos	5,5
Construção	20,8
Produtos de Consumo	6,3
Equipamentos Resistentes a Corrosão	11,8
Elétrico/Eletrônico	10,0
Marítimo/Naval	10,1
Transporte	31,6
Não Classificados	3,3

Outras propriedades podem ser citadas na medida que se façam melhorias, alterando-se a mistura, o processo e as fibras. Associadas a estas melhorias podem-se ter as seguintes propriedades:

- Excelente resistência química e resistência à corrosão;
- Alta estabilidade a radiação ultravioleta;
- Boa a excelente resistência a chama;
- Boa integridade estrutural;
- Boa resistência térmica;
- Capacidade para absorção sonora;
- Boa resistência à abrasão;
- Facilidade para adesão em outros materiais;
- Alta taxa de produtividade.

Com estas propriedades, os materiais compósitos podem ser aplicados em situações específicas onde propriedades especiais são requeridas. Com isso, eles associam um bom custo-benefício e uma boa competitividade no mercado, demonstrando a possibilidade de substituir uma gama de materiais.

As desvantagens com relação a compósitos somente surgem quando consideradas as propriedades do polímero que atua como matriz. A seguir, algumas das desvantagens mais relevantes:

- Baixa tenacidade em comparação com diversos materiais tradicionais;
- Temperatura de uso limitada, que com exceções pode ser maior que 200 °C;
- Limitado reaproveitamento e/ou reciclagem no processo, sendo normalmente triturados e utilizados como carga quando possível.

3.2. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS

3.2.1. Introdução

Existem diversas formas e processos de fabricar materiais compósitos poliméricos. Dentre os métodos de fabricação, existem quatro tipos principais: processos com molde aberto (apenas um lado moldado); processos com molde fechado (ambos lados moldados); processos com molde cilíndrico (conhecidos também como *hollow shapes*); e processos contínuos[6].

Neste estudo serão abordados os principais processos de fabricação que envolve o uso de resinas termofixas para a produção de compósitos. Existem outros processos de fabricação que utilizam resinas termoplásticas para a fabricação de compósitos, mas estes não serão abordados.

3.2.2. Processos com Molde Aberto

Os processos de moldagem com molde aberto fazem uso de um único molde onde a mistura com resina e fibras são aplicadas. A fabricação de peças por este método é ideal para uso em pequena escala, como na confecção de protótipos

e itens simples, com produções que não ultrapassam 1000 itens por ano. O investimento que o processo exige é baixo quando comparado a outros métodos, mas podem aumentar conforme a sofisticação exigida no produto final. A grande vantagem deste método reside na possibilidade de se fazer alterações nas características da peça de forma bastante simples. A espessura e acabamento podem ser facilmente controlados e a qualidade deste tipo de processo depende diretamente da operação de mistura resina/fibra sobre o molde.

Dentre os processos com molde aberto, dois se destacam pela sua utilização: o *hand lay-up molding* e o *spray-up molding*. No método de *hand lay-up* ocorre a aplicação de sucessivas camadas de fibras e resina sobre o molde até se atingir a espessura desejada. A resina é formulada com aditivos e endurecedores e, em alguns casos, contém a fibra que será usada como material reforçante. Na maior parte das vezes a operação do processo é manual, desde a aplicação das camadas até o controle do acabamento da peça final, resultando em um processo quase artesanal de produção de compósitos[6].

O processo de *spray-up molding* ocorre de forma bastante semelhante ao *hand lay-up molding*. A grande diferença entre os dois procedimentos fica em torno da forma de aplicação da mistura fibra/resina. No *spray-up molding* a mistura é aplicada através de pistolas sobre o molde, oferecendo uma maior homogeneidade na distribuição das fibras, e conseqüentemente, um maior controle e reprodutibilidade das propriedades da peça que está sendo produzida. A fibra neste processo deve possuir uma granulometria controlada e estar bem dispersa na mistura fibra/resina, garantindo uma boa aplicação sobre o molde. Este controle é importante, pois através dele é possível garantir a regularidade de propriedades físicas em toda a peça, bem como o funcionamento do processo, com uma ausência de possíveis entupimentos durante a operação. Por suas características, este processo também oferece a possibilidade de ser automatizado, dependendo das necessidades de produção e qualidade do produto final.

Processos mais modernos de *spray-up molding* envolvem a utilização de autoclaves ou sistemas a vácuo, de forma a ter uma maior garantia quanto à retirada de irregularidades na peça em produção. O uso destes recursos oferece uma maior produtividade em conseqüência de uma melhor eficiência na preparação

da peça, o que possibilita também a utilização de sistemas de resina com reações de cura mais rápidas. Assim, tem-se peças com um melhor acabamento e consistência resultando em produtos de alta qualidade associados a uma maior produtividade fabril. Abaixo na Figura 2 são apresentados os processos de *hand-lay up* e *spray-up molding*.

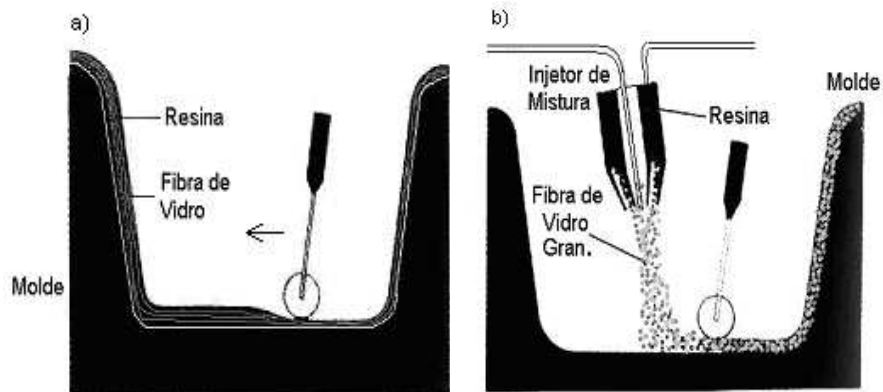


Figura 2 – Formas de aplicação da resina: a) *Hand Lay-up* e b) *Spray-up Molding* [6].

A necessidade de cuidados após a aplicação da resina seja por um método ou outro, também é importante. A qualidade dos produtos depende diretamente da eficiência de impregnação e da remoção de bolhas de ar. A associação da resina com a fibra resulta uma mistura que não proporciona naturalmente um sistema homogêneo. Desta forma, é preciso eliminar a presença de vacâncias ou bolhas de ar presas na mistura junto ao molde, correndo-se o risco de perda de propriedades da peça. Como nestes processos é comum a aplicação de mais de uma camada da mistura resina/fibra, este procedimento torna-se mais importante ainda. A possibilidade de aparecerem irregularidades em uma parte da peça produzida torna-se maior, resultando em retrabalho da peça ou até mesmo perda da peça em processo.

3.2.3. Processos com Molde Fechado

Os processos de produção com molde fechado funcionam baseados na moldagem de duas superfícies da peça a ser produzida. A distribuição da resina pode ser feita basicamente de duas maneiras:

- Aplicação da resina: aplicação manual da mistura resina/fibra em ambos os lados do molde, quando este está aberto, ou aplicação automatizada em uma prensa vertical (*compression molding* – moldagem por compressão);
- Injeção da resina: injeção da mistura com a resina na fibra que atua como reforço do compósito, ou ainda, injeção da pré-mistura resina/fibra em um molde fechado (*injection molding* – moldagem por injeção).

A escolha da forma em que a resina será distribuída reside no tipo de peça a ser produzida, na complexidade da peça, e do volume de produção requerido. De forma geral, o processo de moldagem por compressão necessita de poucos investimentos se comparado com o processo de moldagem por injeção, mas apresenta uma menor produtividade. Apesar disso, os mais recentes sistemas de resinas termofixas que foram desenvolvidos utilizam baixas pressões de injeção e operam com um baixo custo de manutenção o que faz do processo de moldagem por injeção um processo mais econômico que o processo de moldagem por compressão[6].

A moldagem por injeção é definida como um processo de produção de compósitos por injeção de uma mistura da resina, endurecedor e seus aditivos em um molde fechado. A injeção pode ser feita com adição do reforço à mistura, sem a necessidade de preparação de preformas, ou com o uso de pré-formas, e injeção apenas da resina previamente misturada com seus endurecedores.

Dadas às condições de injeção, o processo pode ter diversas formas de ser executado. O processo mais importante é comumente chamado *resin injection moulding* (RIM). A moldagem ocorre por injeção de resina líquida e usa reforços pré-formados no molde, de maneira que a mistura com resina e demais componente é injetada sob pressão na cavidade do molde, visando uma boa difusão da mistura e a retirada do ar do molde. Existem variações deste método e para o caso de poliuretanas, por exemplo, o processo é chamado de *structural reaction injection moulding* (S-RIM).

Para o caso de peças com formas mais complexas, é necessário um estudo mais aprofundado de forma a verificar qual processo é economicamente mais indicado. Normalmente para estes casos tanto a moldagem por injeção quanto a

moldagem por compressão, fazem uso de preformas para ter um melhor controle do posicionamento das fibras e reforços a ser utilizados[6].

As pré-formas são associações da resina que vão atuar como matriz do compósito com a fibra ou reforço, resultando em um produto intermediário que fornece características uniformes de distribuição, pronto para ser processado por compressão ou injeção. A moldagem depende de uma ótima combinação entre fibra e resina. Assim uma boa combinação da resina (que flui em três dimensões) e da fibra (que permanece fixa em duas dimensões), se torna crucial para uma maior produtividade e quase obrigatória quando a forma do molde atua contra uma melhor distribuição da mistura resina/fibra.

A moldagem por compressão é definida como processo no qual uma carga e/ou fechamento do molde provoca a conformação do material para a forma desejada, curando simultaneamente a mistura que está contida no molde. Basicamente, o processo pode ser feito por[7]:

- Moldagem da mistura resina/fibra por pressão na forma desejada (*bulk moulding compound* – BMC);
- Moldagem da pré-forma (confeccionada antes de ir para o molde) por pressão na forma desejada (*sheet moulding compound* – SMC).

A Figura 3 apresenta os processos BMC e SMC, utilizando o processo de prensagem a quente.

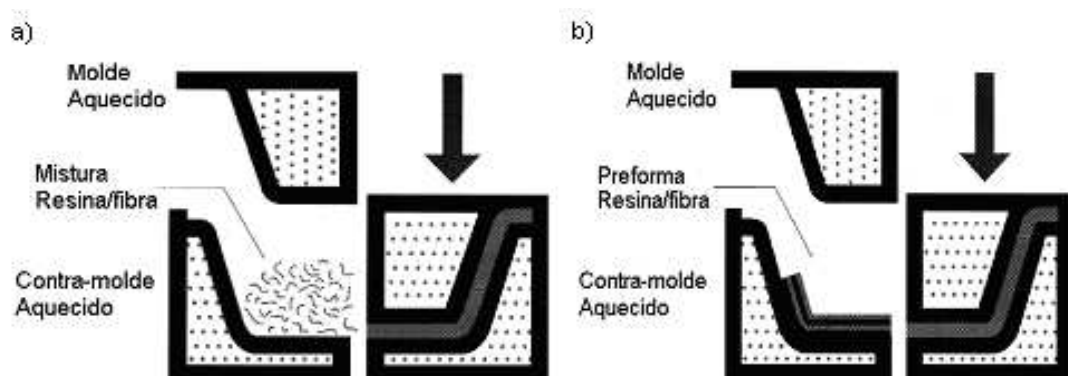


Figura 3 - Moldagem por compressão: métodos a)BMC e b)SMC [6].

Dependendo do tipo e tamanho da peça, o molde pode ser aquecido a temperaturas moderadas (algo na faixa de 80⁰ C) de forma a acelerar o processo de fabricação. A prensagem a quente, juntamente com o uso de uma maior carga de pressão, vem a ser bastante útil quando são necessárias altas taxas de produtividade, resultando também em produtos de bom acabamento e qualidade. A prensagem a frio também é usada, introduzindo diferentes características no processo.

Os custos envolvidos em investimento e produção são menores para processos com prensagem a frio. Este tipo de condição é usada em processos onde não são necessárias altas taxas de produtividade, o que resulta em ciclos de produção geralmente medidos em horas. Normalmente, a prensagem a frio faz uso de baixas pressões de compressão, empregando força de pressão apenas para aumentar ou diminuir a altura da parte superior do molde, enquanto a parte inferior serve de base e suporte ao material pré-moldado que esta sendo fabricado. Cabe ressaltar que ambos os tipos de prensagem (quente ou frio) são utilizados nos processos BMC e SMC sem restrições e que a condição a ser usada está relacionada diretamente com as características da peça a produzir, bem como da produtividade requerida.

Uma outra forma de produzir peças por injeção é fazendo o uso de vácuo. A Figura 4 demonstra melhor o funcionamento deste sistema onde vemos a aplicação de vácuo e a posterior injeção de resina no molde.

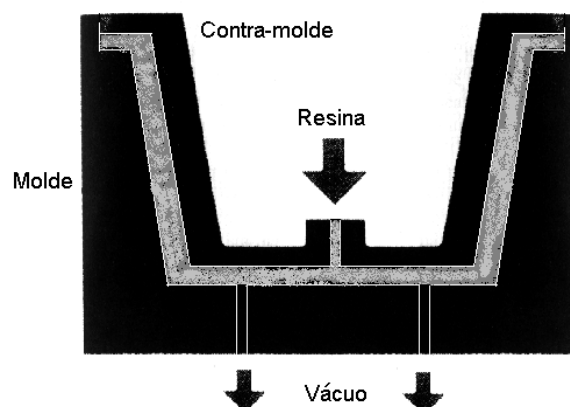


Figura 4 – Moldagem por injeção assistida por vácuo (VARI)[7].

O método é chamado industrialmente de *vacuum-assisted resin injection* (VARI) e foi desenvolvido inicialmente para a produção de peças para uso automotivo. Em uma das partes do molde é feita a preparação da peça com a colocação do reforço e uma primeira camada de resina. Logo após a preparação da pré-forma, o molde é fechado e ocorre a injeção. Antes de ocorrer a injeção, é feito vácuo no molde retirando-se todo o ar, de forma que o vácuo facilita a difusão completa da resina. Retirado o ar do interior do molde, a resina é injetada. O processo completo pode levar apenas alguns minutos para pequenas peças até cerca de uma hora para peças maiores.

Uma grande vantagem dos processos que empregam vácuo é a baixa emissão de vapores. O molde para este tipo de processo deve ser bem lacrado e com a atuação do vácuo, os solventes contidos na resina que poderiam vir a ser liberados são sugados. Variações no processo foram feitas visando melhorar ainda mais a eficiência. Em uma delas, conhecida como *vacuum-combined resin injection moulding* (VACRIM), tem-se a utilização simultânea de vácuo e injeção de resina, levando a quase zero a emissão de solventes.

3.2.4. Processos com Molde Cilíndrico

Processos com molde cilíndrico são processos de fabricação de compósitos que envolvem um suporte cilíndrico que serve de base à produção do compósito. Dentre processos desta natureza tem-se *filament winding*, *centrifugal casting* e *fiber placement*.

O *filament winding* é uma técnica utilizada na produção de produtos de alto desempenho (na maior parte das vezes com formato cilíndrico) como tanques, tubulações especiais e motores de foguetes [6,8]. Um eixo suporta a forma desejada e rotaciona de maneira que proporcione o enrolamento do reforço sobre a forma. O reforço geralmente é uma fibra de alto desempenho, como fibras de carbono ou aramida e é impregnado de resina no momento em que está sendo aplicado sobre o molde. Após a aplicação do reforço impregnado de resina sobre o molde, a peça é levada a uma estufa onde irá passar pelo processo de cura.

Normalmente a cura pode ocorrer à temperatura ambiente sendo a estufa uma maneira de acelerar o processo e aumentar a produtividade. Após a cura completa da peça, o molde é liberado, estando o sistema pronto para produzir uma nova peça. Na Figura 5 é possível ter uma melhor visão do processo.

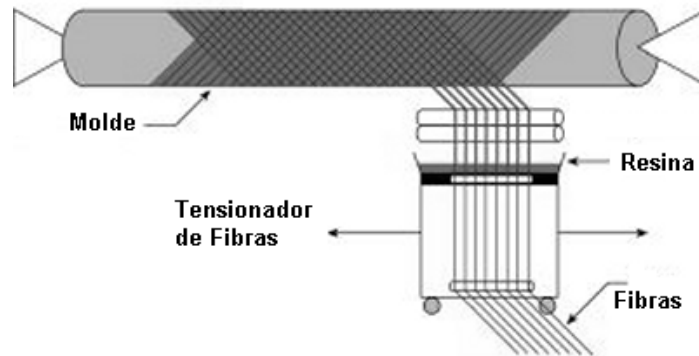


Figura 5 – Processo de *filament winding* na produção de uma seção de tubulação.

O processo de *filament winding* possui as seguintes vantagens: processo de posicionamento das fibras altamente repetitivo, o que facilita o controle de qualidade; possibilidade de redirecionar as fibras facilmente de acordo com a peça em produção; custo do grande número de componentes do processo é baixo considerando-se a facilidade e redução de operações manuais.

Dentre as desvantagens tem-se: impossibilidade de fabricação de peças com curvaturas reversas; necessidade constante do eixo-suporte, o que às vezes pode trazer problemas com relação a produtividade do processo (sobretudo no caso de quebras), além da necessidade da forma do componente produzido permitir a remoção do eixo-suporte[1].

Centrifugal casting é um processo de fabricação de peças cilíndricas como canos e tubos, onde se deseja que as superfícies externa e interna do produto tenham um acabamento suave e liso[6]. A fibra utilizada como reforço, geralmente triturada para o uso no processo, e a resina são aplicadas através de um pistola no interior de um molde em rotação. A mistura é injetada com pressão suficiente para que não ocorra escorrimento de material a partir do injetor. A rotação empregada é alta de forma a possibilitar que, por ação da força centrífuga, ocorra uma dispersão homogênea do material e que o molde possa ser completamente coberto. Deve-se

ressaltar o cuidado com a presença de bolhas de ar e problemas com distribuição da mistura resina/fibra, de forma a não comprometer a qualidade do produto final. A Figura 6, mostra um esquema representativo de produção pelo método *centrifugal casting*.

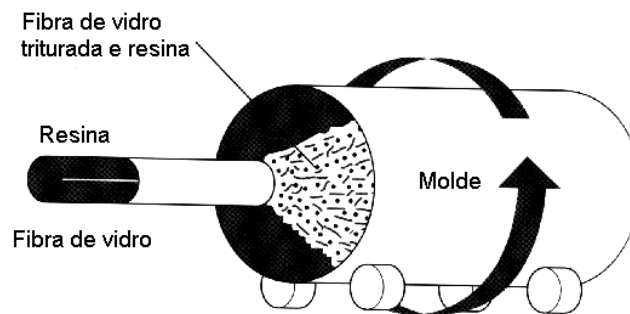


Figura 6 – Produção de produto compósito pelo método *centrifugal casting* [6].

Ao final do processo de distribuição da mistura resina/fibra, o molde é levado para uma estufa onde ocorrerá a cura da peça em produção. Após a cura, a peça é solta do molde e está pronta para ser utilizada.

Como geralmente as peças construídas por este processo são de grande porte, defeitos de fabricação implicam em altos custos em reparos e podem comprometer economicamente o processo. Dentre os produtos que podem ser fabricados por este processo tem-se postes para iluminação pública e telégrafos, silos para grãos e tanques para armazenamento de água.

Outro processo de fabricação baseado em moldes cilíndricos é o *fiber placement*[1]. Este processo é uma adaptação do método *filament winding* para peças com formas tubulares levemente curvas e possui este nome pela maneira com que as fibras são colocadas junto ao molde. A fim de acompanhar a forma do molde, as fibras possuem diferentes orientações angulares de maneira que possam acompanhar a alteração da seção transversal do molde. Assim, uma seção de fibra é colocada lado a lado com outra, sem ocorrer sobreposição ao longo de toda peça.

A sobreposição vem a ocorrer apenas quando se tem o interesse em aumentar a espessura do material compósito que está sendo produzido. Cabe ressaltar que assim como no *filament winding*, a impregnação das fibras ocorre

pouco antes da mesma ser colocada sobre o molde e a cura de toda a peça ocorre no interior de estufas ou fornos. Um esquema simplificado de funcionamento do processo de *fiber placement* é mostrado na Figura 7.

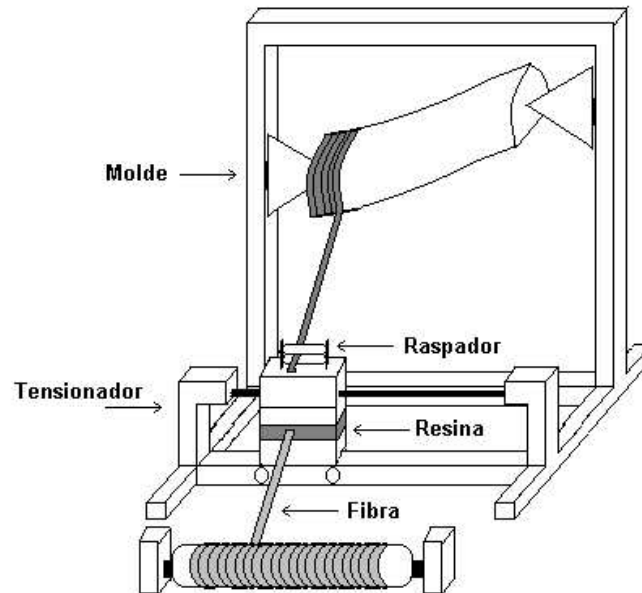


Figura 7 – Esquema simplificado de funcionamento com uma peça sendo fabricada por *fiber placement* [1].

Dentre as vantagens o processo de *fiber placement* tem-se facilidade de orientação das fibras, colocação de reforços localizados na peça, fabricação de peças com superfícies complexas, possibilidade de utilização de qualquer resina termorrígida, e possibilidade de fabricação de grandes estruturas em um só molde.

Dentre as desvantagens tem-se o custo dos equipamentos para produção, que são bastante altos comparados ao custo do *filament winding*, dependência de computadores e dispositivos eletrônicos para funcionamento do processo, e o custo e complexidade dos eixos-suportes envolvidos.

3.2.5. Processos Contínuos

Os processos contínuos de produção de compósitos compreendem todos os processos onde a peça produzida passa pelo processo de impregnação, cura e desmoldagem em apenas uma seqüência direta de operações, sem

intervalos, etapas de preparação ou pré-formagem. Dentre estes processos tem-se laminação contínua, produção de *prepregs* e pultrusão. Os dois primeiros processos serão abordados logo a seguir, ficando o processo de pultrusão a ser discutido em um tópico à parte.

A laminação contínua, ou apenas laminação, consiste na produção de compósitos a partir de uma manta de fibra pré-impregnada com uma mistura de resina, endurecedores e aditivos[6]. Buscando-se melhorar a resistência mecânica e qualidade do laminado, é feita adição de reforços extras que podem ser mais camadas de fibras de vidro ou de outros materiais.

Para melhorar a aderência entre camadas, o laminado ainda passa por uma série de rolos, buscando promover uma regulagem da espessura ou até uma maior compactação da peça. O laminado ainda pode ser cortado em peças menores e moldado em diferentes formas antes de ir para o processo de cura. Após isso, a peça segue para uma câmara aquecida que irá proporcionar a cura da resina. Na Figura 8 é apresentado um esquema de funcionamento do processo de laminação.

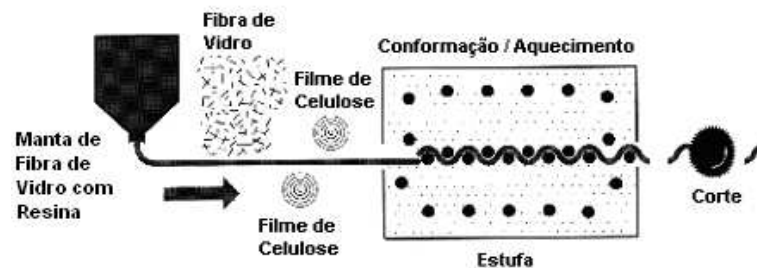


Figura 8 – Esquema de funcionamento de um processo de laminação [6].

O processo de laminação é bastante simples oferecendo vantagens como alta produtividade, fácil controle de qualidade, grande versatilidade quanto à aplicação de cores, possibilidade de fabricação de peças de espessuras diferentes, e possibilidade da utilização de diferentes tipos de resinas termofixas no processo. Apesar das vantagens, a laminação possui uma séria limitação que é a fabricação apenas de peças com uma seção contínua, o que limita a produção a chapas, filme e peças similares. Outras formas também, mas raras vezes podem ser produzidas de forma direta e contínua.

Outro processo de produção contínua é a fabricação de *prepregs* [8]. Os *prepregs* são um tipo de pré-forma produzida de forma contínua muito utilizada pela indústria de compósitos. Consiste na preparação de pré-fibras ou mantas de fibras impregnadas com uma mistura que é apenas parcialmente curada.

O processo é bastante similar ao processo de laminação descrito anteriormente, partindo de rolos de fibras que são compactados e prensados entre as camadas de papel especial. Na Figura 9, é apresentado um diagrama esquemático do processo.

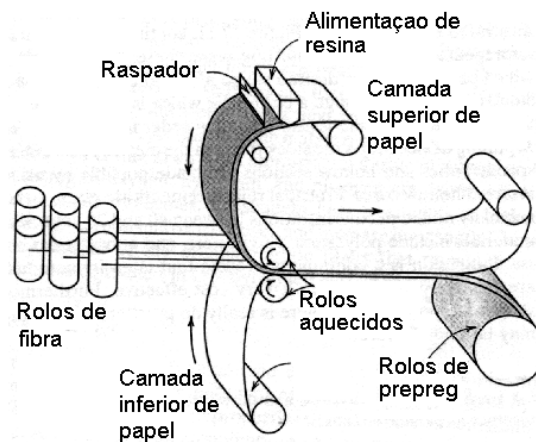


Figura 9 – Diagrama esquemático do processo de produção de *prepregs*.

Uma camada de papel impregnada de resina é introduzida pela parte superior da máquina e atua aderindo à fibra diretamente em sua superfície. Uma outra camada de papel é introduzida pela parte inferior da máquina e serve para separar as superfícies impregnadas de resina com a fibra já aderida. Para movimentar as camadas de papel são usados rolos aquecidos. Por fim, o *prepreg* é armazenado em bobinas prontas para o uso. Como a resina utilizada reage a temperaturas próximas a temperatura ambiente, as bobinas são armazenadas a baixas temperaturas prolongando o tempo de uso do material.

3.3. PULTRUSÃO

3.3.1. Introdução

O processo de pultrusão é um processo contínuo utilizado na produção de materiais compósitos na forma de perfis com seções constantes. O produto produzido possui qualidades superiores a outros materiais compósitos, possuindo um bom valor de mercado, e o processo apresenta altas taxas de produção. As características do pultrudado, com uniformidade da seção do perfil, dispersão da resina, distribuição e alinhamento das fibras resultam em compósitos de ótima qualidade[3].

Os primeiros trabalhos sobre pultrusão surgiram nos EUA em 1951, com a construção da primeira pultrusora vertical por Goldsworthy. Nos anos 50, diversas máquinas horizontais já operam produzindo perfis do tipo “barra sólida” e no final da década, diferentes formas de perfil já estavam sendo produzidas. O processo começa a ganhar mais destaque comercial, propiciando o crescimento da indústria de pultrusão nos EUA e Europa. Nos anos 70 tem-se a associação do processo de *filament winding* juntamente com pultrusão, resultando nas primeiras aplicações de engenharia com pultrudados. Nos anos 80, a pultrusão é descoberta pela engenharia civil, e as primeiras aplicações como material estrutural são feitas. Por fim, nos anos 90, surgem os primeiros perfis de grande porte, ampliando ainda mais o campo de utilização de perfis pultrudados.

A pultrusão é um processo relativamente novo quando comparado com outros processos de fabricação de compósitos, podendo passar ainda por uma série de avanços. A fabricação de perfis pultrudados possui pouco mais de 50 anos, enquanto que demais processos, como BMC (bulk moulding compound) já possuíam patentes registradas em 1921[9]. Atualmente os maiores destaques em pultrusão tem vindo pela aplicação de materiais termoplásticos (como polipropileno) como matriz do compósito, no lugar das tradicionais resinas termofixas. O mercado vem aceitando cada vez melhor os produtos resultantes da pultrusão, e investe cada vez mais em desenvolvimento tecnológico e na busca de novas aplicações.

Basicamente, a pultrusão começa com o puxamento de fibras e mantas de fibras através de uma seção de impregnação. Esta seção é composta por um

banho de resina termorrígida, previamente formulada com endurecedores, iniciadores entre outros aditivos. Nesta etapa ocorre também a passagem das fibras impregnadas de resina em pré-formas que irão direcionar as fibras e fornecer uma pré-conformação antes que as mesmas entrem na matriz aquecida. O excesso de resina também é retirado nesta etapa.

A resina termofixa é quem confere ao perfil produzido a adesão das fibras entre si. Esta resina é formulada de tal forma que possa reagir quimicamente quando entra na matriz aquecida, pela aplicação de calor, provocando em uma reação exotérmica e a solidificação do perfil. O perfil assim é formado, não podendo mais ser alterado ou reprocessado por adição de calor, refletindo o comportamento da resina matriz do compósito.

A passagem das fibras impregnadas pela matriz aquecida é a próxima etapa do processo. A matriz aquecida fornecerá a geometria e o estado final do perfil. A relação entre resistência mecânica e peso específico do produto após passar por esta série de operações se torna tão substancial que o produto fica apto a competir com perfis tradicionais compostos por metais como alumínio, por exemplo[8].

3.3.2. Descrição Detalhada do Processo

O processo começa quando as fibras que irão atuar como reforço são puxadas a partir de uma série de rolos e carretéis. As fibras são puxadas através de um tanque de resina, onde as mesmas são impregnadas com a mistura. As fibras, já impregnadas, são direcionadas para a forma do perfil requerido. Em seguida o material compósito é então passado através de uma matriz aquecida. Com o calor fornecido pela matriz inicia-se uma reação exotérmica resultando no processo de cura da resina termofixa.

O perfil é continuamente puxado e sai do molde quente, resfriando a temperatura ambiente na maior parte das vezes. Em alguns casos é utilizada a imersão em água ou até a injeção de ar sobre o perfil na saída da matriz[10]. Na Figura 10 é representada de uma máquina de pultrusão. Para o funcionamento da pultrusora alguns detalhes devem ser observados, conforme descrito logo a seguir:

- Introdução do material: A introdução do material é o início do processo de pultrusão. Os rolos de fibras são os componentes da primeira parte do processo. Juntamente com estes carretéis de fibras têm-se rolos de mantas de fibra. As mantas consistem de fibras trançadas entre si e são utilizadas com a finalidade de oferecer uma melhor resistência ao perfil. Os perfis pultrudados possuem uma excelente resistência à tração no sentido longitudinal (sentido das fibras) e com a utilização das mantas fica também como uma boa resistência no sentido transversal (sentido perpendicular as fibras). Normalmente, as fibras e mantas mais utilizadas são feitas de vidro, podendo ser usados também mantas a base de poliéster. Como os materiais são puxados em direção à área de impregnação, é possível o emaranhamento dos fios, formação de nós e até o desfiamento das fibras. Visando evitar estes problemas, se faz o uso de tubos vinílicos e cartões, que possuem uma superfície lisa e uma geometria adequada à orientação das fibras;

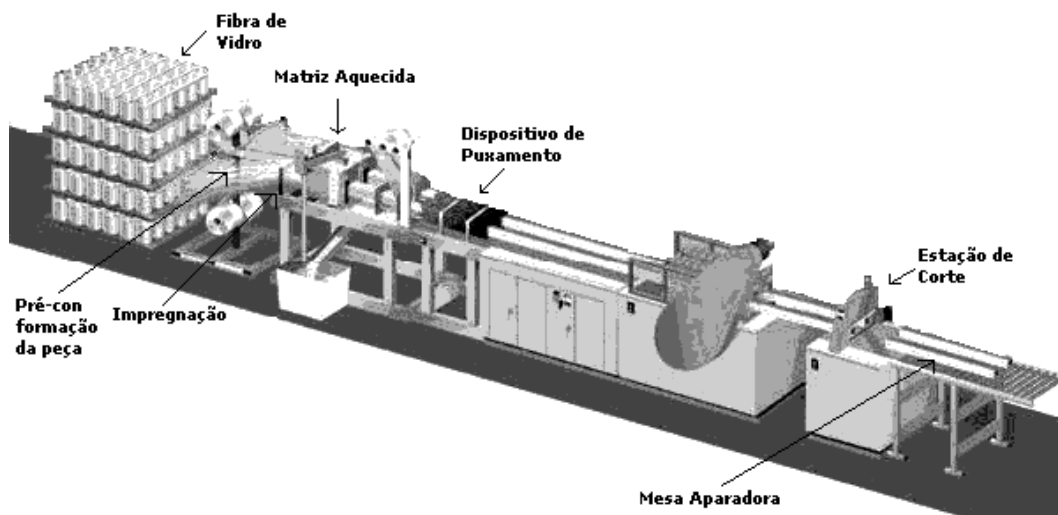


Figura 10 – Desenho esquemático de uma pultrusora e etapas envolvidas no processo de funcionamento.

- Impregnação com resina/ Pré-conformação da peça: A impregnação da mistura de resina nas fibras é uma das etapas mais importantes de todo o processo de pultrusão. A passagem das fibras dentro da banheira onde está a resina é o método mais comumente utilizado. A pré-conformação é geralmente realizada após a impregnação, retirando o excesso de resina e obrigando as resinas a se moverem em direção ao formato final dado pela matriz. O uso apropriado das aberturas, com espaçamentos bem proporcionados, propicia um alívio de tensão nas fibras

molhadas e enfraquecidas, evitando uma elevada força hidrostática na entrada da matriz. Os materiais mais comuns na confecção de pré-formas são Teflon, polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) e aço inoxidável. Processos mais modernos já fazem uso de injeção de resina diretamente na cavidade do molde, dispensando a etapa de impregnação com um banho externo de resina.

- Aquecimento da matriz: O aquecimento da matriz provavelmente é o parâmetro de controle mais crítico do processo. É ele que regula a taxa de reação, posição da reação na matriz e o ponto de liberação máximo de calor na matriz (temperatura máxima de reação ou pico exotérmico). A aparência dos perfis normalmente pode não corresponder à qualidade exibida pelo perfil, ocorrendo perfis com um bom acabamento externo, mas com pobres propriedades mecânicas e físicas devido a um procedimento de cura inadequado. Excesso de calor pode resultar em produtos de qualidade deficiente também, apresentando trincas ou fissuras, que reduzem bastante também as propriedades mecânicas, elétricas, assim como a resistência à corrosão em materiais compósitos.

- Força de agarramento: A separação física de cerca de três metros entre a saída da matriz e o dispositivo de puxamento permite que as reações de cura iniciadas no interior na matriz terminem, fazendo com que o perfil possa ser puxado e não sofra danos externos. O mecanismo de puxamento pode ser feito de diferentes maneiras, sendo duas as principais: agarramento intermitente e agarramento contínuo.

- Estação de corte: A estação de corte é a última parte do processo de pultrusão. Todo produto produzido é cortado em um comprimento adequado, sendo os cortes feitos por serras especiais. As serras geralmente são preparadas com grânulos de carbeto metálicos ou diamante, possuindo alta dureza e permitindo corte tanto a seco quanto molhado.

3.3.3. Descrição do Produto e Aplicações

O processo de pultrusão iniciou no mundo com a produção de barras sólidas e barras com seção em I, com reforços feitos de fibras de vidro axiais e resinas poliésteres como resina matriz. Assim, produtos como varas para pesca e

barras isoladoras elétricas foram fabricados, dando início a toda uma linha de produtos fabricados a partir de perfis pultrudados.

Utilizando-se a combinação de fibras axiais e fibras multidirecionais (mantas), outra categoria que surgiu foi a de perfis estruturais. As combinações das fibras propiciaram uma maior isotropia de propriedades no perfil, sem a incidência de cisalhamento axial, prevalecendo ainda maiores resistências na direção axial do material produzido.

A Figura 11 mostra alguns dos tipos de perfis estruturais que podem ser fabricados. Os compósitos abaixo foram produzidos a partir de fibras de vidro e resina poliéster insaturada.

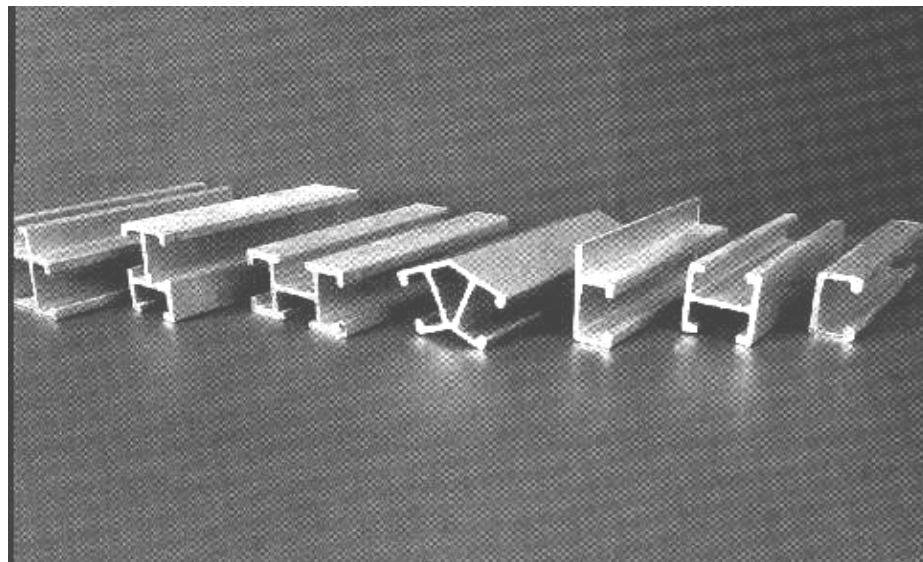


Figura 11 – Perfis pultrudados para aplicações estruturais [3].

A composição dos reforços de mais de 90% de todos os perfis pultrudados é fibra de vidro. O uso de resinas epóxi é indicado quando é requerida resistência a altas temperaturas e excelentes propriedades mecânicas. De forma a complementar estas propriedades, pode-se substituir as fibras de vidro por fibras de carbono ou aramida, ampliando significativamente propriedades físicas e químicas também.

Na Tabela 3 constam algumas vantagens dos perfis produzidos pelo processo de pultrusão[10].

Tabela 3 – Vantagens da pultrusão [3].

Propriedade	Descrição	Benefícios	Aplicações
Força	Relação resistência específica sob tração vinte vezes superior a do aço.	Resistência mecânica opcional quando desejada.	Torres de resfriamento, suportes para piso.
Leveza de peso	Densidade dos componentes pultrudados é equivalente a 20% dos aços e 60% dos alumínio.	Menores custos de instalação e energia operacional exigida.	Componentes para ônibus, plataformas e passarelas.
Resistência à corrosão	Não são afetados pela exposição de uma grande variedade de ambientes químicos e corrosivos.	Custos mínimos de manutenção. Segurança e vida longa de utilização.	Trilhos para ferrovias, grades de piso, pontes e calçadas.
Isolamento térmico	Componentes pultrudados têm baixa condutividade térmica, 0,4% do alumínio e 1,67% do aço.	Reduz espessura de instalação. Elimina problemas de condensação.	Isolamento de painéis de portas e janelas.
Consolidação	Muitas peças individuais podem ser combinadas para a formação de perfis grandes.	Reduzido custo de montagem. Poucas peças são suficientes para se ter boa confiabilidade.	Portas de correr. Suportes da janela (trinco).
Estabilidade Dimensional	Componentes pultrudados são extremamente resistentes a deformações sob a ação de determinadas temperaturas e tensões.	A deformação não é permanente sob elevadas tensões.	Dispositivos para isolamento de contato com motor. Maçanetas de portões.
Segurança	Os componentes pultrudados são muito fortes e seguros de serem trabalhados. Também são imunes à ação de insetos e micróbios.	Grades pultrudadas não são expostas a ambiente que favorecem a degradação química e biológica e não resistem. Perfis pultrudados não têm este problema.	Componentes para indústrias farmacêuticas e alimentícias devido a resistência química e biológica.

Os produtos pultrudados possuem ampla diversidade de aplicações. Em cada setor envolvido, podem ser desenvolvidas oportunidades de implementação de produção e comercialização. Abaixo alguns destes setores [6]:

- Agricultura: cercados, estruturas para parreirais, canais de irrigação;
- Aeroespacial: satélite, estruturas de veículo de lançamento, elementos estruturais para aviões e angares;
- Automotivo e transporte: componentes para vagões de trem e ônibus, componentes estruturais e peças de precisão;
- Construção e estruturas civis: marcos para janelas, portas, armações de porta, painéis, viadutos, passagens de nível e pontes levadiças;
- Bens de consumo: componentes de ferramentas e mobiliários;
- Eletro-eletrônico: escadas portáteis, suportes para circuitos eletrônicos, isoladores, revestimentos de cabos elétricos e óticos, pólos de distribuição e estruturas de subestações, torres de microondas e antenas de transmissão;
- Industrial: suporte estrutural, tubulações e lâminas;
- Marinha: suportes para tanques, grades, dutos, plataformas, casco, superestruturas de embarcações e coberturas;
- Esportes: varas de pescar, cabos de golfe, bastões para hóquei e pólo, postes e varetas para barracas;

3.3.4. Controle do Processo

Na pultrusão existem poucas variáveis diretamente controláveis. Na verdade, as variáveis de controle do processo se restringem a dois pontos mais especificamente:

- No banho de impregnação de resina (com a viscosidade da resina);
- Na pultrusora (com a velocidade de processo e a temperatura da matriz aquecida).

Ocorrem também outras variáveis no processo, como a força de puxamento, e são variáveis que atuam de forma secundária, servindo como formas de monitoramento do processo de pultrusão. A força de puxamento é um parâmetro que pode ser facilmente observado nas pultrusoras modernas, influenciando indiretamente na produtividade e na qualidade do perfil pultrudado[11].

O banho de impregnação das fibras faz parte da primeira parte do processo de pultrusão. Com anteriormente descrito, nesta parte fica a seção de impregnação com a resina, e é ponto no processo onde a viscosidade é avaliada. A viscosidade da resina é uma variável determinante, e este fato que pode ser observado na molhabilidade das fibras.

Pode-se afirmar que a molhabilidade se expressa matematicamente através da relação mostrada abaixo:

$$\text{Molhabilidade} = k_m (\text{Tr.Wf.t}_i)/(\mu_0)$$

Sendo:

Tr: temperatura da resina

t_i: tempo de imersão

μ₀: viscosidade inicial

Wf: trabalho fornecido às fibras no banho de resina

k_m: constante de proporcionalidade para molhabilidade

Um produto com molhabilidade deficiente junto às fibras exibirá defeitos distinguíveis na seção do perfil. Como pode ser visto na expressão, para maiores valores de viscosidade, menor a molhabilidade das fibras.

Considerando a resina quando está pronta para ser utilizada no processo, a viscosidade também se altera consideravelmente com o passar do tempo. O grau de cura da resina aumenta e a influencia da temperatura é significativa. Por causa do aumento do comprimento das cadeias poliméricas em reação, a viscosidade da resina se eleva, de forma que se o sistema estiver submetido a temperaturas superiores a temperatura ambiente a reação é acelerada [12]. A evaporação de solventes também se soma a estes fatores, resultando em um sensível aumento da viscosidade.

No processo de pultrusão, as informações são obtidas de maneira qualitativa sobre o que acontece dentro da matriz. Os testes para a implementação de novos produtos são feitos associando-se simultaneamente velocidade de puxamento e temperatura da matriz, até serem obtidas as condições ideais de qualidade e produção. Atualmente alguns trabalhos na área de simulação de processos vem sendo feitos, obtendo bons resultados na determinação dessas condições [11]. Basicamente, os dados que existem sobre a reação no interior da matriz aquecida são os seguintes:

- A reação é iniciada pela adição de calor a um material quimicamente reativo;
- A reação é exotérmica e em algum ponto dentro da matriz a direção do fluxo de calor é invertida;
- A reação avança até o ponto onde o grau de cura permite o desprendimento do perfil das paredes da matriz.

A partir do conhecimento destes fatores, a dinâmica do processo foi estudada, podendo assim fornecer dados para o controle e operação do processo. A dinâmica do processo interno é ilustrada na Figura 12 [3]. A resina reage e a sua interação com a matriz gera diferentes tipos de força. A descrição pode ser demonstrada em três zonas básicas, conforme o tipo de força atuante:

- zona 1 (Líquido): forças de cisalhamento e viscosas;
- zona 2 (Gel): forças coesivas;
- zona 3 (Sólido): forças de fricção

As fibras impregnadas de resina entram na matriz na zona 1 e como resultado causam um aumento da tensão de puxamento. Forças de cisalhamento são geradas no início desta zona, gerando grandes cargas de puxamento. A partir desta etapa, ocorre a formação do perfil apesar deste ainda não estar curado.

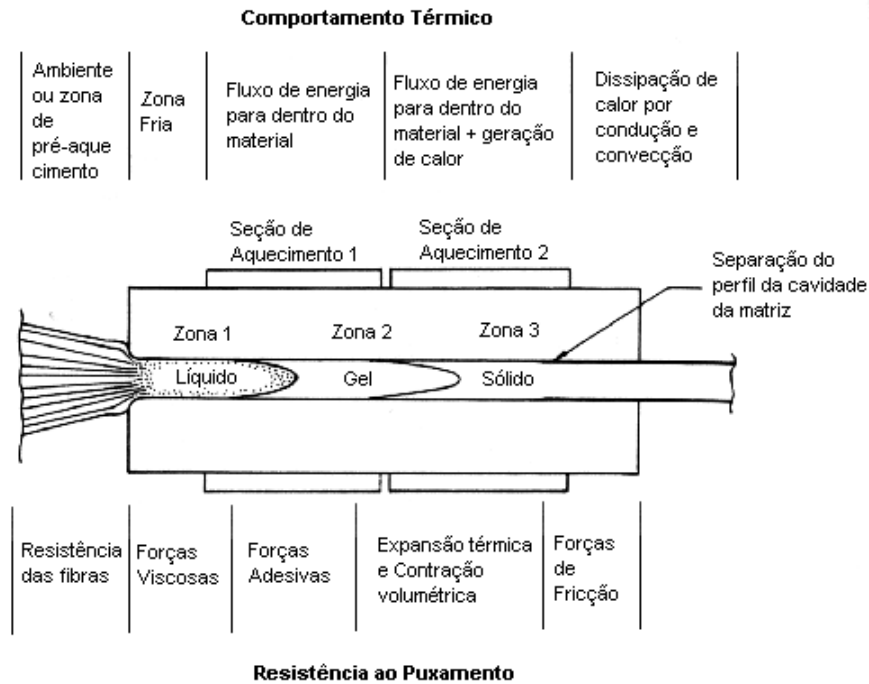


Figura 12 – Dinâmica de energia e forças no interior da matriz aquecida.

O perfil move-se para a zona 2 e ocorre a formação de gel da resina. O estado de gel é um estágio intermediário entre o estado líquido inicial e a formação do material já reticulado. As forças coesivas ocorrem nesta zona até que a cura tenha sido suficiente para transformar a resina em um material sólido. Neste ponto a seção do perfil é importante pois é ela que vai indicar se a cura vai se proceder de uma maneira mais rápida e fácil. Para perfis maciços tem-se uma maior resistência térmica e uma maior dificuldade de dispersão de calor dentro do próprio perfil. Como resultado deste efeito, é necessária a utilização de velocidades de puxamento significativamente menores para uma cura completa do perfil. A redução da velocidade faz com que esta zona 2 (gel) fique consideravelmente maior, aumentando a extensão da matriz dedicada a reticulação do perfil, permitindo uma cura mais efetiva. Este fato pode ser mais bem observado na Figura 13 [10].

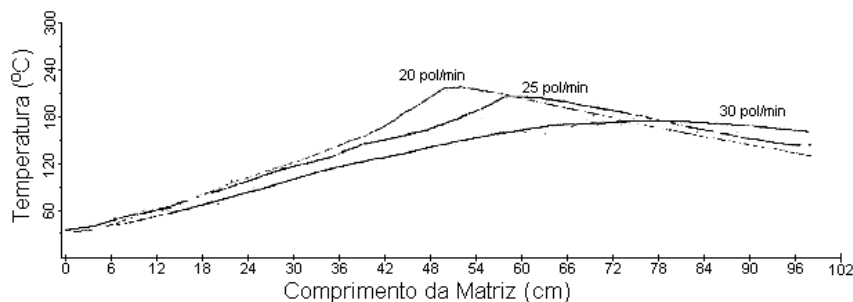


Figura 13 – Variação da temperatura ao longo da matriz, para diferentes velocidades de puxamento.

A redução da velocidade de puxamento provoca o deslocamento do ponto máximo de liberação de calor em direção ao início da matriz. Sabendo-se que o ponto máximo de liberação de calor ou pico exotérmico indica o início da reticulação, o deslocamento do mesmo para uma região mais próxima da entrada da matriz resulta em um aumento do comprimento disponível para a cura do perfil pultrudado. O nível de cura prossegue em direção a solidificação, ocorrendo a contração volumétrica do material e a redução das forças de tensão. Na zona 3 somente existem forças friccionais que aparecem quando os produtos finais são obtidos [13].

A influência da temperatura da matriz nas zonas descritas e a interação com as forças presentes acima também ocorrem. A temperatura da matriz regula o fluxo de calor na matriz que é transferido para a resina e as fibras impregnadas. Dadas às condições de processo, mantém-se um aumento gradual nas primeiras polegadas da matriz, de maneira que se proporcione uma transferência de calor gradual nas faces em contato com as paredes da matriz ao centro do perfil. Quanto mais espessa for a seção do perfil, mais significativa será esta necessidade.

Em alguns casos, principalmente nos perfis mais espessos, é desejável uma diminuição substancial da temperatura do produto antes de sua saída na matriz e isso pode ser feito pela diminuição da temperatura de saída do molde. Esta alteração na temperatura final da matriz aquecida é feita buscando diminuir a tendência de fissura interna resultante da evaporação de solventes e monômeros não reagidos.

Contudo, deve-se reconhecer que é tão difícil transferir calor do compósito para a matriz como foi difícil de transferir calor da matriz para os materiais não reagidos na entrada do molde. Nesse contexto, a temperatura da matriz para a região menos aquecida da seção do perfil é um elemento de grande restrição para a velocidade de puxamento. Quando não se possui cuidados quanto ao controle de cura deste ponto do perfil ocorre o surgimento de defeitos superficiais, rompimento de fibras e deficiências nas diferentes propriedades do material produzido.

Parâmetros secundários do processo também fornecem boas informações sobre o processo de pultrusão. A força de puxamento é um destes

parâmetros para monitoramento do processo, juntamente com a resistência de puxamento. O nível da força de puxamento é um indicador de “saúde” do processo.

A magnitude da força não é tão importante quanto à estabilidade da força. Um aumento constante na força, por tempo prolongado, pode levar a uma gradual restrição da cavidade da matriz devido ao acúmulo de sobras de filamentos na superfície do perfil. A execução de séries de ciclos de puxamento/pausa pode ser uma forma de eliminação deste acúmulo de fibras (purga) e redução na força de puxamento. Uma mudança abrupta pode levar a formação de nós nas fibras ou até quebra de material no interior da matriz.

Outro parâmetro interessante é a resistência de puxamento. Esta resistência é o resultado da fricção interna associada com diversos fatores internos a matriz aquecida. Dentre estes fatores internos tem-se: tensão cisalhante, características de adesão entre a resina e a matriz, e contração volumétrica. Ainda não é possível identificar as contribuições individuais de cada um desses fatores na resistência total do puxamento, embora algum trabalho já tenha sido feito [10,13].

3.4. RESINAS TERMORRÍGIDAS

As resinas termofixas ou termorrígidas são materiais compostos de macromoléculas altamente ligadas umas as outras de forma a resultar em um polímero infusível e insolúvel a solventes comuns. Esta classe de polímeros, após passar por uma reação de cura, forma uma estrutura semelhante a uma rede tridimensional que não pode ser desfeita por uma simples adição de calor. Dessa forma, os polímeros termorrígidos ao serem submetidos ao primeiro ciclo de amolecimento por aquecimento, moldagem e endurecimento por resfriamento, não podem ser novamente amolecidos e moldados [14,15].

Ligações químicas ancoram uma cadeia a outra, provocando resistência a movimentos vibracionais ou rotacionais a altas temperaturas. A reticulação (processo de cura do polímero) é sempre extensiva, de forma a englobar 10 a 50% dos meros da cadeia principal. Somente aquecimento excessivo pode provocar alguma alteração no polímero, causando degradação do material [8,16].

Para cada termorrígido variando-se os reagentes iniciais ocorre a possibilidade de variar a composição e a estrutura molecular.

Na área de fabricação de compósitos, as resinas termorrígidas têm poucas aplicações em sua forma pura, sendo necessários aditivos para melhorar a processabilidade. As formulações para a utilização deste tipo de polímero em materiais compósitos normalmente compreendem uma resina (com endurecedores, inibidores e plastificantes) e cargas ou reforços. A resina e seus aditivos conferem a coesão à mistura, fornecendo estabilidade dimensional, estabilidade ao calor, resistência química e resistência à chama. Os reforços podem influenciar nas propriedades também, sobretudo nas estabilidades dimensional e ao calor, mas seu efeito principal é na tensão de ruptura e tenacidade do produto final. Cargas especiais e aditivos podem influenciar também nas propriedades mecânicas, especialmente na estabilidade dimensional, mas elas são usadas principalmente para conferir uma melhor resistência a chama, estabilidade frente a radiação ultravioleta (UV) ou resistência elétrica[6].

A seguir, na Tabela 4, as principais características e limitações nas resinas termofixas mais utilizadas:

Tabela 4 - Características e limitações de algumas resinas [6].

Tipo de Resina	Características	Limitações
Epóxi	Excelentes propriedades em compósitos; Ótima resistência química; Boas propriedades térmicas; Baixa retração de volume na cura.	Longos ciclos de cura; Melhores propriedades obtidas apenas com cura a elevadas temperaturas; Irritante a pele.
Fenólica	Ótimas propriedades térmicas; Boas propriedades frente ao fogo (chama auto-extinguível), Boas propriedades elétricas	Limitação de cor, Baixa resistência a álcalis; Impossibilidade de contato com alimentos.
Poliéster	Ampla escolha de resinas – fácil utilização; Cura a temperatura ambiente ou a temperaturas elevadas; Boas propriedades químicas e elétricas.	Emissão de estireno; Retração de volume no processo de cura; Flamabilidade;
Polimida e Poliamida-imida	Excelentes propriedades térmicas; Boas propriedades elétricas; Boas propriedades frente ao fogo; Boas propriedades em compósitos.	Escolha restrita de cores; Resistência elétrica; Resistência a ácidos e álcalis

Poliuretana	Boas propriedades em compósitos; Excelente resistência química; Alta resistência ao impacto; Boa resistência à abrasão.	Natureza do isocianato como endurecedor; Cor; Processo de cura a seco.
Silicone	Excelentes propriedades térmicas; Excelente resistência química; Excelentes propriedades elétricas; Boas propriedades frente ao fogo (chama auto-extinguível); Resistência à hidrólise e a oxidação; Não tóxico.	Longos ciclos de cura; Perda de adesão; pode ser curado somente a altas temperaturas.
Vinil Éster	Boa resistência à fadiga; Excelentes propriedades em compósitos; Excelente resistência química; Boa tenacidade.	Emissão de estireno; Retração de volume no processo de cura; Flamabilidade;

3.5. RESINAS EPÓXI

3.5.1. Introdução

O termo resinas epóxi é bastante abrangente e se refere às formas curadas e não-curadas de resinas. Com o desenvolvimento tecnológico foi possível conferir propriedades especiais à resina curada e então desenvolver o uso e aplicação de resinas epóxi. Dentre estas propriedades destacam-se boa adesão a diversos substratos, tenacidade relativamente alta, boa resistência a intempéries, alta resistência elétrica, baixa contração volumétrica, entre outras propriedades. Outro fator bastante importante que atrai a atenção às características da resina epóxi é a sua adaptação aos mais diferentes tipos de processos industriais e aplicações [17,18]. A reação de cura, que é uma reação exotérmica, pode se proceder em temperatura ambiente ou temperaturas elevadas, ou também com a utilização de radiação ultravioleta. Procedimentos de cura específicos podem ser usados visando obter características especiais na resina reticulada. A combinação de endurecedores, aditivos e catalisadores conduzem a uma melhor otimização do processo de cura, resultando em resinas com aplicações de engenharia. Um importante fator tecnológico que também favorece as resinas epóxi é o tipo de reação de cura. A reação se procede em etapas, sem a liberação de sub-produtos voláteis. Esta forma de reação facilita a operação, pois não é necessária a aplicação de pressão para evitar a emissão de vapores tóxicos em processos de moldagem ou conformação.

3.5.2. Histórico

As primeiras resinas epóxi comerciais foram as resinas sintetizadas a partir da reação de bisfenol A e epicloridrina. Estas resinas foram identificadas e sintetizadas por Castan of de Trey Freres Ltd., Suíça, em 1938, e Greenlee of Devoe and Raynolds em 1939 [19]. Em 1943 produtos básicos como endurecedores e aditivos foram patenteados, mas as composições se limitavam a aplicações para odontologia. Ciba-Geigy, sob licença, conduziu importantes pesquisas resultando em 1945 a primeira patente de aplicação de resinas epóxi como adesivos. A venda comercial destes produtos ocorreu pouco tempo depois, em 1946.

As grandes contribuições seguintes foram da Shell Chemical, como fabricante de epicloridrina, e da Union Carbide, como produtor de bisfenol e resinas fenólicas. No final dos anos 50 e início dos anos 60, a comercialização de resinas epóxi já era feita por Shell, Devoe and Raynolds (atualmente Celanese), Union Carbide, Ciba-Geigy, Dow e Reichhold. Posteriormente, Union Carbide e Ciba-Geigy desenvolvem epóxidos cicloalifáticos via uma rota por oleofinas. Buscando melhorar propriedades como resistência a altas temperaturas e outras propriedades especiais, foram sintetizadas diversas resinas multifuncionais. As empresas que mais se empenharam neste sentido foram a Ciba-Geigy, Celanese, Shell, e Union Carbide, conseguindo grandes avanços em 1965. O desenvolvimento de epóxidos combinadas com novolacas a base de cresol foi feito por Koppers e o produto posteriormente comercializado pela Ciba-Geigy.

Nos anos 70, grandes pesquisas envolvendo a aplicação de hidantoínas pela Ciba-Geigy resultaram nas primeiras resinas epóxi com anéis heterocíclicos. Em 1976 Shell Chemical introduz no mercado materiais fabricados com bisfenol A hidrogenado visando a fabricação de resinas resistentes a radiação UV para competir com resinas poliuretânicas alifáticas[19].

Atualmente, fazendo-se os tratamentos necessários, as resinas epóxi são aplicáveis em diversos processos incluindo adesivos, vernizes, aplicações eletrônicas (encapsulamento de componentes), placas de circuitos impressos, e inclusive em aplicações em estruturas e compósitos. Na Figura 14 são apresentados alguns dados sobre as aplicações da resina epóxi:

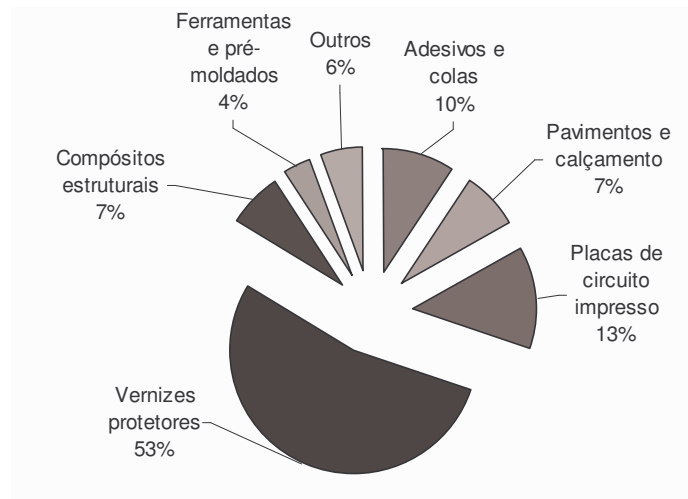


Figura 14 – Distribuição do mercado: vendas internas de resina epóxi nos Estados Unidos em 1996 por segmento de mercado [19].

A versatilidade da aplicação de resinas epóxi credencia a resina aos mais diferentes tipos de processos alcançando extremos não imagináveis até então para um material de natureza orgânica.

3.5.3. Principais Resinas Epóxi

Epóxis são monômeros ou pré-polímeros que reagem com endurecedores visando-se formar materiais termofixos de alta performance e são caracterizadas pela presença de um éter na forma de um pequeno anel cíclico de três membros comumente chamado de grupo epóxi, 1,2-epóxido, ou oxirano [17].

A concentração total dos grupos epóxi baseada no peso molecular é expresso por parâmetros conhecidos como “peso por epóxi” – do inglês *weight per epoxy* WPE - ou “peso equivalente em epóxi” - do inglês “epoxy equivalent weight” EEW. Como o peso por grupo epóxido é igual a um equivalente molar de epóxi, os termos WPE e EEW são intercambiáveis.

Em geral, as resinas epóxi comerciais são compostos ou misturas de compostos contendo mais de um grupo epóxi por molécula ou a combinação de grupos epóxido com grupos hidroxila. Com a adição de endurecedores ocorre a formação de uma rede infusível de moléculas ligadas entre si, de forma tridimensional, resultando na resina epóxi reticulada. A formação das ligações entre os grupos reativos pode ser feita basicamente de duas maneiras:

- reticulação direta, com uma reação de homo-polimerização provocada cataliticamente, resultando no acoplamento de grupos hidroxila e epóxido em uma única etapa;
- reação em duas etapas, empregando compostos reativos intermediários ou pré-polímeros;

A glicidação é a reação mais comumente usada para introduzir funcionalidade epóxi em resinas e pré-polímeros. As resinas epóxi mais usadas são à base de diglicidil éter de bisfenol A, derivado da reação entre bisfenol A e epicloridrina. Estas resinas são di-funcionais pois teoricamente contém dois grupos epóxi por molécula. Na Figura 15 é demonstrada a síntese de uma resina epóxi baseada em bisfenol A, desde a formação de seus monômeros até resina pronta para o processo de reticulação.[3].

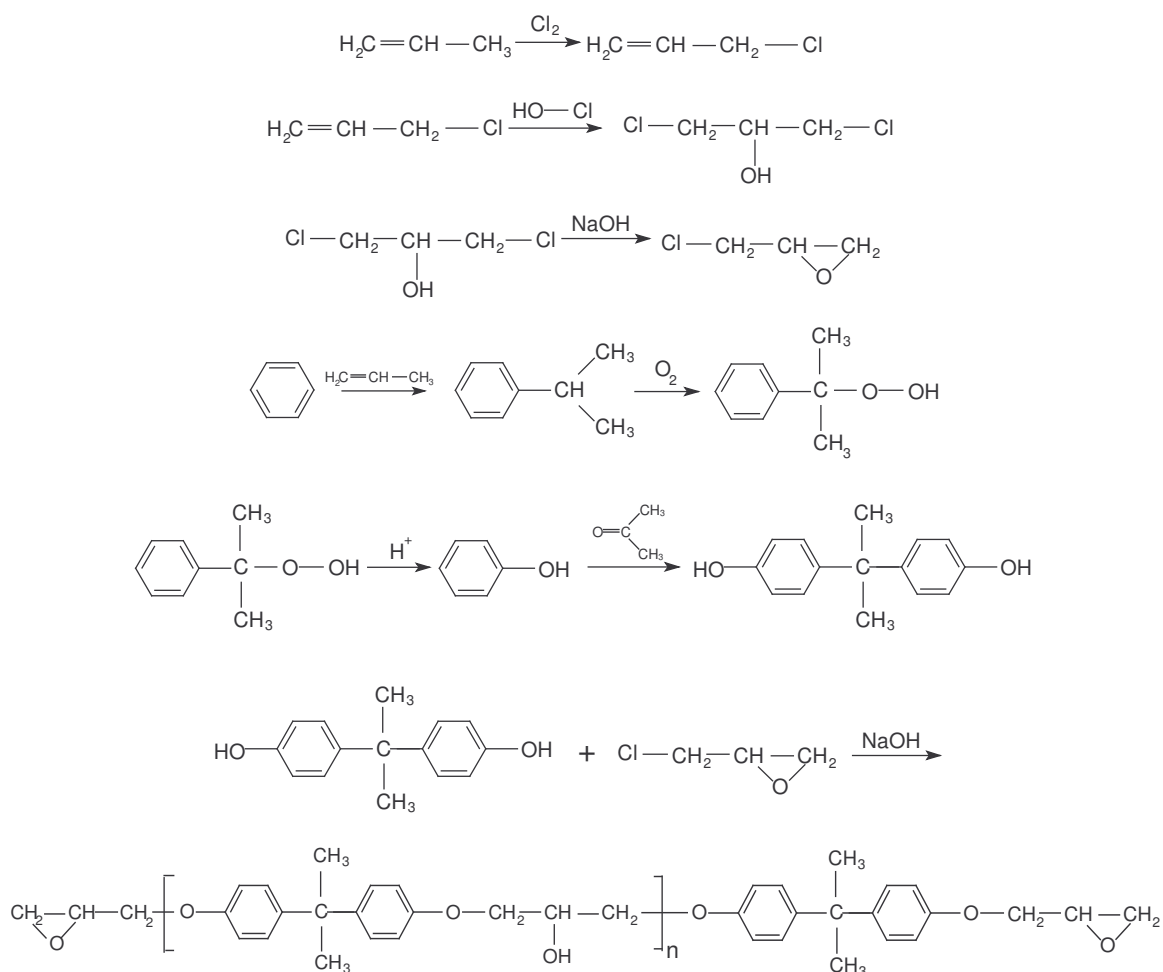


Figura 15 – Reação de síntese e estrutura molecular do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)[3].

Inicialmente é feita a reação de formação do cloreto glicidil éter, a partir do eteno, e a reação do bisfenol A, a partir do benzeno. A reação final do cloreto glicidil éter e do bisfenol A resulta no diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), que é a resina epóxi propriamente dita. Após esta etapa, o pré-polímero já está pronto para reagir com agentes de cura adequados e assumir a sua forma molecular final como uma resina reticulada.

A performance e características finais das resinas são controladas pela quantidade de bisfenol A (características como tenacidade, rigidez, e resistência a altas temperaturas), pelas ligações químicas feitas pelo éter (resistência química), e pelos grupos hidroxila e epóxi presentes (propriedades adesivas e reatividade com diversos agentes químicos de cura). Além do bisfenol, outros polióis como glicóis alifáticos e novolacas são usados para fazer resinas especiais.

A categoria de resinas epóxi também deve incluir resinas a base de compostos alifáticos ou cicloalifáticos. Algumas pesquisas realizadas já confirmaram inclusive o uso de núcleos heterocíclicos para compor famílias de resinas epóxi com propriedades elétricas superiores e resistência a intempéries. A viscosidade de resinas epóxi convencionais varia de produtos de baixa viscosidade até resinas sólidas, o que permite uma gama bem extensa de aplicações e possibilidades. Os endurecedores comumente usados para converter epóxios em resinas termofixas incluem anidridos e aminas entre outros reagentes.

As resinas epóxis, logo após as resinas poliésteres, provavelmente são as resinas termofixas mais utilizadas no mundo. As propriedades oferecidas por produtos à base de resina epóxi são superiores na maior parte das vezes as apresentadas por quaisquer outras resinas. O conjunto de propriedades físicas, mecânicas e elétricas em um único produto proporciona diversas aplicações como polímeros de engenharia. As resinas epóxi mais utilizadas são descritas logo a seguir[1]:

- Resinas epóxi à base de epicloridrina+bisfenol A: A maioria das resinas epóxi usadas atualmente são produtos líquidos da reação entre epicloridrina e bisfenol A, normalmente chamadas epóxios Epi-Bis. Esta mistura resulta em resinas com diferentes tipos de viscosidade, adequadas as mais diversas aplicações. Neste tipo de resina têm-se sistemas que vão de uma condição líquida até uma forma sólida,

com fusão a temperaturas superiores a 175^oC. Geralmente para altos pontos de fusão ocorrem maiores viscosidades e para estas resinas normalmente menos endurecedor é necessário. Assim, as propriedades de cura para as resinas apresentadas são praticamente as mesmas, com o detalhe de que a viscosidade aumenta e atua diretamente nas propriedades físicas do material, aumentando propriedades inclusive como a tenacidade das resinas. A indústria de componentes eletrônicos é uma das grandes consumidoras de resinas epóxi, buscando resinas com baixas contaminações por íons, particularmente íons cloro e sódio. A montagem de circuitos impressos é uma tecnologia de alta precisão e a presença de íons pode provocar alguma degradação da resina, prejudicando o isolamento elétrico do material.

- Resinas epóxi cicloalifáticas: As resinas epóxi cicloalifáticas são caracterizadas por um anel saturado presente na estrutura. Estas resinas são livres de reações de hidrólise provocadas por cloretos, o que garante melhores propriedades eletrônicas. Resinas Epi-Bis são sensíveis a esta reação, como já exposto, possuindo boas propriedades elétricas, mas não tão boas quanto às apresentadas por resinas cicloalifáticas. As resinas cicloalifáticas possuem uma resistência superior a arcos elétricos, boas propriedades elétricas sob condições adversas, boa resistência a alterações climáticas, boa retenção de cor. A grande maioria de transformadores de alta capacidade é feita com cicloalifáticos [7].

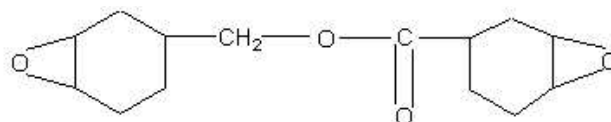


Figura 16 – Estrutura química de um cicloalifático epoxidado usado na formação de uma resina epóxi a base de cicloalifáticos.

Algumas resinas deste grupo possuem viscosidades bastante baixas, servindo como diluentes reativos na confecção de laminados. A maioria dos cicloalifáticos é curada com anidridos, mas alguns cicloalifáticos também reagem com aminas. Sistemas epóxi com resinas cicloalifáticas apresentam vantagens sobre outros sistemas compostos à base de glicidil éter, sobretudo na habilidade de reagir e produzir ligações químicas bastante fortes sobre superfícies de materiais limpos precariamente ou até sobre metais contaminados com óleos [1].

- Resinas epóxi a base de novolacas: resinas novolacas à base de fenol ou cresol reagem com epiclоридrina e produz resinas epóxi a base de novolacas. As novolacas são líquidos altamente viscosos ou semi-sólidos. A sua mistura com resinas epóxis melhora as propriedades físicas da resina resultante, melhorando inclusive o seu manuseio. A viscosidade destes sistemas normalmente é bastante alta, mas decai rapidamente com a adição de calor. Elas curam mais rápido que resinas epóxi Epi-Bis e apresentam altos calores de reação. A resistência a solventes e outros produtos químicos em resinas epóxi à base de novolacas é excelente. A multifuncionalidade presente nesta resina contribui para altas reatividades e uma alta densidade de ligações. A estabilidade térmica de resinas epóxi à base de novolacas fenólicas é bastante útil em adesivos, laminados estruturais e elétricos, tintas e vernizes, e para encapsulamento para elevadas temperaturas de serviço.

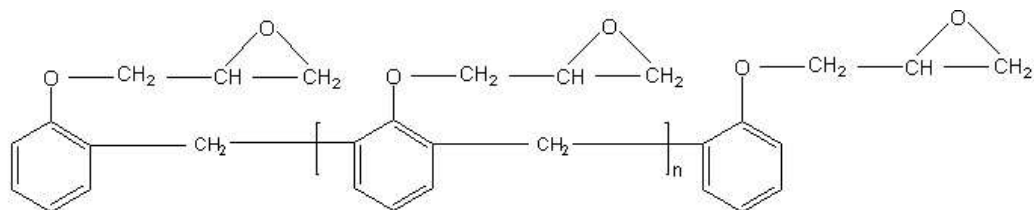


Figura 17 –Estrutura química de uma resina epóxi a base de novolaca.

- Resinas epóxi à base de bisfenol F: As resinas epóxi feitas a partir de bisfenol F apresentam uma baixa viscosidade, permitindo a incorporação de altos valores de cargas. A alta concentração de grupos epóxi e alta funcionalidade em resinas com bisfenol F resultam em resinas com resistência química comparada outras resinas epóxi convencionais. Este tipo de resina epóxi é usado em sistemas com alto teor de sólidos e com alta resistência mecânica, como tanques e linhas de tubulação, pisos industriais, estradas e pontes, adesivos estruturais, vernizes isolantes entre outras aplicações [19] .

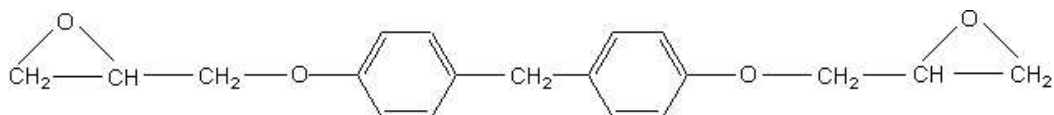


Figura 18 – Estrutura química da molécula de bisfenol F epoxidada.

- Resinas epóxi bromadas: Esta variedade de resina epóxi é largamente utilizada quando são necessárias propriedades antichama no material que se quer produzir.

Compostos a base de outros halogênios, como flúor, também possuem excelente resistência à chama, além de uma boa resistência a intempéries. O aumento do teor de halogênios geralmente provoca o aumento da viscosidade da resina e são comuns resinas produzidas com outros halogênios como cloro também.

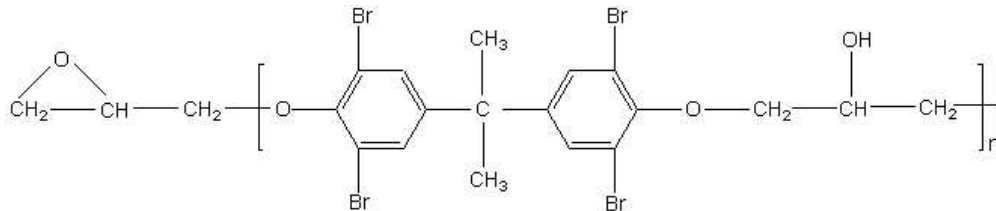


Figura 19 –Estrutura química de uma resina epóxi bromada.

- Resinas epóxi derivadas de fenóis e glicidil éter polinucleares: Esta é uma das primeiras resinas polifuncionais disponíveis comercialmente. A sua polifuncionalidade proporciona um melhoramento da estabilidade térmica, resistência química, e propriedades mecânicas e elétricas de sistemas a base de bisfenol A . Pode ser usada em compostos pré-moldados e adesivos, e também como um aditivo para melhorar a performance de sistemas para laminação, sendo utilizada sólida ou em solução.

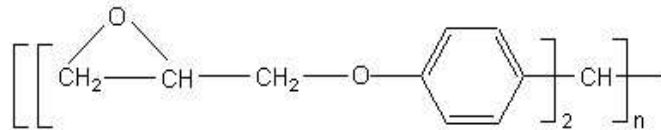


Figura 20 –Estrutura química de uma resina epóxi derivada de fenóis e glicidil éter polinucleares.

3.5.4. Endurecedores

Os endurecedores usados na mistura ditam a maior parte das regras determinando as propriedades finais, assim como o acabamento e o controle da reticulação dos produtos a base de resinas epóxi. As maiores classes de endurecedores para resinas epóxi são aminas alifáticas, aminas aromáticas, anidridos, endurecedores catalíticos (catalisadores) [1]. Normalmente, misturas de endurecedores são usadas para modificar o ciclo de cura de um composto e suas propriedades quando curado. Abaixo se tem maiores detalhes para cada um dos endurecedores mencionados:

- Aminas alifáticas: Aminas alifáticas como dietilenotriamina (DETA) são amplamente usadas para a cura de resinas epóxi em temperatura ambiente usando pequenas quantidades de resina ou filmes. Este tipo de amina proporciona reações altamente exotérmicas durante a cura. Isso provoca superaquecimento se utilizado em quantidades maiores de resina, prejudicando as propriedades finais do produto que se deseja fabricar. Dentre as desvantagens deste tipo de reagente pode-se citar pequenos tempos de uso em mistura com a resina e a tendência de se misturar com ar facilmente, o que termina inibindo o endurecedor para a sua função. DETA e agentes similares são usados para adesivos, vernizes e laminados do tipo *wet-lay-up*. Dentre as aminas alifáticas também ocorrem endurecedores mais lentos, como dimetilaminopropilamina e dietilaminopropilamina. Estes são requisitados em aplicações como manufatura de estruturas (carcaças de objetos), moldagem e outros processos que façam uso de maiores quantidades de resina. Endurecedores como estes, diferentemente do DETA, não oferecem problemas quanto ao calor liberado na reação de cura. O calor necessário à cura é fornecido com estufas ou fornos sem provocar degradações no material. As aminas alifáticas podem produzir resinas epóxis de boa qualidade utilizáveis em temperatura na faixa de 80 a 100⁰C e com boas resistências elétricas, físicas e químicas em temperaturas superiores a 70⁰C.

- Aminas aromáticas: Este tipo de amina normalmente se apresenta em uma forma sólida e é usada em temperaturas moderadas como endurecedor. Pode-se citar como exemplos deste tipo de material metafenilenodiamina (MPDA) e metileno dianilina (MDA). Estas aminas são geralmente solubilizadas em misturas líquidas devido ao inconveniente de dissolver em resina aquecida. O tempo de cura necessário para ocorrer a cura é geralmente maior do que o observado para aminas alifáticas [20]. Resinas misturadas com aminas aromáticas levam cerca de duas horas a 80⁰C, seguidas por mais duas horas a 150⁰C. As resinas produzidas apresentam boa resistência química e boa propriedade elétrica, e demonstram as melhores propriedades físicas entre todos sistemas epóxis existentes. A temperatura de uso indicada para os produtos feitos com este tipo de endurecedor é de 135⁰C. As aminas aromáticas também oferecem a vantagem de possibilitar o uso em misturas de resina e endurecedor em sistemas parcialmente curados, possibilitando

o uso de calor para fundir a mistura, se necessário, sem a necessidade de atingir um estágio completo de cura.

- Anidridos: Resinas epóxi curadas com anidridos são úteis em temperaturas mais altas que resinas curadas com outros endurecedores. Assim como no caso das aminas aromáticas, é indicado o uso na forma de soluções com o endurecedor. A quantidade de anidrido também deve ser bem controlada, podendo prejudicar a performance do material em altas temperaturas, se forem colocados excessos de reagente. Dentre as vantagens do uso de anidridos é que estruturas de grande porte podem ser produzidas com anidridos devido à baixa liberação de calor durante a reação de cura. A maioria das resinas epóxi a base cicloalifáticos é curada com anidridos também. A grande desvantagem fica por conta da necessidade de fundir os materiais que são sólidos em temperatura ambiente e de longos ciclos de cura em altas temperaturas. Como exemplo deste tipo de endurecedor tem-se anidrido ftálico (PA), anidrido metil nadico (MNA) e dianidrido piromelítico dentre outros.

- Endurecedores catalíticos: Este tipo de endurecedor é um grupo de compostos que promovem a reação epóxi/epóxi sem serem consumidos no processo. Aminas terciárias e sais de aminas, por exemplo, possuem um tempo de uso de 2 a 24 horas. Sistemas estáveis podem ser desenvolvidos com diversos tipos de catalisadores como complexos de trifluoro-boro. A quantidade de catalisador usado varia de 2 a 10 partes para 100 partes de resina. Alguns dos catalisadores mais utilizados são os seguintes: benzildimetilamida (BDMA), trifluoro-boro monoetilamina (BF₃.MEA) e 2-metilimidazol (2-MI) [20]. A seguir, na Tabela 5, um resumo das aplicações, vantagens e desvantagens dos diferentes endurecedores utilizados.

Tabela 5 – Endurecedores para resinas epóxi [20].

Tipo	Vantagens	Desvantagens	Aplicações Típicas
Aminas Alifáticas	Cura a temperatura ambiente, baixa viscosidade, baixo custo na mistura.	Altamente irritante a pele, alta pressão de vapor, taxas de mistura críticas, mudança de cor com o tempo.	Engenharia civil, adesivos, encapsulamento de peças, carcaças de equipamentos.
Poliamidas	Cura a temperatura ambiente, toxicidade, resiliência, tenacidade	Alto custo na mistura, alta viscosidade, baixa resistência ao calor, baixa pressão de vapor.	Engenharia civil, adesivos e vernizes.

Amidoaminas	Volatilidade reduzida, taxas de mistura convenientes, boa tenacidade.	Fraca performance a temperaturas elevadas, alguma incompatibilidade com resinas epóxi.	Adesivos para construção e ligante para concretos.
Aminas Aromáticas	Resistência ao calor moderada, boa resistência química.	Sólido a temperatura ambiente, longos ciclos de cura a temperaturas elevadas.	Encapsulamento de peças, adesivos e tubos para enrolamento de fios.
Agentes Catalíticos	Longo tempo de uso, alta resistência ao calor.	Baixa resistência a umidade, longos ciclos de cura a temperaturas elevadas.	Adesivos, encapsulamentos elétricos, tintas em pó, laminados para aplicações elétricas.
Anidridos	Boa resistência ao calor, boa resistência química.	Longos ciclos de cura a temperaturas elevadas, taxas de mistura críticas..	Encapsulamento de peças, adesivos e tubos para enrolamento de fios.
Uréia/Formaldeído	Boa cor como filme, boa adesão.	Cura a temperaturas elevadas.	Esmaltes de secagem rápida, primers e tintas especiais.
Fenol/Formaldeído	Boas propriedades a temperaturas elevadas, boa resistência química.	Sólido, baixa resistência a intempéries.	Tintas em pó, moldagem de compostos.

3.5.5. Aditivos

Aditivos são produtos químicos responsáveis pelo melhoramento de propriedades na resina produzida ou conferir alguma propriedade que a resina não possui [20]. Dentre os tipos de aditivos aplicáveis às resinas epóxi, existem diluentes reativos, flexibilizantes reativos, extensores, estabilizantes, retardadores de chama, cargas, corantes e pigmentos, e plastificantes. Abaixo, maiores detalhes de cada um destes aditivos:

- Diluentes reativos: A ação dos diluentes reativos é diretamente vinculada a redução de viscosidade do sistema epóxi. Como exemplo de diluentes pode-se citar o butil glicidil éter. Ele atua reduzindo a viscosidade de valores da ordem de 12000cP para uma resina epóxi Epi-Bis, para valores da ordem de 2500cP quando adicionado em 5 partes para 100 partes de resina. Normalmente o valor limite para a utilização de diluentes é da ordem de 5% na concentração total do sistema. Valores superiores a

5% provocam perdas nas propriedades da resina, reduzindo consideravelmente propriedades elétricas, mecânicas e químicas.

- Flexibilizantes reativos: Os flexibilizantes atuam aumentando flexibilidade, adesão, resistência química e modificando propriedades elétricas. Como exemplos tem-se os polisulfetos, uretanas, polibutadienos, poliésteres que copolimerizam facilmente com resinas epóxis.

- Extensores: Asfaltos, ceras e graxas são extensores não-reativos usados para modificar propriedades de resinas epóxi e reduzir o custo dos compostos. Geralmente este tipo de aditivo é usado em aplicações onde são necessários grandes volumes de material como em pavimentos e construções. Novas resinas estão sendo desenvolvidas baseadas em redes interpenetrantes e fazem uso amplamente deste tipo de aditivo. Como exemplo destes casos, existem as redes produzidas da associação de epóxis com poli(butil acrilato), buscando uma maior resistência a fraturas.

- Estabilizantes: Utilizados para casos onde a resina epóxi sofra grande efeito das condições ambientais do seu local de aplicação. Evitam, principalmente, a deterioração em termos de integridade mecânica pela exposição à radiação, tal como a ultravioleta, e pela oxidação dos polímeros pela reação com moléculas de oxigênio.

- Retardadores de Chama: Este tipo de aditivo aumenta a resistência a flamabilidade. Atua diretamente pela interferência no processo de combustão na fase gasosa ou pela iniciação de uma reação química que causa o resfriamento e o fim da chama. Alguns exemplos dos retardadores usados em sistemas epóxi são pentabromodifenil óxido, decabromodifenil óxido entre outros compostos halogenados como parafinas e compostos alicíclicos clorados [4].

- Cargas: A maioria das resinas comerciais possui cargas na forma de pós ou fibras. As cargas têm grande influência nas propriedades de uma resina epóxi. Elas melhoram a resistência à tração e compressão, à abrasão, aumentam a dureza e a estabilidade térmica, modificam a viscosidade da resina não curada, aumentam o tempo de uso da resina, reduzem a exotermia, reduzem a contração volumétrica durante a cura, aumentam a condutividade térmica, reduzem a expansão térmica, e

aumentam a resistência química e a solventes. Normalmente as cargas possuem baixo custo e suas características físicas garantem reprodutibilidade na composição, tamanho de partícula e forma. A incorporação das cargas é feita facilmente na resina epóxi, permanecendo em suspensão na mistura. Substituem em algum volume a maioria das resinas de custo mais elevado, diminuindo o preço do produto final [7].

- Corantes e pigmentos: Estes aditivos são responsáveis pela coloração da resina. Os corantes dissolvem-se até fazer parte da estrutura molecular do polímero. Os pigmentos não se dissolvem, permanecendo como fase separada; consistem de partículas de pequeno tamanho. A tolerância de pigmentos e corantes, orgânicos e inorgânicos pelas diferentes resinas termofixas é grande e para o caso das resinas epóxi a situação não é diferente.

3.5.6. Cinética e Reação de Cura

A reação de cura de sistemas epóxi é um processo complexo envolvendo reações entre um pré-polímero e um agente de cura, além de ser responsável pela mudança nas propriedades químicas e físicas do material a ser fabricado [21].

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica muito útil para seguir a evolução de processos exotérmicos, permitindo determinar parâmetros termodinâmicos e cinéticos, como calor (entalpia) de reação e energia de ativação da reação de cura, temperatura de transição vítrea, constante de velocidade, ordem de reação e velocidade de reação da cura [22,23].

No estudo do comportamento cinético por DSC pode-se observar ainda os perfis das curvas da reação de cura de um sistema, a determinação da melhor temperatura ou condições de preparação de mistura de compósitos [24,25]. Dois métodos experimentais básicos tem sido utilizados para avaliar a cinética de reação de cura de resinas termorrígidas através de DSC: o método de varredura dinâmica (fluxo de calor em função da temperatura) e o método em condições isotérmicas (fluxo de calor em função do tempo). O método isotérmico permite avaliar o grau de cura do sistema [26]. O método dinâmico permite avaliar a cinética da cura da reação

e, subdivide-se em métodos que consideram uma única varredura e os que consideram múltiplas varreduras dinâmicas [27,23].

Todo estudo cinético descreve-se pela equação básica que relaciona a taxa de conversão de reação $d\alpha/dt$, em função da concentração de um dos reagentes $g(\alpha)$ por meio da constante de velocidade k , à temperatura constante, como descrito abaixo [28]:

$$d\alpha/dt = k.g(\alpha) \quad (1)$$

Como a força motriz da reação de cura da maioria das resinas termorrígidas é a temperatura, o efeito da temperatura então é introduzido através da equação de Arrhenius. Na equação de Arrhenius é feita a determinação da constante de velocidade $k = A \exp(E/RT)$, onde E é a energia de ativação, R a constante dos gases, T a temperatura absoluta, e A o fator pré-exponencial. Assim a velocidade da reação aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura.

Substituindo k em (1) segundo a equação de Arrhenius obtém-se:

$$d\alpha/dt = A.\exp(-E/R.T). g(\alpha) \quad (2)$$

Para sistemas termorrígidos que obedecem a cinética de reação de cura de ordem n , a taxa de conversão é função do consumo do reagente, assumindo-se que $g(\alpha) = (1-\alpha).n$, onde α é a concentração fracionária dos reagentes consumidos no tempo t , denominado também grau de conversão:

$$d\alpha/dt = A.\exp(-E/R.T).(1-\alpha).n \quad (3)$$

Considerando-se o grau de conversão, α , proporcional ao calor envolvido, e assumindo a dependência da temperatura com a equação de Arrhenius, equação (2) torna-se a base para os métodos cinéticos dinâmicos que utilizam múltiplas varreduras como o método de Kissinger [29] e Osawa [30], que relacionam a temperatura máxima do pico da reação de cura do sistema com a velocidade de aquecimento, e o método de Meia Largura [27,31] o qual avalia a T_{max} em diferentes velocidades de aquecimento.

O método da Meia Largura em relação aos métodos de Kissinger e Osawa apresenta as seguintes vantagens:

- Simplicidade, inerente a todos os métodos dinâmicos de múltiplas varreduras, na qual a T_{max} para diferentes velocidades de aquecimento é o parâmetro principal da avaliação;
- Exclusão de fontes de erro na determinação dos parâmetros como grau de conversão e ordem da reação eliminando, conseqüentemente, erros advindos da utilização de diferentes equipamentos;
- Não utilização direta das velocidades de aquecimento nos cálculos de energia de ativação eliminando assim a influência do equipamento neste parâmetro.

O método de Kissinger [31] utiliza parâmetros termodinâmicos obtidos de termogramas de DSC de amostras avaliadas em diferentes velocidades de aquecimento (5, 10, 15, 20, 25 e 30 °C/min) entre 25 a 250 °C. A equação de Kissinger baseia-se na segunda derivada da equação $d\alpha/dt = A \cdot \exp(-E/R.T) \cdot (1-\alpha)^n$ com relação à temperatura. Supondo ser verdadeira a relação $d\alpha/dt = (d\alpha/dT) \cdot (dT/dt) = (d\alpha/dT) \cdot \phi$, onde $\phi = dT/dt$ é a velocidade de aquecimento, tem-se:

$$d\alpha/dt = (A/\phi) \cdot \exp(-E/R.T) \cdot (1-\alpha)^n \quad (4)$$

Derivando-se (3) em relação à temperatura, obtém-se:

$$(d^2\alpha/dT^2) = (d\alpha/dT) \cdot [E/R.T^2 - (d\alpha/dT) \cdot n/(1-\alpha)]$$

Considerando-se que a derivada é igual a zero no ponto máximo do pico da reação de cura no termograma de DSC, ou na temperatura máxima da reação de cura, T_{max} , e o α_C nesta T , tem-se:

$$E/(R.T_{max}^2) = (d\alpha/dT)_{max} \cdot [n/(1-\alpha_C)] \quad (5)$$

Se $T_{max} = (d\alpha/dT)_{max}$ e α_C são medidos e n é conhecido, então a energia de ativação pode ser calculada. Combinando-se (4) e (5) e rearranjando tem-se:

$$(A/\phi) \cdot \exp(-E/R.T) \cdot n(1-\alpha_C)^{n-1} = E/(R.T_{max}^2) \quad (6)$$

O produto $n(1-\alpha_C)^{n-1}$ é dependente de ϕ , porém pode ser próximo da unidade. Assim (6) pode ser simplificada:

$$(A/\phi).exp(-E/R.T) = E/(R.Tmax^2) \quad (7)$$

Obtendo-se o logaritmo desta equação e diferenciando-a em função de T, tem-se:

$$\ln(\phi / Tmax^2) = -(E/R).(1/Tmax) \quad (8)$$

Assim, o método de Kissinger fornece o valor de energia de ativação, E, obtida a partir do gráfico de $\ln(\phi / Tmax^2)$ versus $1/Tmax$ para uma série de varreduras a diferentes velocidade de aquecimento, ϕ , onde $-E/R$ corresponde a inclinação da reta.

Pelo método de Osawa [32] obtém-se a energia de ativação, E, através da integração $d\alpha/dt=A.exp(-E/R.T).(1-\alpha).n$, (Equação 3), podendo também determinar-se a energia de ativação a partir da curva diferencial do termograma. Nesse método, o gráfico $\ln(\phi)$ versus $1/Tmax$ é gerado para uma série de varreduras como no método de Kissinger em diferentes velocidades de aquecimento. A inclinação da reta obtida corresponde novamente a $-E/R$ e o ponto de intercepção no eixo das ordenadas é igual a $\ln(AE/R) - \ln [g(\alpha)]$. A equação abaixo descreve a curva cinética segundo o método de Osawa:

$$\ln \phi = - E/R.Tmax + \ln (A.E/R) - \ln g(\alpha_c) \quad (9)$$

O método da Meia Largura [24, 33] se baseia no tempo de meia largura determinado em termogramas de DSC obtidos em diferentes velocidades de aquecimento, como nos métodos anteriores.

A reação de cura de uma resina termorrígida, seja na presença ou ausência de aditivos, é um processo exotérmico. No termograma de DSC a temperatura no máximo do pico relativo a reação de cura da resina é denominada de temperatura máxima da reação de cura ($Tmax$) ou temperatura onde $d^2\alpha/dT^2$ é igual a zero. Exatamente à meia altura da distância da linha de base até o máximo do pico na $Tmax$, determina-se a meia largura do pico ou a metade da largura da transição. A meia largura, em graus Celsius, pode ser convertida em unidade de tempo (minutos) através da relação $\phi = \Delta T/\Delta t$ que define a velocidade de aquecimento (ϕ).

Para diferentes velocidades de aquecimento a relação entre o tempo de meia largura ($t_{1/2}$) e a T_{max} (°C) apresenta um comportamento exponencial o qual pode ser visto como uma aproximação de Arrhenius. A variação da constante de reação (k) em função da temperatura, como já mencionado anteriormente, é geralmente descrita pela equação de Arrhenius, e esta pode ser reescrita como:

$$\ln(1/t_{1/2}) = \ln(A) - E/R.T_{max}$$

ou finalmente,

$$\ln(t_{1/2}) = E/R.T_{max} - \ln(A) \quad (10)$$

Desta maneira, pela determinação do tempo de meia largura através de (10), pode-se calcular a energia de ativação, E , a partir do Gráfico $\ln(t_{1/2})$ versus $1/T_{max}$ para uma série de varreduras a diferentes velocidades de aquecimento. A inclinação da reta é igual a E/R .

Todos os três métodos descritos são baseados em múltiplas varreduras. Outro método bastante simples e útil para a avaliação da cinética de resinas epóxi é o método de Barrett, baseado em uma única varredura.

O método de Barrett [31] é muito utilizado não apenas na determinação de parâmetros cinéticos como também para avaliar processos (gelificação e vitrificação) que estão ocorrendo durante a reação de cura. Este método considera a ordem de reação unitária e fornece a seguinte expressão para a constante de velocidade:

$$k = (dH/dt).(1/\Delta Ht).(1-\alpha) \text{ ou } \ln(k) = \ln[(dH/dt).(1/\Delta Ht)] - \ln(1-\alpha)$$

O termo (dH/dt) corresponde ao eixo das ordenadas em uma curva de DSC e a variável ΔHt é o calor total liberado durante a reação de cura, podendo ser obtido através da integração da curva de DSC obtida para o sistema em estudo. A suposição de ordem unitária é aceita para reações com resinas epóxi uma vez que diversas publicações indicam como uma boa aproximação dos valores calculados [34,35].

3.6. RESINAS EPÓXI E PULTRUSÃO

3.6.1. Seleção de Materiais

As resinas epóxi usadas em processos de pultrusão são resinas baseadas em bisfenol A simples ou modificadas. O grau de cura oferecido por sistemas como estes tende a decrescer com o aumento do peso molecular. Com o aumento do peso molecular, mais sólida a resina, de forma que se tem uma maior dificuldade de misturar-se a resina e o agente de cura. Assim, pequenas quantidades de grupos epóxi por peso de resina reagem, resultando em resinas moderadas, com resistências térmicas e químicas consideráveis.

O uso de resinas multifuncionais, como resinas modificadas, também melhora estas duas características, resultando em compósitos para aplicações especiais. Resinas com altos pesos moleculares ou altos teores de grupos epóxi por peso de resina apresentam flexibilidade e tenacidade, entre outras propriedades mecânicas. Contudo, para sistemas de resinas epóxi para pultrusão, as resinas que apresentam viscosidades mais baixas são mais adequadas ao processo. Resinas com viscosidade menor oferecem uma melhor molhabilidade dos reforços, garantindo uma boa impregnação. Estas resinas também possuem baixos valores de grupos epóxi por peso de resina, oferecendo um maior controle quanto à reatividade no processo de pultrusão.

O tipo de fibra ou reforço para pultrusão é diretamente correlacionado com o tipo de aplicação. As resinas epóxi são compatíveis com quase todos tipos de fibras disponíveis, permitindo uma ótima associação fibra/resina para em aplicações de alta tecnologia. Deve-se atentar que nem todas resinas possuem uma compatibilidade imediata, dependendo diretamente da superfície da fibra e da sua compatibilidade química com a resina epóxi. Os reforços mais usados em pultrusão são à base de fibra de vidro, sendo utilizados para aplicações especiais fibras de carbono, aramida ou polietileno de ultra-alto peso molecular. A Figura 21 ilustra um dos resultados desta combinação.

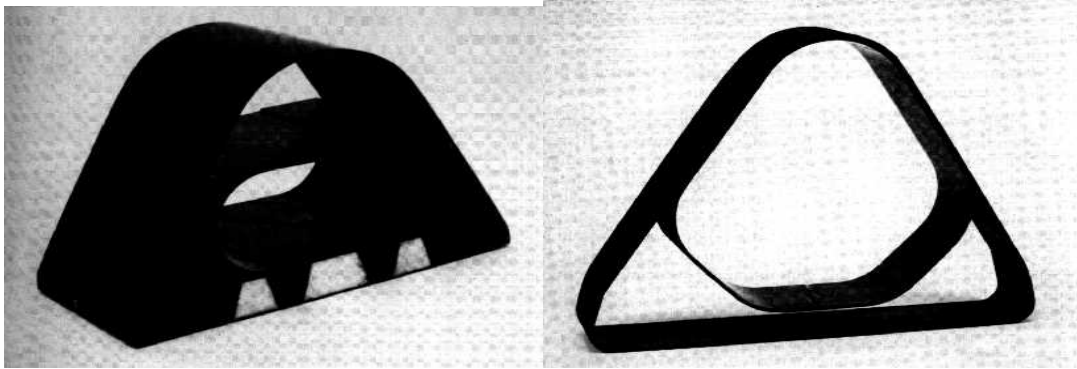


Figura 21 – Suporte para mísseis produzido por pultrusão com resina epóxi e fibra de carbono.

Os endurecedores para pultrusão com resinas epóxi são agentes que oferecem um longo tempo de uso da mistura resina e endurecedor, com um curto período de cura em temperaturas elevadas. Desejando-se obter propriedades especiais no compósito que está sendo produzido, as opções de escolha se tornam mais restritas ainda. Dadas às necessidades, apenas algumas aminas, sobretudo as aminas aromáticas, e anidridos são apropriados ao processo.

As cargas e demais aditivos usados nas resinas para pultrusão também são utilizáveis em resinas epóxi. Cargas de produtos inorgânicos, como carbonato de cálcio, sílica e alumina, são amplamente usados. Algumas argilas proporcionam algumas propriedades especiais como uma maior resistência química, propriedades dielétricas, melhorando inclusive o acabamento do perfil pultrudado. Com relação a os aditivos utilizados, os desmoldantes são os aditivos de maior importância. Os desmoldantes são produtos utilizados junto à mistura da resina que proporcionam uma melhor lubrificação do molde, permitindo que o perfil recém curado saia com mais facilidade da matriz aquecida. Os desmoldantes mais usados na pultrusão são estearatos metálicos e ésteres de fosfatos.

3.6.2. Processamento

A resina epóxi apresenta diversas características que a tornam sua aplicação bastante desafiadora. Altos valores de viscosidade, longos períodos de tempo de gel e baixas taxas de cura, quando comparados com outras resinas, são alguns dos fatores que dificultam o desenvolvimento dos processos de pultrusão empregando resinas epóxi [3]. Na Tabela 6 abaixo ficam claras as diferenças entre resinas epóxi e resinas poliéster e éster vinílicas.

Tabela 6 – Comparação de propriedades físicas e químicas de resinas utilizadas em pultrusão[3].

Propriedades/Resinas	Poliéster / Éster vinílica	Epóxi
Viscosidade (mPa s)	Baixa (500 – 2000)	Alta (3000 ou mais)
Taxa de cura	Rápida	Lenta
Tempo de gel	Curto (segundos)	Longo (minutos)
Conversão até gelatinização	10 – 30 %	Maior que 50%
Contração (% volume)	6 – 12	1 – 6
Efetividade do desmoldante	Boa	Fraca
Velocidade de processo	0,6 – 1,5 m/minuto	7 – 10 cm/minuto

A viscosidade é uma das primeiras grandes diferenças entre as resinas apresentadas logo acima. Com uma viscosidade mais reduzida, as resinas poliéster e éster vinílica não possuem problemas relevantes quanto a molhabilidade e impregnação das fibras. O mesmo não pode ser dito com relação às resinas epóxi, que apresentam viscosidades bastante elevadas.

Considerando resinas poliésteres e éster-vinílicas é observada uma contração volumétrica equivalente a duas vezes a encontrada em resinas epóxi. Resinas poliésteres também gelatinizam primeiro, com uma expansão contínua, seguida posteriormente de uma rápida contração volumétrica. No caso de resinas epóxi tem-se um comportamento bastante diferente, ocorrendo contração volumétrica antes da gelatinização, em uma taxa lenta e contínua de contração.

Isso representa para o processo que perfis produzidos com resinas epóxi exercem maiores forças de atrito contra a matriz em toda a sua passagem enquanto ocorre a cura. O aumento da quantidade de particulados e de aditivos fibrosos pode ser empregado a fim de se reduzir à contração volumétrica progressivamente com maiores cargas de reforçantes. Como consequência direta, ocorre uma necessidade de elevadas forças de puxamento para compensar a maior resistência oferecida, apesar do uso de desmoldantes e cargas para amenizar este problema.

Resinas poliésteres e éster-vinílicas alcançam o estado de gel em níveis mais baixos de conversão (10-30%) do que o observado com as resinas epóxi (40-60%). Para que haja redução das forças internas na matriz, deve-se diminuir a

zona de gel e ocorrer à rápida cura neste trecho. Este comportamento para resinas poliéster é um dos fatores que influencia sensivelmente a produtividade com esta resina. De forma contraditória, as resinas epóxi possuem uma maior dificuldade para a realização de uma cura completa, permanecendo em uma condição “líquida” até cerca de 40% de conversão. Este comportamento leva a um aumento da zona de gel, justificado pela necessidade de um estágio mais avançado de cura para que a resina comece a se solidificar.

Consideradas as informações com relação à viscosidade, contração volumétrica e conversão para resinas epóxi, consegue-se explicar a baixa produtividade de perfis produzidos (vide velocidade de processo na Tabela 9). Dentre os principais problemas que ocorrem durante o processo tem-se [36]:

- Viscosidade no banho de resina: viscosidades altas reduzem a molhabilidade das fibras reforçantes e a princípio não tem relação direta com a velocidade de puxamento. Apesar disso, problemas podem surgir na medida que a velocidade seja aumentada. Com o aumento da velocidade do processo ocorre uma redução no tempo de imersão das fibras e a partir deste instante a viscosidade se torna um parâmetro bastante relevante. A quantidade de resina presente no perfil torna-se mais reduzida, interferindo na coesão entre as fibras e prejudicando sensivelmente propriedades mecânicas e físicas, como resistência à tração e abrasão respectivamente.

- Tensões no puxamento dos perfis: para menores velocidades de processo, ocorrem menores tensões de puxamento. De maneira recíproca, para maiores velocidades de processo ocorrem altas tensões de puxamento, provocando rompimento no perfil ou formação de defeitos na superfície do pultrudado (escamação e exposição de fibras);

- Comprimento da matriz aquecida dedicada à cura do perfil: altas velocidades de processo reduzem o tempo de residência do perfil dentro da matriz. A diminuição do tempo dedicado à cura do perfil, resulta um perfil com fracas propriedades mecânicas, físicas e químicas. O pultrudado pode apresentar um acabamento e aparência tolerável, mas com características distantes do que realmente pode ser obtido.

As dificuldades apresentadas com relação às resinas epóxi exigem uma maior habilidade nas operação do processo, bem como maiores conhecimentos sobre o comportamento da resina nas diferentes situações possíveis. As diferenças apresentadas entre as resinas poliéster e éster vinílicas em relação à resina epóxi mostram que não é possível substituir de forma imediata uma resina por outra no processo de pultrusão, sendo necessários diversos estudos prévios com relação à resina. A cinética da reação de cura, a temperatura exotérmica de cura (T_c) e as características de gel são bastante diferentes para cada situação, o que termina por dificultar a operação para a produção de perfis pultrudados. Em outros processos de produção de compósitos, a influência da resina matriz não é tão sentida quanto ao que ocorre na pultrusão. Para a pultrusão são necessários cuidados para adaptar-se as resinas, bem como um ótimo conhecimento de como estas irão se comportar no processo, sob pena de se sofrer grandes perdas de produção e maquinário.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

As resinas epóxi utilizadas como referência para este estudo foram Araldite GY-281 (resina epóxi a base de bisfenol F), Araldite GY-260 (resina epóxi a base de bisfenol A), Araldite LY-553 (resina epóxi especial para laminação). O endurecedor utilizado foi Aradur 960 (endurecedor/ acelerador a base de amina terciária). Todos reagentes são de origem comercial, fornecidos pela Aralsul S.A., representante da Vantico S.A. e foram usados conforme recebidos, seguindo-se as instruções do fabricante. As misturas usadas para cada uma das resinas foram as seguintes: 100 partes de GY-281 para 12 partes de Aradur-960; 100 partes de GY-260 para 11 partes de Aradur-960; e 100 partes de LY-553 para 9 partes de Aradur-960. Não foram utilizados aditivos nas misturas testadas.

4.2. MÉTODOS

As técnicas e condições de análise utilizadas no estudo das resinas epóxi comerciais foram espectroscopia no infravermelho (FT-IR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), tempo de gel e viscosidade.

4.2.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos num espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum 1000. Para a aquisição e edição dos espectros obtidos foi utilizado o software Spectrum 3.02, fornecido pela Perkin Elmer Instruments. As resinas e o endurecedor escolhidos foram estudados e analisados buscando-se confirmar algumas informações fornecidas pelo fabricante. Os testes foram feitos com amostras puras em temperatura ambiente e umidade controlada.

4.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

O equipamento usado foi o TGA modelo 2050 da TA Instruments. As resinas foram analisadas com velocidade de aquecimento de 20⁰C/min até 1000⁰C para avaliar-se a estabilidade térmica das resinas escolhidas. Estes testes visaram definir as temperaturas máximas de varredura para os testes no aparelho de DSC, fornecendo limites de segurança para a operação do equipamento.

4.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O equipamento usado foi um Differential Scanning Calorimeter (DSC) modelo 2010 da TA Instruments. Para o estudo cinético e comparação com o processo de pultrusão foram feitas diversas varreduras em diferentes condições de tempo e temperatura. As amostras foram posteriormente resfriadas a 30⁰C ao fim de cada condição tempo-temperatura e analisadas com velocidade de varredura de 10⁰C/min até 180⁰C.

4.2.4. Determinação de Tempo de Gel

O procedimento para a obtenção das curvas exotérmicas com o auxílio de um termopar segue a orientação sugerida pela Society of the Plastics Industry [37,38] e também a norma ASTM D 2471-94 [39]. Os equipamentos utilizados para a determinação do tempo de gel foram um agitador ultra-som Thornton modelo T7; um banho térmico Haake modelo W46, com controlador de temperatura modelo Haake DC30 e um controlador de temperatura Cole Parmer 89000-10. Para a aquisição dos dados, foi utilizado o software do controlador modelo NCI for Scanlink 2.0, fornecido pela Cole Parmer. As resinas foram misturadas com o endurecedor Aradur 960 na proporção indicada pelo fabricante. O tempo de gel para as resinas foi medido em diferentes temperaturas de forma a se verificar a influência da temperatura sobre a reatividade das resinas e fornecer informações complementares para auxiliar no planejamento dos ensaios de viscosidade no viscosímetro Brookfield.

4.2.5. Viscosimetria

O viscosímetro utilizado foi um viscosímetro programável Brookfield modelo DV-II, associado a um banho térmico Brookfield modelo TC-500. Foram feitas medidas de viscosidade para as resinas puras, variando-se a temperatura de 0 a 40°C. Também foram feitas medidas de viscosidade para as resinas misturadas com endurecedor, em temperaturas estabelecidas com informações obtidas a partir dos experimentos de tempo de gel. As temperaturas foram escolhidas buscando-se obter informações sobre a viscosidade em temperaturas inferiores, superiores e similares a temperatura ambiente e evitar possíveis danos ao equipamento [13].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CRITÉRIO DE ESCOLHA DAS RESINAS

5.1.1. Introdução

Este trabalho busca analisar diferentes tipos de resina epóxi e verificar a viabilidade de uso das mesmas no processo de pultrusão. A escolha das resinas para este trabalho baseou-se na seleção de três diferentes tipos de resina epóxi para estudo com diferentes tipos de aplicações. Assim foi feito o estudo visando verificar a possibilidade da utilização destas resinas estudando-as de forma comparativa com a resina indicada pelo fabricante. Na Tabela 7 são apresentadas algumas propriedades das resinas que serão estudadas.

Tabela 7 – Propriedades físicas e químicas de resinas epóxi utilizadas fornecidas pelo Vantico S.A..

Propriedades/ Resinas	GY-281	GY-260	LY-553
Aspecto ou Cor (Gardner)	4	3	-
Viscosidade à 25 ^o C(mPa.s)	5000 - 7000	12000 - 16000	4000 – 6000
Peso Específico (g/cm ³)	1,19	1,20	1,18
Teor de Epóxi (eq/kg)	5,80 - 6,30	5,10 - 5,40	-

O critério de escolha das resinas foi baseado nas características informadas pelo fabricante, bem como o conhecimento prévio de uso das resinas no processo. Das resinas selecionadas, apenas a LY-553 é indicada pelo fabricante para o processo de pultrusão, com boa utilização a nível internacional [40]. Com relação as demais resinas, alguns trabalhos já indicaram também o uso industrial em pultrusão da resina GY-260. O uso da resina GY-281 em pultrusão não foi verificado, sendo a resina escolhida pelas suas características físicas e químicas recomendadas para fabricação de compósitos.

5.1.2. Resina Epóxi Araldite GY-281

A resina GY-281 é uma resina epóxi à base de bisfenol F, de viscosidade baixa a moderada, multiuso, com boa aderência a substratos metálicos ou minerais. Pelo fato desta resina possuir baixos valores de viscosidade, ela tolera uma grande quantidade de sólidos em sua mistura, não demonstrando perdas substanciais em suas propriedades físicas. Esta característica a torna uma boa alternativa para fabricação de materiais compósitos pois permite uma alta porcentagem de material reforçante, inclusive fibra de vidro. A resina GY-281 também é usada em associação com outras resinas epóxi (a base de bisfenol A principalmente) na forma de diluente reativo, não influenciando substancialmente nas propriedades do sistema final se usada em pequenas quantidades. Uma aplicação prática deste tipo de resina encontra-se na manutenção naval, como revestimento protetivo contra corrosão, ou como material compósito, em mistura com fibra de vidro [40]. O espectro da Figura 22 apresenta os picos característicos de uma resina epóxi a base de epiclórídina e bisfenol F [41]. As bandas características de absorção presentes no espectro acima são as seguintes: entre 3600 e 3400cm^{-1} absorção referente à OH (bastante fraca), de 950 a 860cm^{-1} absorções referentes ao grupo epóxido, e na faixa de 1100cm^{-1} referente à presença de éter aromático.

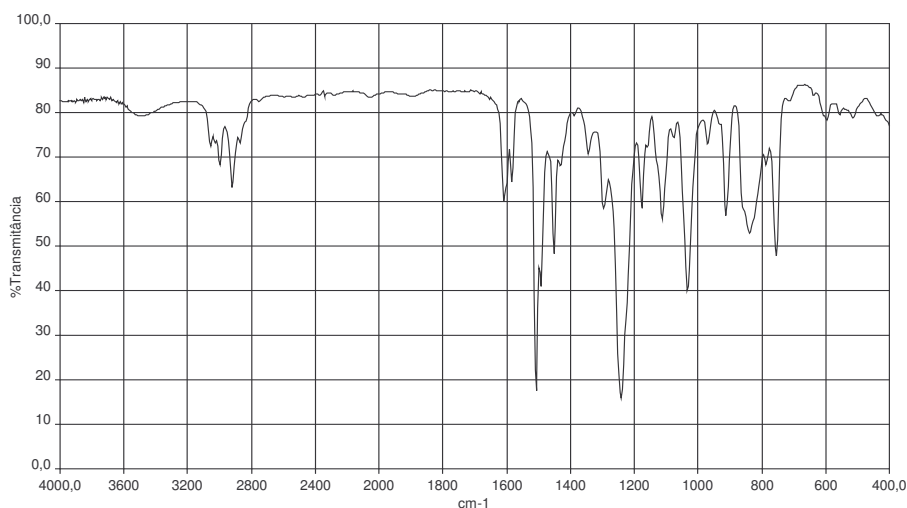


Figura 22 – Espectro de FTIR por transmissão da resina epóxi comercial Araldite GY-281.

Cabe ressaltar que a resina não apresenta bandas intensas na faixa de 3200 a 2800cm^{-1} , característica referente a resinas a base de bisfenol A devido a presença de metilas ligadas ao carbono terciário entre os anéis aromáticos.

5.1.3. Resina Epóxi Araldite GY-260

A resina GY-260 é uma resina epóxi à base de bisfenol A, de viscosidade moderada a alta, adequada à aplicação em revestimentos livres de solventes, revestimentos de pisos, massas para espatular, etc. Pelo fato de ter uma viscosidade superior à encontrada na resina GY-281, não permite a utilização de altas porcentagens de sólidos. Em contrapartida, esta resina apresenta excelentes propriedades mecânicas e boa resistência química, modificável dentro de amplos limites com a seleção adequada de endurecedores e materiais auxiliares. Assim, com estas propriedades, a resina se torna uma boa alternativa para a produção de materiais compósitos também, apresentando inclusive uma boa aderência a diferentes tipos de materiais. O espectro obtido para a resina GY-260 apresentado na Figura 23 acima mostra os picos característicos de uma resina epóxi a base de epicloridrina e bisfenol A.

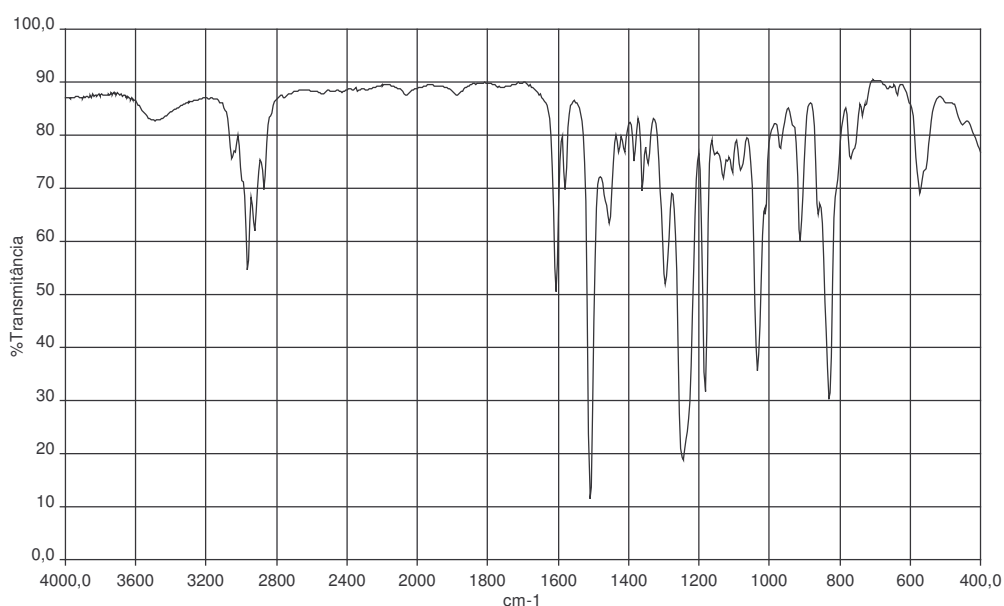


Figura 23 – Espectro de FTIR por transmissão da resina epóxi comercial Araldite GY-260.

Algumas das bandas características de absorção presentes no espectro acima são as seguintes: entre 3600 e 3400cm^{-1} absorção referente à OH, de 950 a 860cm^{-1} absorções referentes ao grupo epóxido, e na faixa de 1100cm^{-1} referente à presença de éter aromático.

5.1.4. Resina Epóxi Araldite LY-553

A resina LY-553 é uma resina epóxi especial para a fabricação de laminados. Esta resina apresenta viscosidade baixa a moderada, com boa capacidade umectante, o que proporciona uma boa molhabilidade do material reforçante, possuindo também uma excelente aderência a diferentes tipos de materiais.

O aquecimento do sistema acelera o processo de cura da resina como ocorre em outras resinas também, não ocorrendo o desprendimento de partículas ou voláteis. A retração térmica é mínima, proporcionando uma boa estabilidade dimensional e deixando o material praticamente livre de tensões internas. Cabe ressaltar também que a resina apresenta ótimas propriedades físicas e mecânicas, sendo realmente um produto adequado à aplicação na fabricação de materiais compósitos. Os produtos que podem ser fabricados com esta resina são carrocerias, barcos, tubos, banheiras, pias, armações para fins variados, coberturas, etc [40].

A Figura 24 mostra que o espectro da resina LY-553 apresenta os picos característicos de uma resina epóxi a base de epicloridrina e bisfenol A, bastante semelhante ao espectro obtido para a resina GY-260. As resinas possuem diferenças quanto a viscosidade que podem ser explicadas pela diferença nos pesos moleculares dos pré-polímeros [3,17].

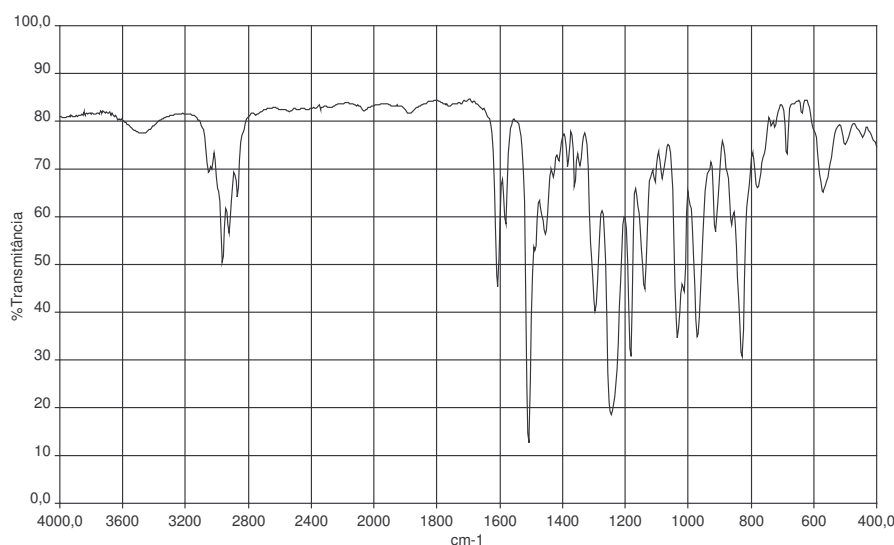


Figura 24 – Espectro de FTIR por transmissão da resina epóxi comercial Araldite LY-553.

Na preparação para a execução dos testes de FTIR com a resina pura não curada, não foi detectada a presença de solventes ou diluentes (vide Figura 25). Inicialmente foi feito teste preparando-se a amostra de forma a permitir a evaporação de solventes, e logo em seguida, foi feito um teste sem esta preparação.

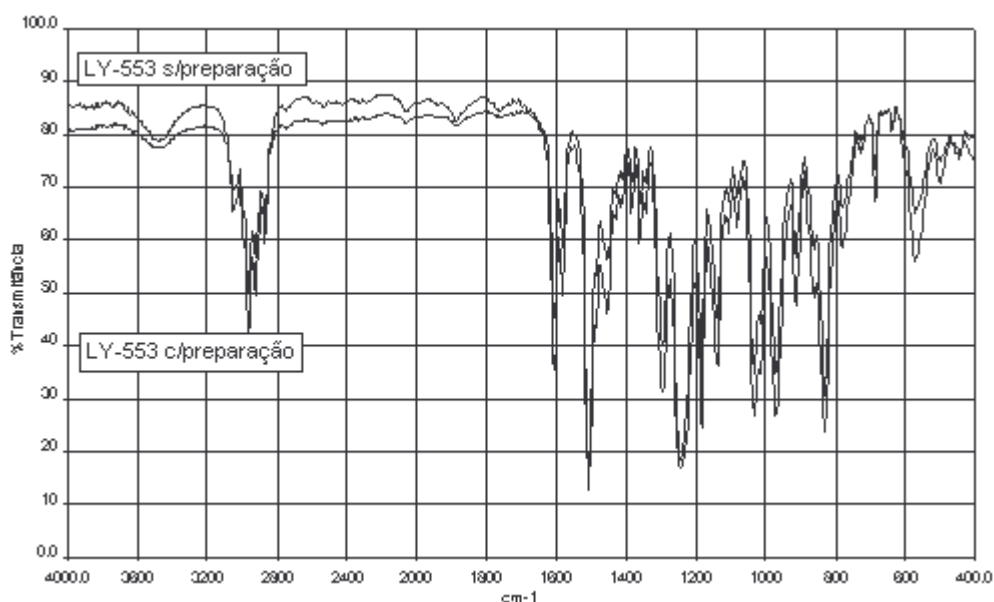


Figura 25 – Espectro de FTIR por transmissão da resina epóxi comercial Araldite LY-553 sem e com preparação de amostra.

Os resultados obtidos foram os mesmos, confirmando não existência de diluentes na mistura da resina LY-553. Testes executados posteriormente em aparelhos de DSC e TGA confirmaram esta observação, não sendo observada a presença de mais componentes além da própria resina.

5.2. CRITÉRIO DE ESCOLHA DO ENDURECEDOR

5.2.1. Introdução

A escolha de um endurecedor foi baseada na seleção de um único reagente que pudesse reagir a temperatura ambiente com relativa facilidade com todas resina selecionadas. Seguindo este critério, o produto indicado o Aradur-960. O endurecedor escolhido é líquido, à base de uma amina aromática terciária, e que, por suas características, também pode atuar como acelerador ou co-endurecedor em sistemas que utilizem poliaminoamidas e anidridos como endurecedores.

Durante a escolha de um endurecedor apropriado foi testado o Aradur-917, também fabricado pela empresa Vantico S.A..

O endurecedor a base de anidrido Aradur-917 ofereceu dificuldades no seu uso devido ao fato de reagir efetivamente apenas sob altas temperaturas, o que impossibilitaria testes de tempo de gel e viscosidade em temperatura ambiente. O fabricante indicou a utilização de co-endurecedores ou aceleradores a base de aminas terciárias, como o Aradur-960, associados ao endurecedor Aradur-917 visando resolver este problema. Alguns testes foram executados visando verificar a influência do sistema com e sem a presença do Aradur-917 e foram observadas poucas diferenças no tempo de reação da resina, seja em temperatura ambiente ou em altas temperaturas.

Por fim optou-se por utilizar apenas o endurecedor a base de amina Aradur-960 devido à possibilidade de realização de todos os ensaios necessários. A utilização de mais de um endurecedor ao mesmo tempo também criaria dificuldades à análise dos dados, sobretudo se for considerado que o endurecedor a base de anidrido Aradur-917 reagiria efetivamente apenas sob altas temperaturas.

5.2.2. Endurecedor Aradur-960

Diferentes endurecedores poderiam ser utilizados na realização dos testes, mas a escolha foi feita baseada em relatórios técnicos indicados pelo fabricante, a velocidade de cura dos sistemas epóxi que seriam estudados, bem como nos efeitos nas propriedades físicas, como solubilidade por exemplo. O Aradur-960 dissolve-se rapidamente nas resinas escolhidas.

O fato do Aradur-960 atuar também como acelerador reduz os tempos de cura do sistema epóxi e não traz grandes prejuízos às propriedades mecânicas e químicas [42]. O ensaio em FTIR na Figura 26, feito para estudar o endurecedor, veio a confirmar as informações fornecidas pelo fabricante. Outras fontes bibliográficas foram pesquisadas [43] e foi indicado que o endurecedor Aradur-960 é um dos nomes comerciais da estrutura também conhecida como 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (DMP).

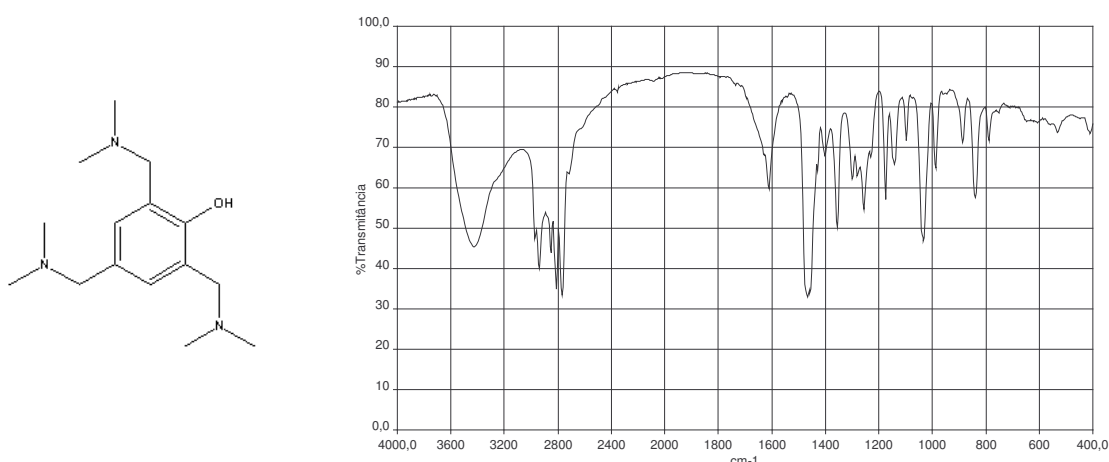


Figura 26 – Estrutura molecular do 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (DMP) e espectro de FTIR por transmissão do endurecedor Aradur-960, respectivamente.

Caracterizando o endurecedor são apresentadas em 3434cm^{-1} e 1357cm^{-1} bandas de absorção do OH, de 2750 a 2900cm^{-1} bandas de absorção referente à ligação $\text{N}-(\text{CH}_3)_2$, e de 1450 a 1500cm^{-1} a absorção referente $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático. As bandas em FTIR para o endurecedor ficam claras no espectro da Figura 27, confirmando a fonte [43]. Na Tabela 8 abaixo são apresentadas algumas propriedades físicas e químicas do endurecedor Aradur-960.

Tabela 8 – Propriedades físicas e químicas do endurecedor Aradur-960, fornecido pelo Vantico S.A..

Propriedades	Aradur-960
Aspecto ou Cor	Castanho
Viscosidade (mPa.s)	150 – 300
Peso Específico (g/cm^3)	0,98
Ponto de Fulgor ($^{\circ}\text{C}$)	102
Equivalente Epóxi (grupo epóxi/g amostra)	2 – 10

5.3. COMPORTAMENTO VISCOSIMÉTRICO DAS RESINAS EPÓXI

5.3.1. Análise Preliminar Via Tempo De Gel

A medida de tempo de gel de resinas termofixas é uma técnica extensivamente usada para obter parâmetros reacionais de forma quantitativa para a

maior parte das resinas comerciais vendidas atualmente. Existem diversas normas para a avaliação do tempo de gel, sendo largamente usadas as normas criadas pela ASTM e SPI [37,39]. Neste estudo utilizou-se a combinação das normas técnicas buscando-se melhores informações sobre o tempo de gel das resinas epóxi. A combinação foi feita de forma a tornar mais exata a medição indicada pela norma ASTM correspondente [44].

Boa parte das indústrias fornece dados relativos a velocidade de reação de suas resinas baseadas nestas técnicas, informando o tempo necessário para a resina atingir a condição de gel. Esta condição se caracteriza com a formação de uma rede polimérica reticulada, uma macromolécula insolúvel mesmo em temperaturas elevadas. Deve-se deixar claro que a condição de gel ainda não representa a forma que a estrutura química do polímero irá apresentar ao final do processo de reticulação. A estrutura final do polímero será conhecida depois de decorrido o tempo de cura da resina. Depois de decorrido o tempo de cura, não ocorrem mais alterações físicas ou químicas na estrutura do polímero, sendo esta a sua condição final após o processo de reticulação[14].

O tempo de gel é particularmente interessante para resinas epóxi. O ponto de gel teórico é caracterizado para resinas epóxi pelo ponto de maior liberação de calor durante o ensaio, e corresponde a extensões teóricas de reação da ordem de 58% [45]. Através da determinação do ponto de gel da resina foi possível ter uma idéia inicial da reatividade dos sistemas epóxi em estudo. Como efeito desta reatividade foi esperado um aumento de temperatura (até a temperatura máxima de reação) associado a um conseqüente aumento de viscosidade. Desta forma, os experimentos de tempo de gel também indicaram condições máximas de viscosidade, determinando margens de segurança de operação para o viscosímetro.

A avaliação de tempo de gel foi feita em três temperaturas distintas. A escolha das temperaturas de ensaio foi feita com o objetivo de refletir as três condições ambientais esperadas na operação de um processo de pultrusão: abaixo da temperatura ambiente (15°C), na temperatura ambiente (25°C) e acima da temperatura ambiente (40°C) [13]. Na Tabela 9 são apresentadas as quantidades de amostra utilizadas para cada resina nos testes realizados.

Tabela 9 – Proporções em massa utilizadas nos testes para determinação de tempo de gel.

Resinas	Quantidade de resina / Endurecedor(g)
GY-281	20 / 2,4
GY-260	20 / 2,2
LY-553	20 / 1,8

As misturas cada resina com endurecedor são colocadas a reagir em um banho térmico estabilizado em cada uma das temperaturas de ensaio estabelecidas. Na Figura 27 tem-se os valores determinados de tempo de gel para as resinas GY-281, GY-260 e LY-553 com o endurecedor Aradur-960.

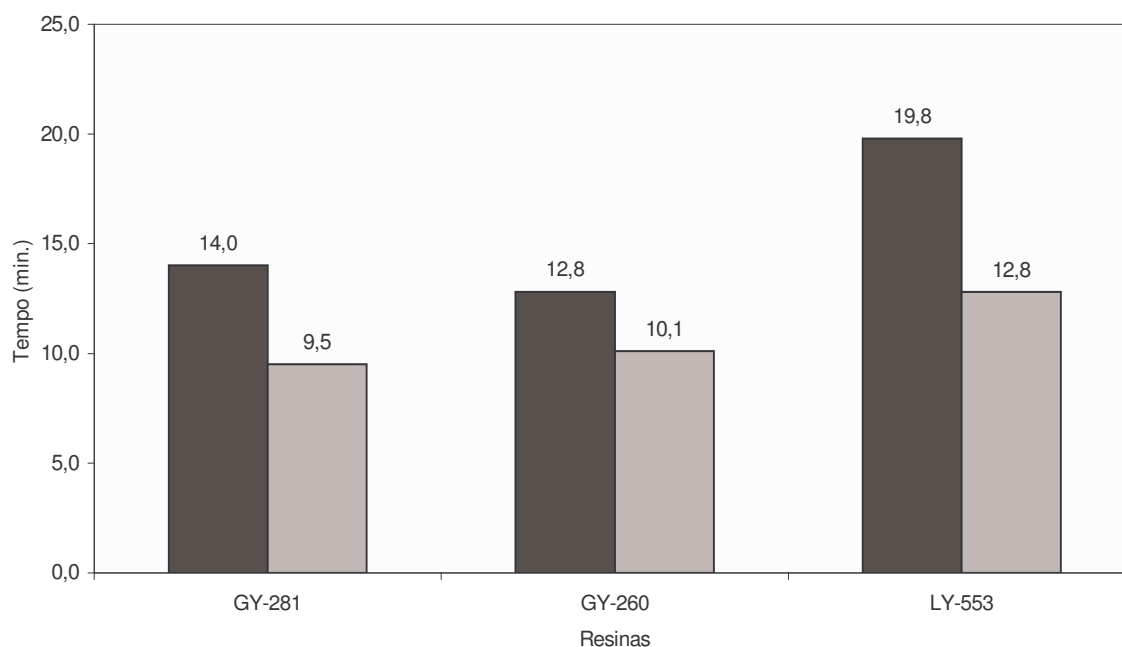


Figura 27 – Tempos de gel para as resinas GY-281, GY-260 e LY-553 com endurecedor Aradur-960 em : ■ 25°C e ■ 40°C.

Para os testes executados na temperatura de 15°C não foi possível observar o pico de máxima temperatura impossibilitando as medições de tempo de gel. Na determinação de tempo de gel foi possível observar para a resina LY-553 os maiores tempos para todas as temperaturas testadas. Isso indica que a resina LY-553 demora mais tempo para atingir a mesma extensão teórica de reação, possuindo um tempo de uso que as demais resinas.

Na Figura 28 tem-se os valores obtidos de temperatura máxima de cura para as resinas GY-281, GY-260 e LY-553 com o endurecedor Aradur-960.

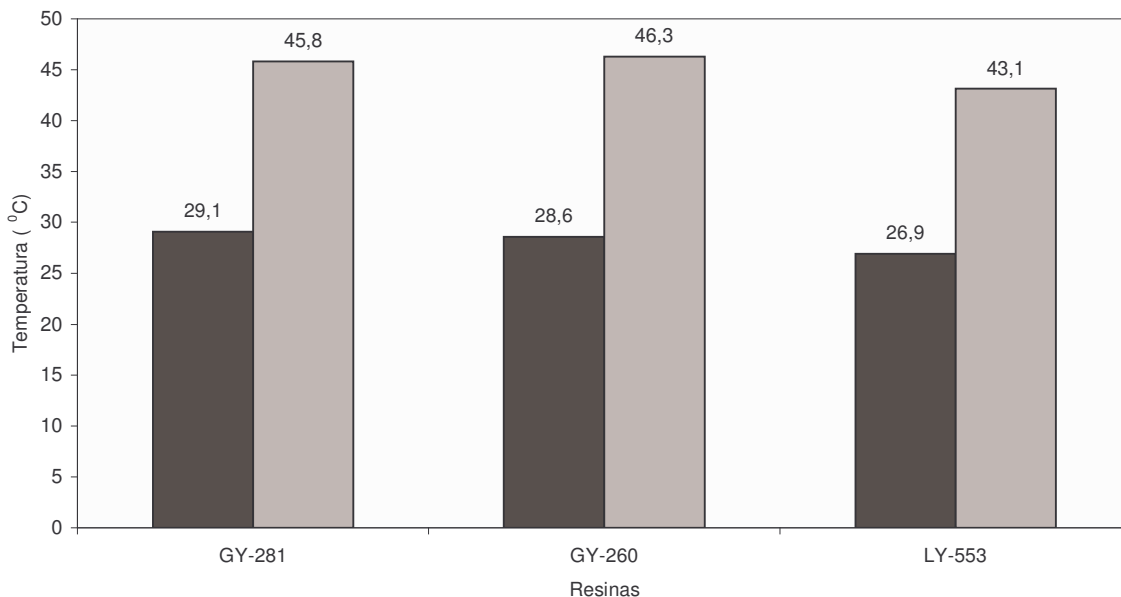


Figura 28 – Temperaturas máximas de cura para as resinas GY-281, GY-260 e LY-553 com endurecedor Aradur-960 em : ■ 25°C e ■ 40°C.

As resinas GY-281 e GY-260 apresentaram um comportamento similar com relação a temperatura máxima de cura, com temperaturas na ordem de 29°C para o ensaio realizado a 25°C e temperaturas na ordem de 46°C para o ensaio realizado a 40°C.

Os testes feitos para as temperaturas de ensaio de 25 e 40°C não ofereceram dificuldades a sua execução, diferentemente dos testes executados para 15°C. No ensaio realizado a 15°C não foi detectado aumento de temperatura da amostra, sugerindo que a reação não estava ocorrendo. Desta forma, não foi possível determinar-se o valor da temperatura máxima de cura e conseqüentemente do tempo de gel da mistura. O teste teve o seu tempo de execução prolongado de maneira a confirmar se a reação estava ocorrendo e não foi observado qualquer aumento de temperatura. Acredita-se que a reação ocorreu bastante lentamente, com uma liberação de calor pequena, a ponto de não ser detectada pelo sensor de temperatura utilizado.

5.3.2. Viscosidade das Resinas Epóxi

A influência da viscosidade na molhabilidade dos reforços do material pultrudado é significativa, representando junto com outros fatores (como tempo de imersão e temperatura do banho) um ponto chave na qualidade final do perfil pultrudado. Aumentos significativos na viscosidade reduzem a molhabilidade das fibras, prejudicando a adesão das fibras entre si e reduzindo propriedades físicas e químicas do pultrudado [13].

O estudo do tempo de gel serviu, de forma simples e prática, para fornecer informações quanto à reatividade das resinas frente ao endurecedor escolhido [38]. A partir destes dados foram feitos estudos de viscosidade das resinas puras com relação à temperatura, e estudos da viscosidade das resinas misturadas com endurecedor com relação ao tempo. A variação de viscosidade com relação a temperatura foi estudada na faixa de 0 a 40°C. Através deste teste foi possível comparar os valores obtidos para resinas puras nas temperaturas de 15, 25 e 40°C com os valores de viscosidade das resinas com endurecedor nestas temperaturas, e assim se ter uma idéia clara do aumento da viscosidade com o tempo. Na Figura 29 tem-se maiores informações sobre o comportamento de cada uma das resinas puras com relação a temperatura.

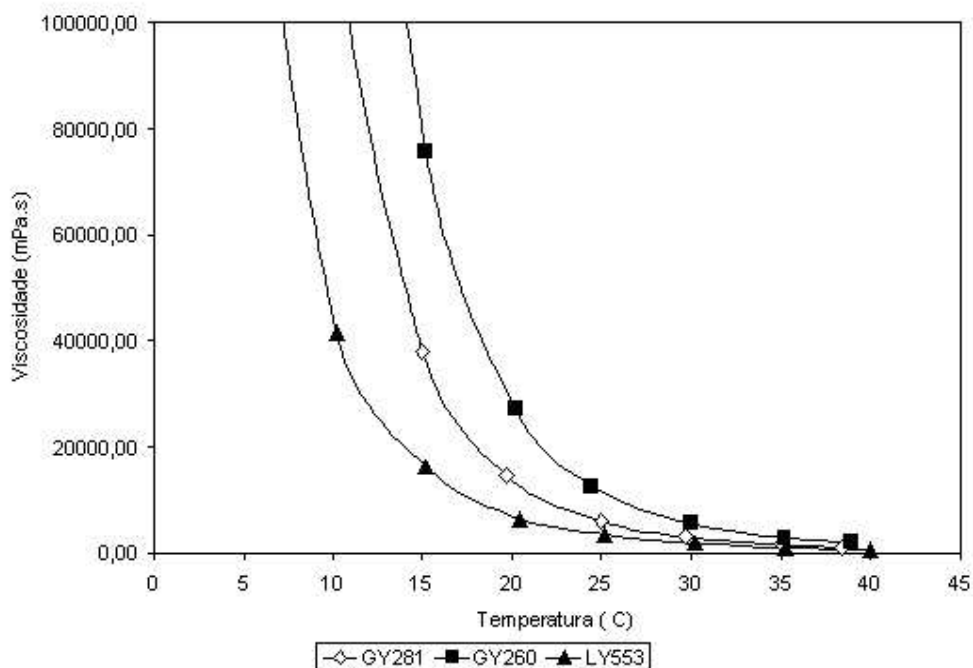


Figura 29 – Variação da viscosidade com relação à temperatura para as resinas epóxi puras.

Os dados de tempo de gel serviram para planejar os experimentos de viscosidade das resinas com endurecedor em relação ao tempo, resultando na Tabela 10. Os tempos estabelecidos para os ensaios de viscosidade foram aproximados a partir dos tempos de gel obtidos, conforme pode ser visto logo a seguir.

Tabela 10 – Tempos estabelecidos para os testes de viscosidade com relação ao tempo para resinas com endurecedor.

Temperatura do Banho (°C)	Tempo de Gel Obtido (min.) /Tempo Estabelecido (min.)		
	GY-281	GY-260	LY-553
15	- / 10	- / 10	- / 15
25	14 / 15	12,8 / 15	19,8 / 20
40	9,5 / 10	10,1 / 10	12,8 / 15

Para definir os tempos de ensaio de viscosidade para a temperatura de 15^oC foram utilizados os tempos de ensaio para a temperatura de 40^oC. Não foram localizadas referências que pudessem indicar a aproximação mais adequada. Os tempos de gel para 40^oC foram os tempos mais curtos medidos sendo pouco provável a ocorrência da reticulação da resina neste intervalo de tempo, sobretudo na temperatura de 15^oC. Assim esta aproximação foi utilizada, resultando nos ensaios que serão apresentados logo a seguir.

Cabe ressaltar a ocorrência de uma diferença brusca de viscosidade com a adição do endurecedor. O endurecedor é líquido e possui uma viscosidade bastante reduzida (200 mPa.s aproximadamente) se comparada as resinas epóxi líquidas em estudo. A quantidade de endurecedor adicionado também é relevante, (cerca de 10% da massa de resina) e reforça o efeito de redução da viscosidade inicial da resina misturada com o endurecedor.

Na Figura 30 são apresentados os valores de viscosidade para a resina GY-281 com o endurecedor, com 64429, 25800 e 14800mPa.s nos tempos de ensaio de viscosidade estabelecidos para a resina para os valores de 15, 25 e 40^oC respectivamente. Na Figura 29 são observados os valores de 38062, 5977 e 990mPa.s para os valores de temperatura de 15, 25 e 40^oC.

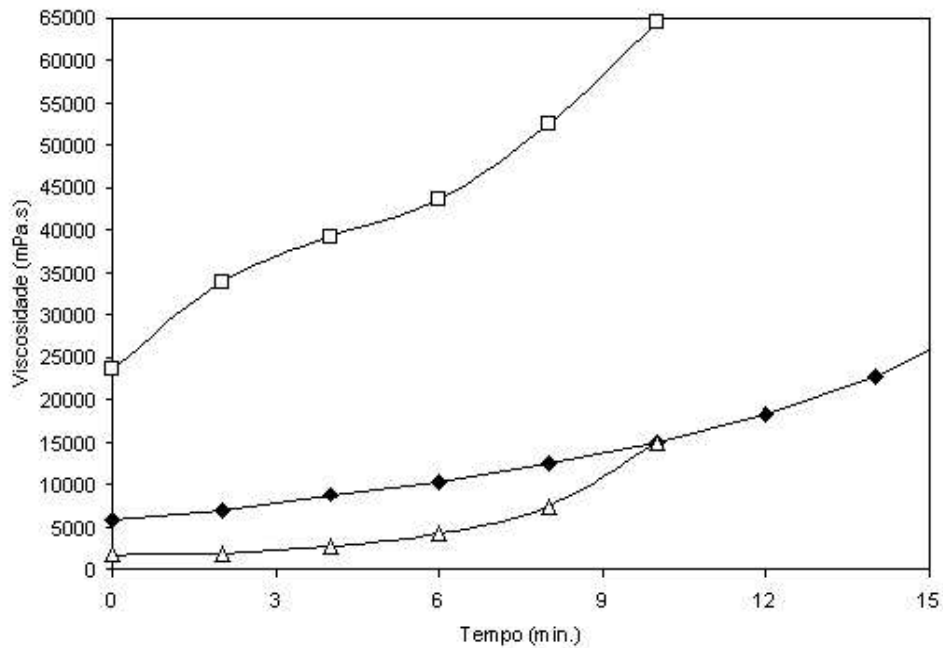


Figura 30 – Viscosidade da mistura GY-281 com Aradur-960 em relação ao tempo. Temperaturas de ensaio: □ = 15°C, ◆ = 25°C, △ = 40°C.

A diferença observada é bastante grande para um curto espaço de tempo, de forma que a resina GY-281, mesmo apresentando valores baixos a moderados de viscosidade inicial (5000 - 7000mPa.s), não se apresenta como uma resina apropriada ao processo de pultrusão. Para fabricação de compósitos por pultrusão podem ser aceitos valores de viscosidade na faixa de 5000mPa.s [46].

A única temperatura avaliada em que a resina poderia ser usada seria a de 40°C, mas ainda assim com restrições ao tempo de uso. O valor obtido para a resina pura foi de 990mPa.s podendo ser considerado como o valor inicial para o processamento. Caso o tempo de operação com a resina misturada com o endurecedor for curto a ponto de não permitir um aumento superior ao valor limite de 5000mPa.s a resina é plenamente utilizável.

As características da resina GY-281 podem ser interessantes em outros processos de produção de compósitos onde a influência da viscosidade não seja determinante.

Na Figura 31 é apresentado o gráfico de viscosidade com relação ao tempo para a resina GY-260 com endurecedor. No gráfico são observados os valores de 158148, 58063 e 17091mPa.s nos tempos estabelecidos para a resina para os 15, 25 e 40°C respectivamente.

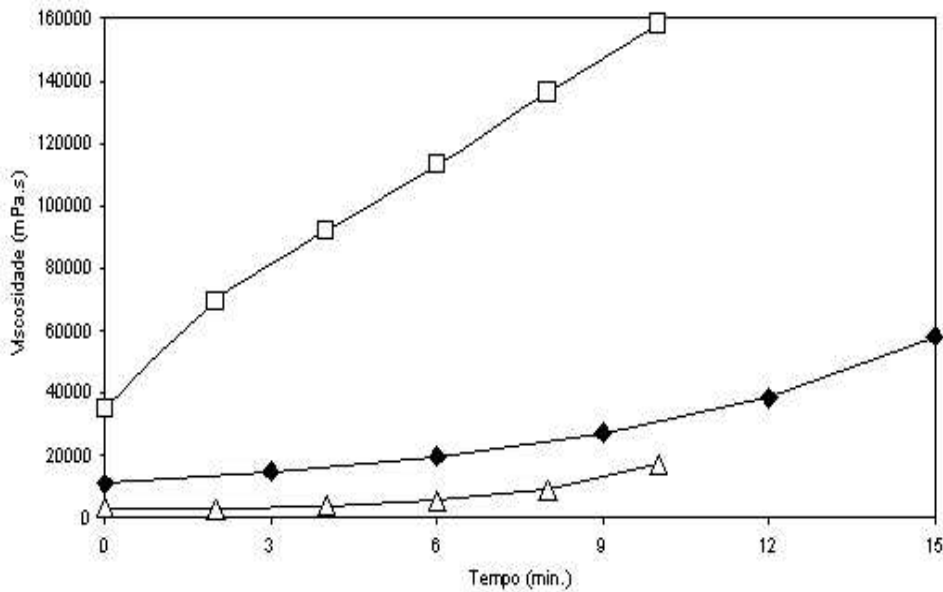


Figura 31 – Viscosidade da mistura GY-260 com Aradur-960 em relação ao tempo. Temperaturas de ensaio: □ = 15°C, ◆ = 25°C, △ = 40°C.

A partir da Figura 29 tem-se os valores de viscosidade para a resina GY-260 pura com os seguintes valores para 15, 25 e 40°C respectivamente: 75625, 11500 e 1900mPa.s.

O aumento nos valores de viscosidade é acentuado para um curto espaço de tempo, de forma que a resina GY-260, também não se apresenta como uma resina utilizável ao processo de pultrusão. A viscosidade inicialmente moderada não colabora para a aplicação da resina em pultrusão. A única temperatura avaliada em que a resina poderia ser utilizada seria o valor de 40°C, mas ainda assim com restrições ao tempo de uso, assim como ocorrido para a resina GY-281. Tem-se para a resina GY-260 um valor inicial de viscosidade aceitável (valor para a resina pura igual a 1900mPa.s). Aplicando-se a condição de 40°C, a resina com o endurecedor leva apenas 6 minutos (conforme Figura 32) para atingir o valor limite para pultrusão (5000mPa.s), uma condição consideravelmente limitante para o processo de pultrusão dados os valores de velocidade de processo [3].

Na Figura 32 tem-se os valores de viscosidade para a resina LY-553 com o endurecedor, com 21823, 9348 e 3735mPa.s nos tempos de gel da resina para os valores de 15, 25 e 40°C respectivamente. No gráfico de viscosidade com relação à temperatura para a resina LY-553, são observados os valores de 16226, 3500 e 613mPa.s para os valores de 15, 25 e 40°C.

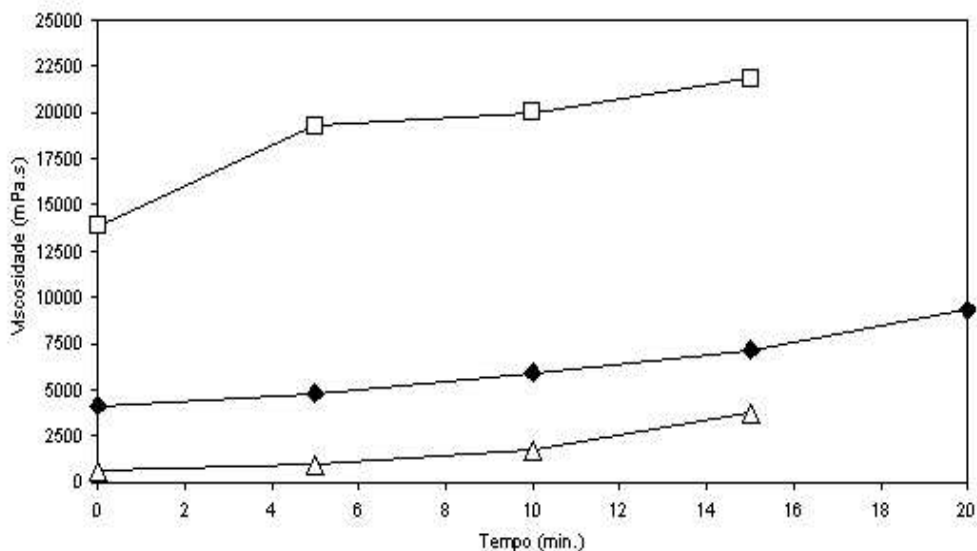


Figura 32 – Viscosidade da mistura LY-553 com Aradur-960 em relação ao tempo. Temperaturas de ensaio: □ = 15°C, ◆ = 25°C, △ = 40°C.

Analisando os dados obtidos para a viscosidade para a resina LY-553 em sua condição inicial (avaliada pelo diagrama de viscosidade versus temperatura) e os dados obtidos depois de decorrido o tempo de gel da resina (diagrama viscosidade versus tempo), nota-se um aumento de viscosidade considerável de forma similar às outras resinas. A indicação do fabricante da resina para o processo de pultrusão, se considerada a aplicação da resina em temperaturas ambiente moderadas (como a temperatura de 25°C avaliada neste estudo) não procede se considerados os valores de viscosidade obtidos. A condição aplicável para pultrusão, assim como para as resinas GY-281 e GY-260, é a condição onde a temperatura avaliada é de 40°C, dado que o limite aceitável de viscosidade indicado pela literatura é de 5000mPa.s [46].

Apesar disso, deve-se ressaltar o fato de que a resina LY-553 apresentou tempos de gel maiores que as demais resinas. Este fato indica que se for feita uma análise dos valores tomando-se como base o mesmo tempo de reação para as três resinas, serão obtidos valores de viscosidade mais baixos para a resina LY-553. Desta maneira fica clara a vantagem da aplicação da resina LY-553 em processos de pultrusão, sendo esta resina mais indicada que as demais resinas avaliadas.

5.4. COMPORTAMENTO TÉRMICO E CINÉTICO DAS RESINAS EPÓXI

5.4.1. Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica das resinas epóxi é uma importante informação para sua aplicação no processo de pultrusão. Como a resina vai ser submetida a um aquecimento quando associada com fibra de vidro para fabricar um perfil pultrudado, é necessário conhecer a temperatura indicada para a cura da resina, assim como a temperatura máxima que a resina pode suportar. O ensaio de TGA não pode indicar qual a temperatura indicada para o processo de cura, mas pode indicar qual a temperatura limite de utilização da resina.

Cada uma das resinas foi misturada e testada juntamente com o endurecedor Aradur-960, de forma que os resultados obtidos representam as temperaturas máximas que podem suportar as resinas após o processo de reticulação. Admite-se que o comportamento na análise térmica seja da resina curada pois a taxa de aquecimento permite que ocorra a cura da resina.

A análise termogravimétrica confirmou também informações observadas a partir dos espectros de FTIR. Durante a preparação das amostras não se constatou a presença de diluentes ou solventes de qualquer tipo, ressaltando a ocorrência apenas da resina e endurecedor nas amostras testadas. Na Tabela 11 são apresentados os dados das análises termogravimétricas das resinas em estudo.

Tabela 11 – Dados sobre a análise termogravimétrica das resinas epóxi em estudo.

Resinas	Quantidade de amostra e endurecedor(g)	Temperatura inicial de degradação(°C)	Perda de massa principal (%)	Resíduo final (%)
GY-281	2 + 0,24	187	80,96	19,34
GY-260	2 + 0,22	210	88,54	11,63
LY-553	2 + 0,18	160	80,92	19,29

As quantidades de resina e endurecedor usadas para a preparação das amostras para os ensaios termogravimétricos foram as indicadas pelo fabricante e os termogramas estão apresentados nas Figuras 33, 34 e 35.

A Figura 33 apresenta o resultado da análise termogravimétrica da resina GY-281 com o endurecedor Aradur -960. Verificar-se que a temperatura inicial de degradação é de 186,88°C.

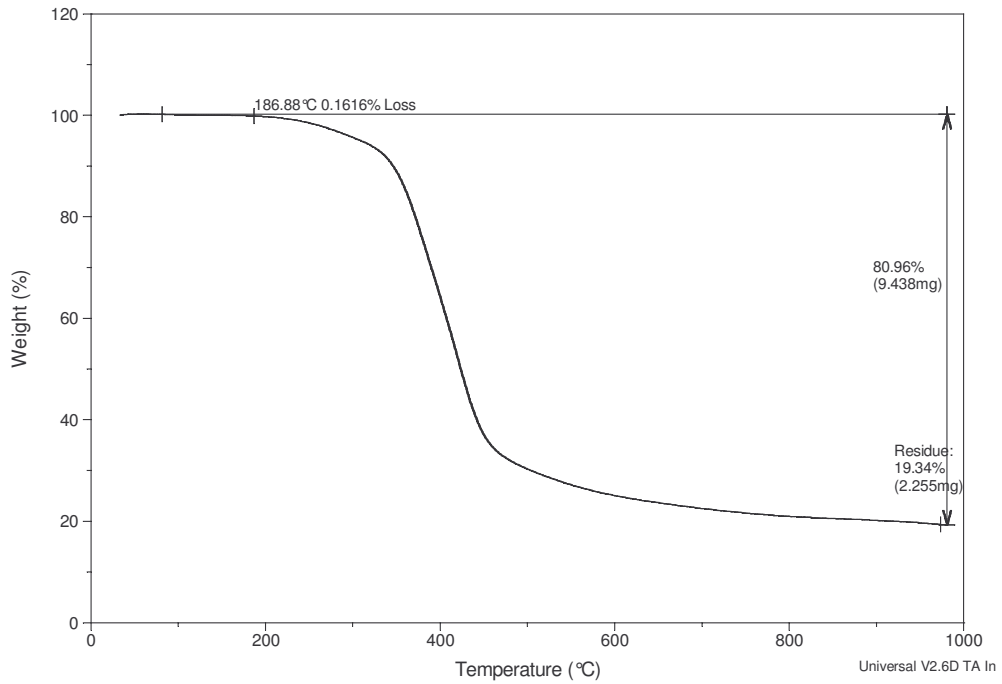


Figura 33 – Termograma da resina GY-281 após a reação com o endurecedor Aradur-960.

A Figura 34 apresenta o resultado da análise termogravimétrica realizada com a resina GY-260 e o endurecedor Aradur-960, observando-se que a temperatura inicial de degradação da resina é de 203,99^oC.

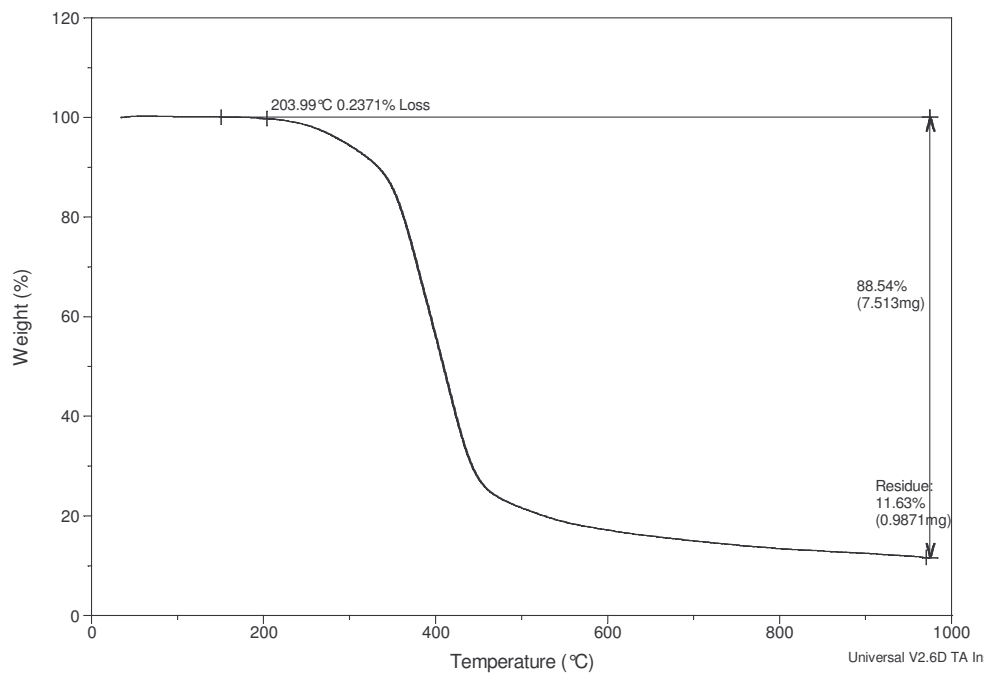


Figura 34 – Termograma da resina GY-260 após a reação com o endurecedor Aradur-960.

A Figura 35 apresenta a análise termogravimétrica da resina LY-553 mais o endurecedor Aradur-960, verificando-se que a temperatura inicial de degradação da resina é de 159,94°C.

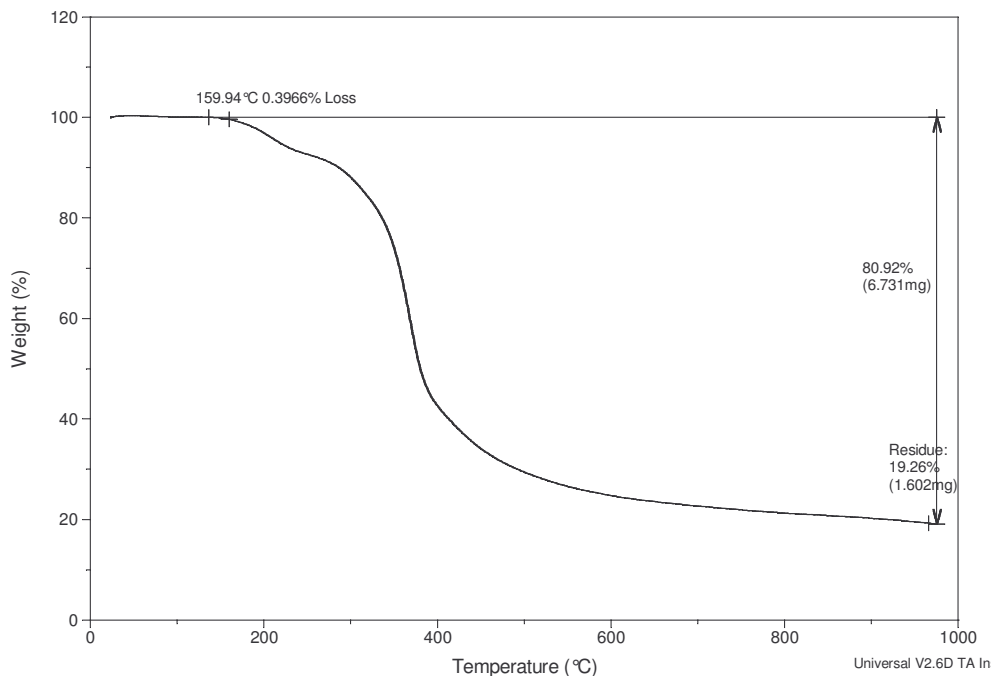


Figura 35 – Termograma da resina LY-553 após a reação com o endurecedor Aradur-960.

Os resultados obtidos indicaram diferentes temperaturas limite para cada uma das resinas. Adotou-se a temperatura de 180°C como limite superior de temperatura para os ensaios de DSC realizados posteriormente. O valor é intermediário as três resinas e alguns autores já utilizaram valores de até 300°C para resinas da mesma natureza [31,47].

5.4.2. Cinética da Reação de Cura Via Métodos Dinâmicos

A mistura de resina epóxi e endurecedor utilizada foi a mesma usada nos demais experimentos e as resinas epóxi selecionadas para estudo foram misturadas de forma manual com o agente de cura na proporção já indicada. O programa térmico que estas amostras foram submetidas constou das seguintes etapas: (1^o) resfriamento térmico até -100°C; (2^o) aquecimento térmico linear até 200°C; (3^o) resfriamento até -100°C; (4^o) reaquecimento até 200°C; (5^o) resfriamento até 25°C. Foram feitas análises com velocidades de aquecimento de 5, 10, 20, 30 °C/min.

Neste procedimento térmico foram avaliados na primeira varredura dinâmica (etapa 2) a T_g da resina não curada, a temperatura e o calor (entalpia) da reação de cura. Na segunda varredura (etapa 4) foi avaliada a T_g da resina curada, do sistema epóxi agora já reticulado.

A Figura 36 mostra o termograma de DSC de uma amostra da resina LY-553 com agente de cura Aradur-960 com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, referente a 2ª etapa do programa térmico ou relativo a primeira varredura completa.

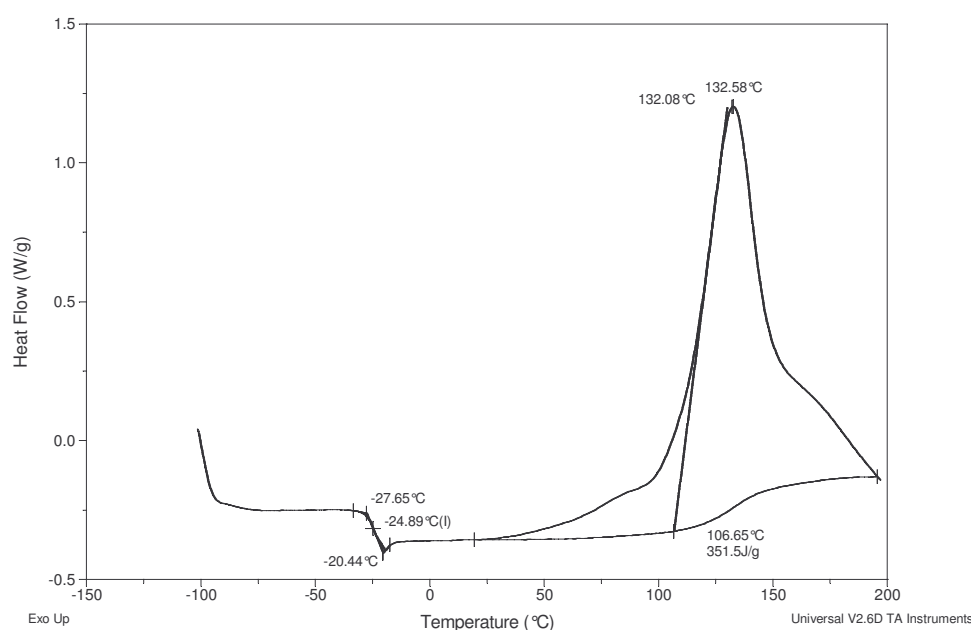


Figura 36 – Calorimetria Exploratória Diferencial da resina LY-553 com agente de cura Aradur-960 com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (primeira varredura).

A T_g da resina não curada foi de $-24,9^\circ\text{C}$. A temperatura máxima da reação de cura da resina foi $132,58^\circ\text{C}$. O calor de reação (ΔH) da reação de cura da resina, foi de $351,5\text{J/g}$. e é relativo a área abaixo do pico exotérmico da curva “fechada” por extrapolação da linha de base, sendo os valores determinados e calculados através do software do próprio equipamento. Para todas as resinas epóxi estudadas, em todas as velocidades de aquecimento, não foi medida qualquer liberação de calor na segunda varredura completa.

A Figura 37 mostra o termograma de DSC referente a 4ª etapa, no qual obtem-se pelo ponto de inflexão a T_g da resina epóxi já curada.

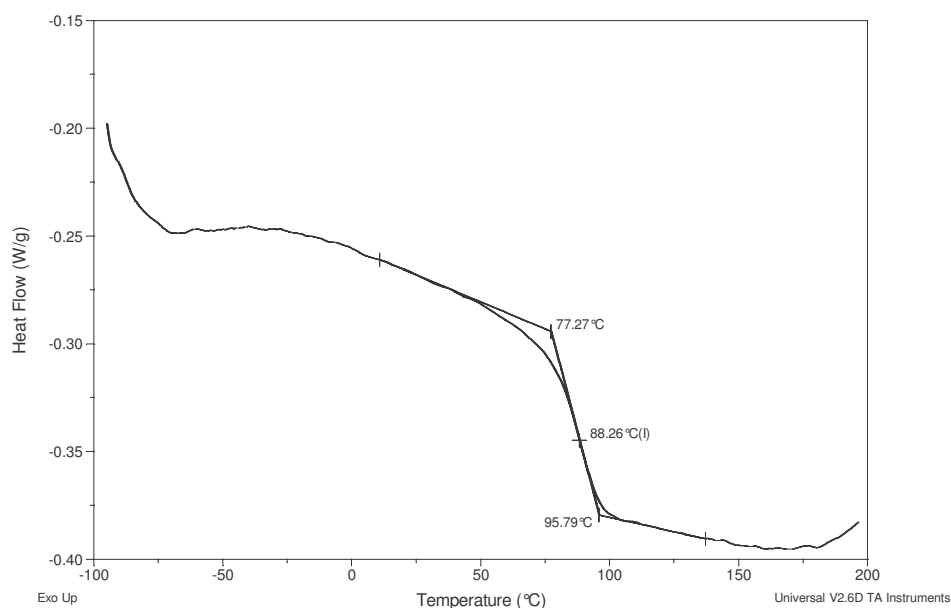


Figura 37 – Calorimetria Exploratória Diferencial da resina LY-553 com agente de cura Aradur-960 com velocidade de aquecimento de 10 °C/min (segunda varredura).

A Tabela 12 mostra os valores de Tg das resinas, antes e após a reação de cura, a Tmax e o calor de reação (ΔH) da reação de cura para diferentes velocidades de aquecimento (ϕ), obtidos a partir dos termogramas correspondentes, conforme já descrito anteriormente.

Tabela 12: Parâmetros obtidos a partir de análise de DSC da reação de cura das resinas epóxi GY-281, GY-260, LY-553.

Resina GY-281				
ϕ (°C/ min)	Tg (°C)	Tg (°C) pós cura	Tmax (°C)	ΔH (J/g)
5	-22,15	85,92	98,98	369,9
10	-19,40	84,74	111,60	274,6
20	-11,57	85,23	125,21	125,4
30	-14,21	85,28	128,14	111,4
Resina GY-260				
ϕ (°C/ min)	Tg (°C)	Tg (°C) pós cura	Tmax (°C)	ΔH (J/g)
5	-13,09	93,73	100,15	242,0
10	-12,03	90,67	112,35	190,2
20	-11,26	88,15	124,47	139,7
30	-10,38	86,47	130,76	101,8

Resina LY-553				
ϕ (°C/ min)	Tg (°C)	Tg (°C) pós cura	Tmax (°C)	ΔH (J/g)
5	-26,37	92,98	117,60	413,5
10	-24,89	88,26	132,58	351,5
20	-23,04	89,53	151,22	256,1
30	-22,26	87,77	164,93	157,2

O deslocamento da temperatura Tmax para valores superiores com o aumento da velocidade de aquecimento foi mais significativo que o observado para a Tg. Verifica-se que os valores de Tmax aumentam em até 20% quando a velocidade de aquecimento passa de 5 para 30 °C/min enquanto a Tg da resina não curada tem um aumento de até 10%.

Os valores do calor da reação de cura do sistema (ΔH), mostram uma relação direta com as velocidades de aquecimento de 5 a 30°C/min, apresentando uma diminuição quase linear para as resinas LY-553 e GY-260. Para a resina GY-281 é verificada também a redução do calor de reação a medida que a velocidade de varredura é aumentada, mas sem um comportamento linear. Devido a influência da velocidade de aquecimento sobre os parâmetros da reação de cura da resina pode-se utilizar os mesmos para a avaliação da curva cinética da reação de cura segundo os métodos Kissinger e Osawa.

A variação do tempo de meia largura ($t_{1/2}$) determinado pelo método de meia largura, em função da velocidade de aquecimento da análise, pode ser visto na Figura 38.

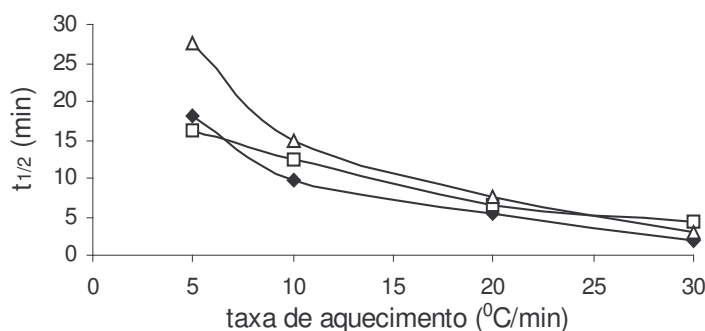


Figura 38 - Relação entre o tempo de Meia-Largura e a taxa de aquecimento das resinas epóxi em estudo: \circ = GY-281, \blacklozenge = GY-260, \triangle = LY-553.

O tempo de meia-largura corresponde ao tempo no qual ocorre a reação de cura parcial da reação. Com aumento da velocidade de aquecimento verifica-se uma diminuição do tempo de meia-largura, o que demonstra a importância da escolha da velocidade de aquecimento na análise ou na reação de cura da mistura da resina epóxi e agente de cura. Observa-se que $t_{1/2}$ varia de forma exponencial com aumento da taxa de aquecimento.

A Tabela 13 mostra os termos das expressões dos métodos de Kissinger, Osawa, meia-largura e Barrett utilizados para a determinação da curva cinética e energia de ativação (E) da reação de cura das resinas epóxi em estudo[30]. Todas são equações do tipo $y = b x+c$.

Tabela 12 - Expressões utilizadas nos métodos de Kissinger, Osawa, Meia Largura e Barrett para a determinação da energia de ativação de resinas termorrígidas.

MÉTODO	Y	X	B	C
Kissinger	$\ln [\phi / (T_{max})^2]$	$1/ T_{max}$	-E/R	0
Osawa	$\ln(\phi)$	$1/ T_{max}$	-E/R	$\ln(AE/R) - \ln(g(\alpha))$
Meia-Largura	$\ln(t_{1/2})$	$1/ T_{max}$	E/R	-lnA
Barrett	$\ln(k)$	$1/T$	-E/R	-lnA

Onde: ϕ =velocidade de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$); $t_{1/2}$ =tempo de meia largura (min); E=energia de ativação (kJ/mol) e R=constante universal dos gases ($8,31\text{J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1}$); k= constante de velocidade de reação.

A partir dos dados de T_{max} e ΔH obtidos por DSC em diferentes velocidade de aquecimento e o tempo de meia largura foram determinados os valores das variáveis X e Y correspondentes a cada método e apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores das variáveis x e y das equações cinéticas de Kissinger, Osawa e Meia Largura

Resina GY-281					
		X	Y		
$\phi(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$t_{1/2}(\text{min})$	$(1/T_{max}).10^3$	KISSINGER ($\ln(\phi/T_{max}^2)$)	OSAWA ($\ln\phi$)	MEIA LARGURA ($\ln t_{1/2}$)
5	16,21	2,688	-10,228	1,609	2,786
10	12,38	2,600	-9,602	2,303	2,516
20	6,48	2,511	-8,978	2,996	1,869
30	4,28	2,493	-8,587	3,401	1,454

Resina GY-260					
ϕ (°C/min)	$t_{1/2}$ (min)	X	Y		
		$(1/T_{max})$	KISSINGER $(\ln(\phi/T_{max}^2))$	OSAWA $(\ln\phi)$	MEIA LARGURA $(\ln t_{1/2})$
5	18,12	2,680	-10,235	1,609	2,897
10	9,79	2,595	-9,606	2,303	2,281
20	5,39	2,516	-8,975	2,996	1,685
30	1,97	2,477	-8,600	3,401	0,678

Resina LY-553					
ϕ (°C/min)	$t_{1/2}$ (min)	X	Y		
		$(1/T_{max})$	KISSINGER $(\ln(\phi/T_{max}^2))$	OSAWA $(\ln\phi)$	MEIA LARGURA $(\ln t_{1/2})$
5	27,51	2,560	-10,326	1,609	3,315
10	14,88	2,466	-9,708	2,303	2,700
20	7,69	2,357	-9,105	2,996	2,040
30	2,91	2,283	-8,763	3,401	1,068

As regressões lineares executadas para a análise dos dados pelo método de Kissinger resultaram em R^2 iguais a 0,9789, 0,9980 e 0,9955 para as resinas GY-281, GY-260 e LY-553, respectivamente, indicando uma ótima aproximação dos dados ao comportamento linear indicado pelo método. Na Figura 39 tem-se a regressão linear para a resina LY-553.

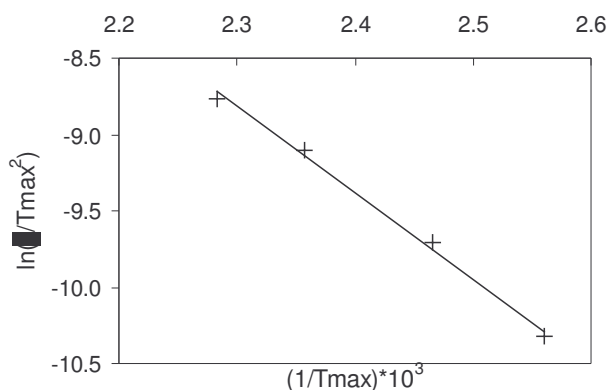


Figura 39: Curva cinética da reação de cura da resina LY-553 com o agente de cura Aradur-960 pelo método de Kissinger.

A análise dos dados pelo método de Osawa resultou em R^2 iguais a 0,9823, 0,9983 e 0,9968 para as resinas GY-281, GY-260 e LY-553,

respectivamente, indicando também uma ótima aproximação dos dados ao comportamento linear indicado pelo método. Na Figura 40 tem-se a regressão linear para a resina LY-553.

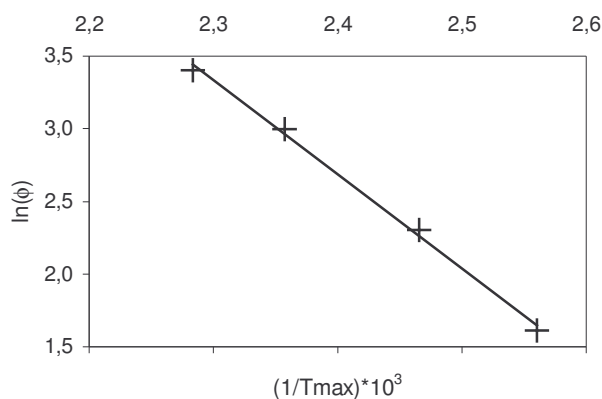


Figura 40: Curva cinética da reação de cura da resina LY-553 com o agente de cura Aradur-960 pelo método de Osawa.

A análise dos dados pelo método da meia-largura resultou em R^2 iguais a 0,9146, 0,9194 e 0,9681 para as resinas GY-281, GY-260 e LY-553, respectivamente. Os dados obtidos indicam uma boa aproximação dos dados, ainda permitindo o cálculo dos parâmetros cinéticos com boa precisão. Na Figura 41 tem-se a regressão linear para a resina LY-553.

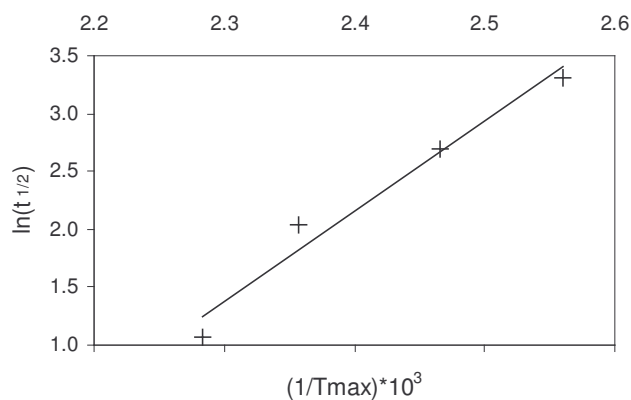


Figura 41: Curva cinética da reação de cura da resina LY-553 com o agente de cura Aradur-960 pelo método da Meia-Largura.

No intervalo de velocidade de aquecimento utilizado existe uma correlação linear entre $1/T_{max}$ versus $\ln(\phi/T_{max})$, $\ln(\phi)$ e $\ln(t_{1/2})$, para cada método

cinético podendo se utilizar qualquer um dos mesmos com bom resultado, independente se for considerado a T_{max} , velocidade de aquecimento ou tempo de meia largura.

A partir da determinação do coeficiente angular das retas obtidas segundo os métodos de Kissinger, Osawa e meia largura foi calculada a energia de ativação da reação de cura dos sistemas epóxi cujos valores estão mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Energia de ativação da reação de cura dos três sistemas epóxi, segundo os métodos cinéticos dinâmicos.

Resina GY-281		
MÉTODO	E/R	E (kJ/mol)
Kissinger	-7919,2	65,81
Osawa	-8691,9	72,23
Meia Largura	6443,6	53,55
Resina GY-260		
MÉTODO	E/R	E (kJ/mol)
Kissinger	-7981,6	66,33
Osawa	-8757,4	72,77
Meia Largura	10068,0	83,67
Resina LY-553		
MÉTODO	E/R	E (kJ/mol)
Kissinger	-5656,8	47,01
Osawa	-6483,3	53,88
Meia Largura	7788,4	64,72

Outros sistemas epóxi, com anidrido maléico por exemplo, apresentaram valores de 64kJ/mol, 72kJ/mol 58kJ/mol para os métodos cinéticos de Kissinger, Osawa e meia-largura, respectivamente [27], apresentando, desta forma, a mesma ordem de grandeza das resinas avaliadas nesta dissertação.

O método de Barrett possibilita um estudo diferenciado dos executados até o momento. Como o método leva em consideração apenas uma varredura, com os dados utilizados para a análise via múltiplas varreduras será possível obter mais informações quanto aos valores de energia de ativação dos sistemas epóxi em estudo, bem como a influência da velocidade de varredura sobre a medição deste parâmetro [21].

A aplicação do método de Barrett a partir da análise de DSC já realizada é quase direta. O eixo das ordenadas fornece o parâmetro (dH/dt) e a integração das curvas obtidas fornece o calor total de reação de cura (vide Tabela 11). O *software* do aparelho de DSC facilita consideravelmente a interpretação dos dados de forma que a avaliação da área parcial da curva de DSC em relação a área total medida, fornece de forma indireta o grau de conversão do sistema em cura [27].

Na Figura 42 é mostrado um termograma com as curvas necessárias para o cálculo e a aplicação do método de Barrett.

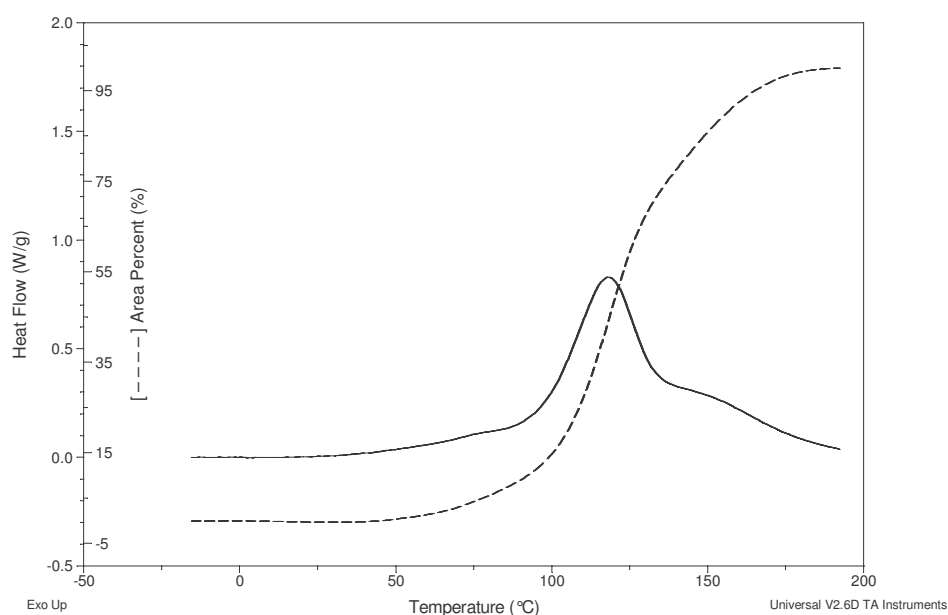


Figura 42 - Curva de DSC para a aplicação do método de Barrett: resina LY-553 curada com o agente de cura Aradur-960 a 5^oC/min.

Os dados para as diferentes velocidades de varredura para cada resina foram reunidos, resultando em gráficos $\ln(k)$ versus $(1/T) \cdot 10^3$ como apresentado na Figura 43. As curvas obtidas através do método de Barrett apresentam comportamento que se distancia da linearidade. Isso se deve ao fato do método de Barrett em sua simplificação adotar ordem de reação unitária e os sistemas avaliados não apresentam ordem de reação igual a 1.

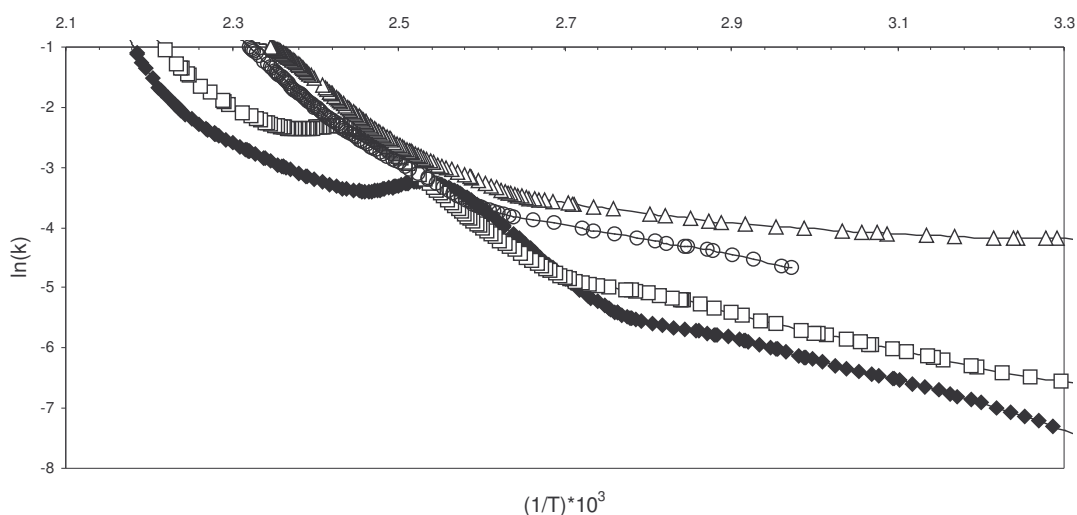


Figura 43 – Aplicação do método de Barrett ($\ln(k) \times (1/T)$) para a resina LY-553 curada com Aradur-960 nas velocidades: $\blacklozenge = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $\square = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $\triangle = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $\circ = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Os valores obtidos de declividade para cada uma das resinas e cada uma das diferentes velocidades de varredura apresentam uma grande variabilidade, conforme Tabela 16. Quando as curvas obtidas apresentam uma forma não linear, a medida de energia de ativação fica prejudicada não oferecendo valores confiáveis.

Tabela 16 - Energias de ativação obtidas pelo método de Barrett para cada uma das resinas estudadas.

Resinas	Energia de Ativação (kJ/mol)				Média
	5 ^o C/min	10 ^o C/min	20 ^o C/min	30 ^o C/min	
GY-281	43,35	41,09	47,02	58,71	47,54
GY-260	53,19	58,28	53,56	81,74	61,69
LY-553	41,67	36,37	22,34	59,94	39,96

Infelizmente não foi constatada qualquer relação que possa indicar alguma regularidade quanto ao aumento ou diminuição do valor de energia de ativação medido com relação as velocidade de varreduras estudadas. Para valores de 30^oC/min foram obtidos os valores mais altos de energia de ativação, não sendo verificado outro comportamento comum as três resinas.

5.4.3. Avaliação do Grau de Conversão via Método Isotérmico

Para o estudo cinético e comparação com o processo de pultrusão foram feitas diversas varreduras em diferentes condições de tempo e temperatura. Dada a grande semelhança do processo de pultrusão com alguns métodos isotérmicos de avaliação cinética de resinas epóxi, como o proposto por Wisanrakkit e Gilham [48], foram realizados outros ensaios de DSC descritos logo a seguir.

O objetivo destes ensaios é simular o comportamento de uma resina epóxi em um processo de pultrusão com apenas uma zona de aquecimento. O grau de conversão ou extensão da reação de cura foi avaliado através de um estudo isotérmico, em diferentes temperaturas de cura e em diferentes tempos de cura dos sistemas epóxis estudados. Esta avaliação é extremamente importante para se obter uma indicação do tempo de reação de cura de uma resina [21,33].

Amostras dos sistemas epóxi em estudo foram submetidas a uma varredura dinâmica entre 30^oC e 180^oC, realizando-se isoterma de 1, 2,5, 5, 10, 15 e 30 minutos, em diferentes temperaturas (95, 115, 135 e 155^oC) para cada varredura, com velocidade de aquecimento de 10^oC/min [49]. Os valores limites para varredura (30 a 180^oC) seguem as indicações obtidas nos testes de TGA realizados previamente com as resinas.

A partir dos termogramas de DSC das resinas em cada temperatura e tempo foi determinado o calor de reação da cura residual (ΔH_r) da resina correspondente. O período de tempo em que é mantida constante a temperatura é chamado tempo de aquecimento.

Industrialmente, o processo de cura na matriz aquecida ocorre com a utilização de duas ou mais zonas de aquecimento, de forma a otimizar a produção de perfis e garantir uma boa qualidade dos produtos produzidos. Nos processos industriais mais comuns utilizam-se duas zonas de aquecimento [50].

Foram estudadas formas de executar ensaios em condições próximas aquelas as quais serão submetidas as resinas durante o processo industrial, com pelo menos duas zonas de aquecimento diferentes. Infelizmente, os resultados obtidos apresentaram pouca utilidade devido a dificuldades de detecção do calor liberado em cada uma das temperaturas estabelecidas. Sendo assim, se optou pela

utilização de uma única temperatura simulando assim uma única zona de aquecimento.

Os tempos de aquecimento escolhidos visaram fornecer informações com relação ao tempo de cura necessário enquanto o perfil a ser produzido atravessa a matriz aquecida (tempo de permanência). Estes valores também servirão como base para o cálculo de estimativas de velocidade de processo, conhecida também como velocidade de puxamento. A partir de um valor de comprimento da matriz aquecida, foi possível obter valores teóricos de velocidade de processo para tempos de cura onde a extensão de reação observada foi de 100%.

Para tornar mais claras as observações a partir dos ensaios realizados, serão feitas algumas considerações:

-A velocidade de puxamento é constante durante todo o processo de fabricação do perfil [51];

-O comprimento da matriz é o trecho onde ocorre a reação de cura do perfil. Admite-se que o tempo de utilização da resina é longo o suficiente para que não ocorram mudanças substanciais no sistema reacional, apesar de ocorrerem mudanças nos valores de viscosidade perceptíveis visualmente;

-O tempo de permanência (do conjunto fibra-de-vidro/resina com endurecedor) na matriz aquecida é definido da seguinte forma:

$$\text{tempo de permanência} = (\text{comprimento da matriz} / \text{velocidade de puxamento})$$

O processo de pultrusão depende diretamente da temperatura da matriz para definir a velocidade do processo de produção. Assim, buscaram-se valores de temperatura que apresentassem os menores tempos de cura para a obtenção de conversões de 100% na reação de reticulação. Como a avaliação da velocidade não ofereceria métodos em escala laboratorial para a execução de testes, fez-se o uso de tempos de aquecimento, que associados a um comprimento de matriz, dariam condições a uma estimativa de velocidade de puxamento.

O tempo de permanência adotado como meta neste trabalho foi de 12 minutos. A velocidade de processo, definida como constante e utilizada nos processos de pultrusão com resina epóxi é da ordem de 7 a 10 cm/minuto [3]. O

comprimento da matriz mais usado industrialmente, inclusive nos processos envolvendo resina epóxi, é de 1 metro. A relação entre o comprimento da matriz e o valor médio de velocidade de puxamento (8,5 cm/minuto) é 11,76 minutos.

Os tempos de aquecimento mais indicados são obtidos através da análise dos gráficos de extensão de reação com relação à temperatura. Com os experimentos realizados foram determinados os calores liberados para cada condição tempo-temperatura. A extensão de reação (α) é calculada a partir dos dados de calor liberado, seguindo-se a seguinte relação [47,52]:

$$\alpha = (\Delta H_t - \Delta H_r) / (\Delta H_t) \cdot 100\%$$

A variável ΔH_r representa entalpia de reação residual. Ela é medida após a execução de uma varredura em uma dada condição tempo-temperatura, por meio de uma segunda varredura, com a taxa de aquecimento de 10⁰C/min, na faixa de temperatura entre 30 e 180⁰C. A variável ΔH_t representa entalpia de reação total e foi medida com uma varredura de 10⁰C/min em uma faixa de temperatura de 30 a 180⁰C em uma amostra não submetida a tratamentos térmicos (apenas uma única varredura). A partir da Figura 44 é possível verificar para a resina GY-281 com endurecedor Aradur-960 que as temperaturas de 135 e 155⁰C apresentam valores de extensão de reação superiores a 90% para os intervalos de tempo de aquecimento.

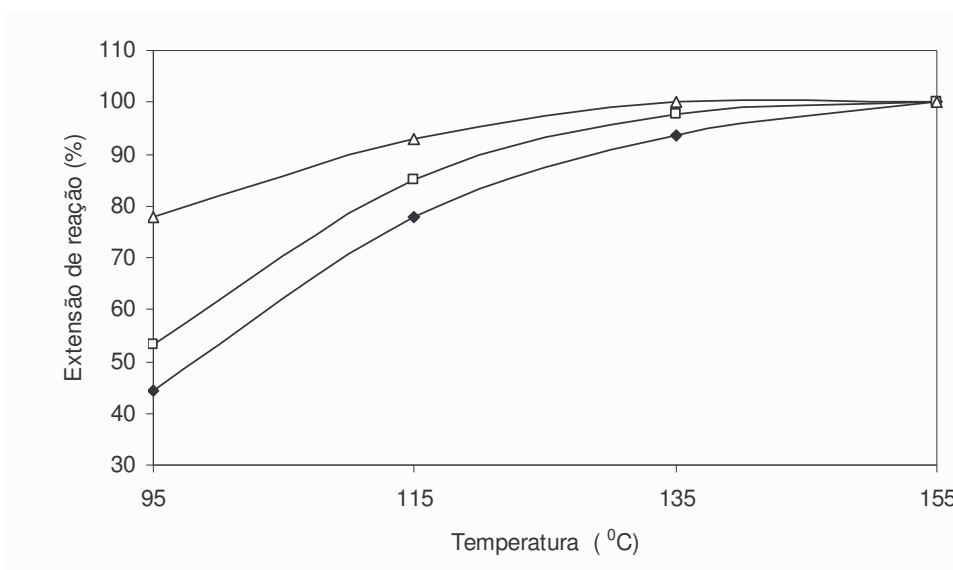


Figura 44 –Extensão de reação (α) com relação a temperatura para diferentes isotermas da resina GY-281 com endurecedor Aradur-960. Tempos de aquecimento: \blacklozenge = 1 min., \square = 2,5 min., \triangle = 5 min.

Na Figura 45 pode-se ter mais informações sobre as temperaturas de 135 e 155^oC. Aquecendo por 2,5 minutos são atingidas extensões de aproximadamente 100% para as duas temperaturas citadas. Para a temperatura de 155^oC com apenas 1 minuto de aquecimento também se tem uma extensão de reação de 100%.

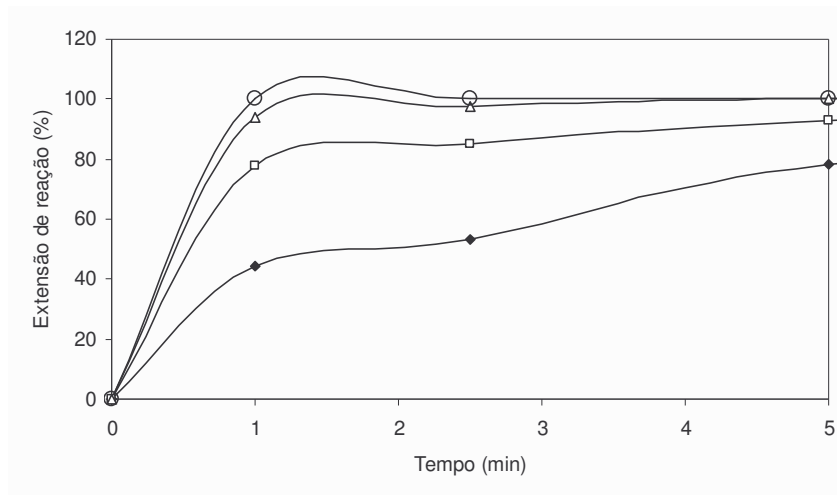


Figura 45 –Extensão de reação (α) com relação a tempo da resina da GY-281 com endurecedor Aradur-960. Temperaturas de isoterma: \blacklozenge = 95^oC, \circ = 115^oC, Δ = 135^oC e \square = 155^oC.

Confirmando os dados observados para os tempos de aquecimento de 2,5 e 5 minutos, a Figura 46 mostra que o calor liberado foi próximo a zero para as temperaturas de 135 e 155^oC. O tempo de aquecimento de 1 minuto também apresentou 100% de conversão na temperatura de 155^oC.

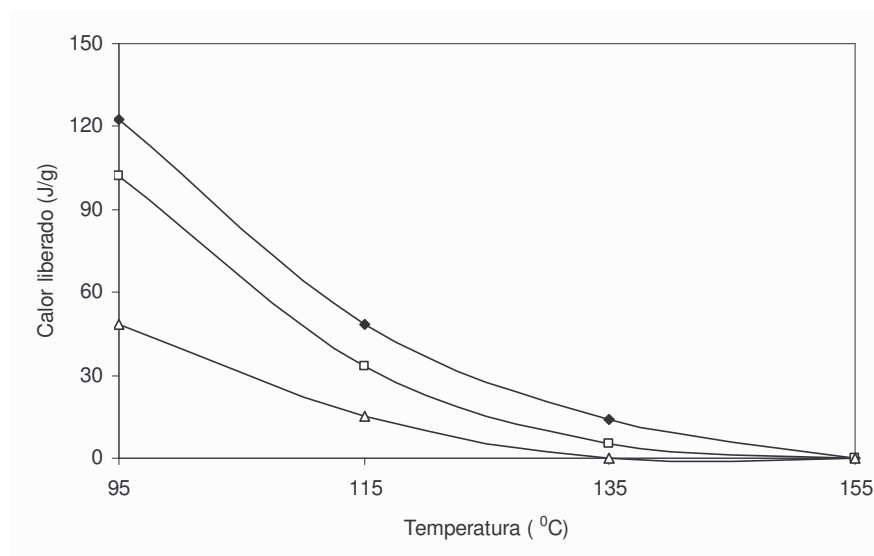


Figura 46 –Calor de reação residual (ΔH_r) de cura da GY-281 com Aradur-960. Tempos de aquecimento: \blacklozenge = 1 min., \square = 2,5 min., Δ =5 min.

Na Figura 47 é apresentada a extensão de reação com relação a temperatura da resina GY-260 com o endurecedor Aradur-960. A partir do gráfico é possível observar que a temperatura de 155^oC apresenta os valores mais expressivos para as isotermas de 2,5 e 5 minutos, com valores de extensão de reação de 100%.

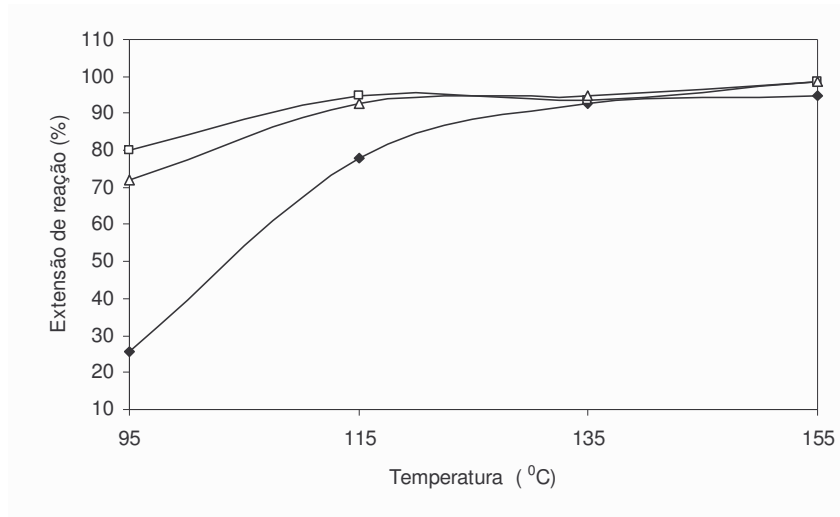


Figura 47 – Extensão de reação (α) com relação a temperatura da resina GY-260 com endurecedor Aradur-960. Tempos de aquecimento: ◆ = 1 min., □ = 2,5 min., Δ = 5 min.

A Figura 48 confirma os dados obtidos do gráfico apresentado na Figura 47. Os dados apresentados indicam os tempos de 2,5 e 5 minutos de aquecimento para a temperatura de 155^oC como pontos de conversão mais avançados. A temperatura de 135^oC também apresentou valores interessantes com uma conversão de 92,7% para 1 minuto de aquecimento.

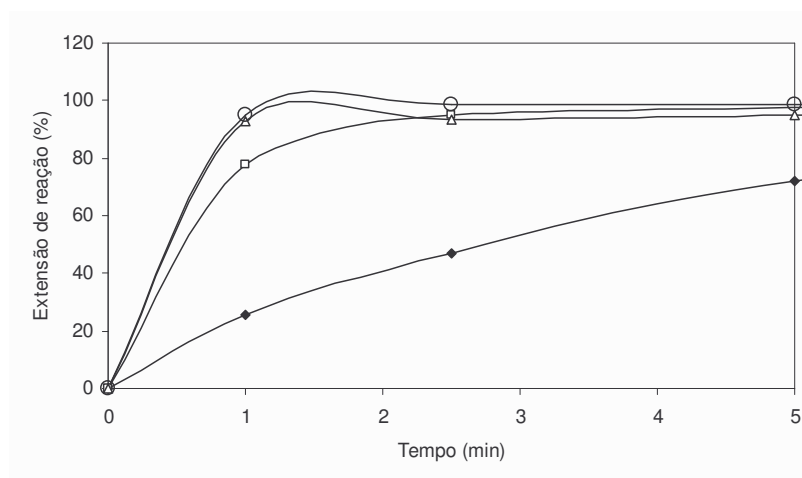


Figura 48 – Extensão de reação (α) com relação a tempo da resina da GY-260 com endurecedor Aradur-960. Temperaturas de isoterma: ◆ = 95^oC, □ = 115^oC, Δ = 135^oC e O = 155^oC.

Na Figura 49, apesar da medida de calor liberado para temperaturas menores indicar menor liberação de calor (115^oC) para o tempo de aquecimento de 2,5 minutos, na condição de temperatura de 155^oC prevalece a condição de 2,5 e 5 minutos de aquecimento, com a menor quantidade de calor liberado.

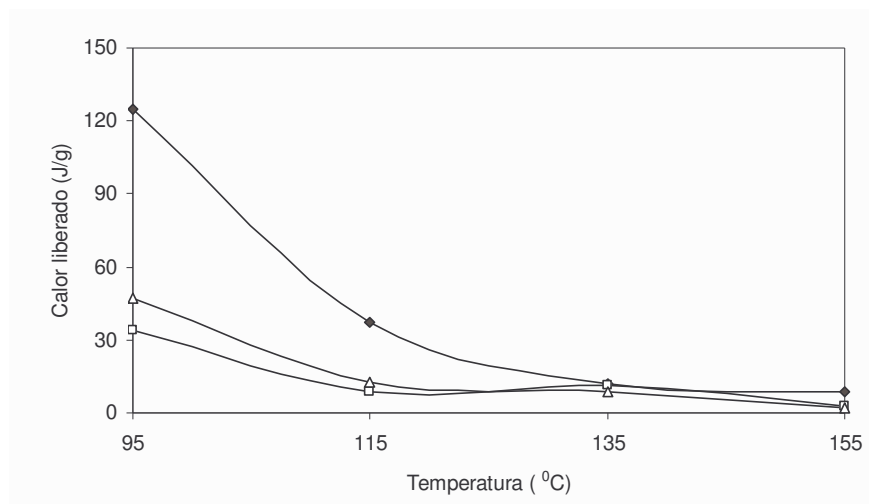


Figura 49 – Calor de reação residual (ΔH_r) de cura da GY-260 com Aradur-960. Tempos de aquecimento: ◆ = 1 min., ◻ = 2,5 min., △ = 5 min.

A partir da Figura 50 fica clara qual é a condição mais favorável para a resina LY-553. Verifica-se que a temperatura de 155^oC apresenta a condição mais favorável, predominando o tempo de aquecimento de 1 minuto sobre as demais. A temperatura de 135^oC oferece boas conversões em 1 minuto de aquecimento (97,1%), sendo uma boa alternativa se for necessário o emprego de temperaturas mais baixas.

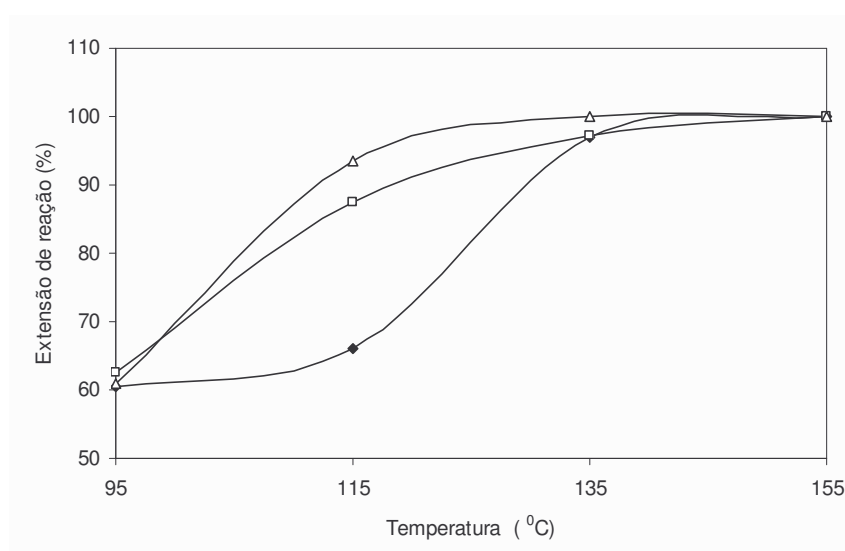


Figura 50 – Extensão de reação (α) com relação a temperatura da resina LY-553 com endurecedor Aradur-960. Tempos de aquecimento: ◆ = 1 min., ◻ = 2,5 min., △ = 5 min.

Na Figura 51 pode-se ter mais informações sobre as temperaturas de 135 e 155^oC. O tempo de aquecimento de 5 minutos apresenta conversões de aproximadamente 100% para a temperatura de 135^oC e para a temperatura de 155^oC nos três tempos de aquecimento tem-se extensão de reação de 100%.

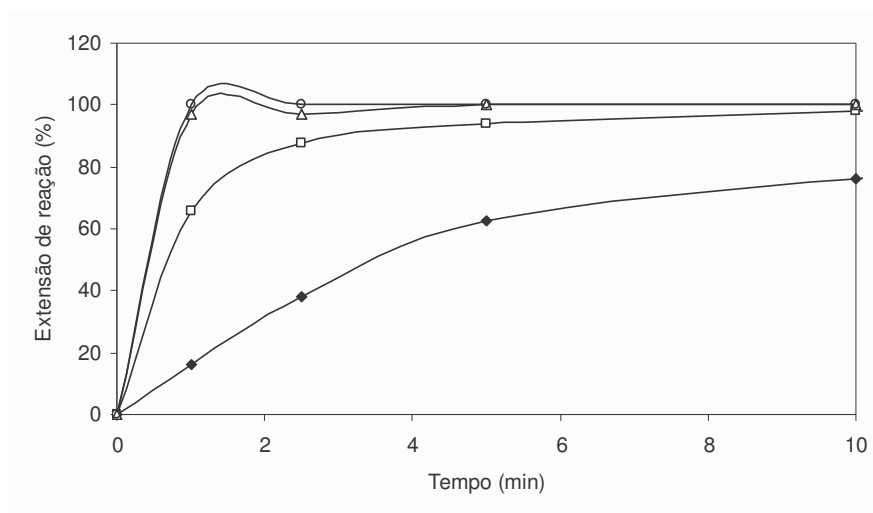


Figura 51 – Extensão de reação (α) com relação ao tempo da resina da LY-553 com endurecedor Aradur-960. Temperaturas de isoterma: ♦= 95^oC, □= 115^oC, Δ= 135^oC e ○= 155^oC.

A Figura 52 confirma as observações feitas a partir da extensão de reação em relação à temperatura, apontando a condição de 135^oC no tempo de aquecimento de 5 minutos e a condição de 155^oC nos três tempos de aquecimento estudados.

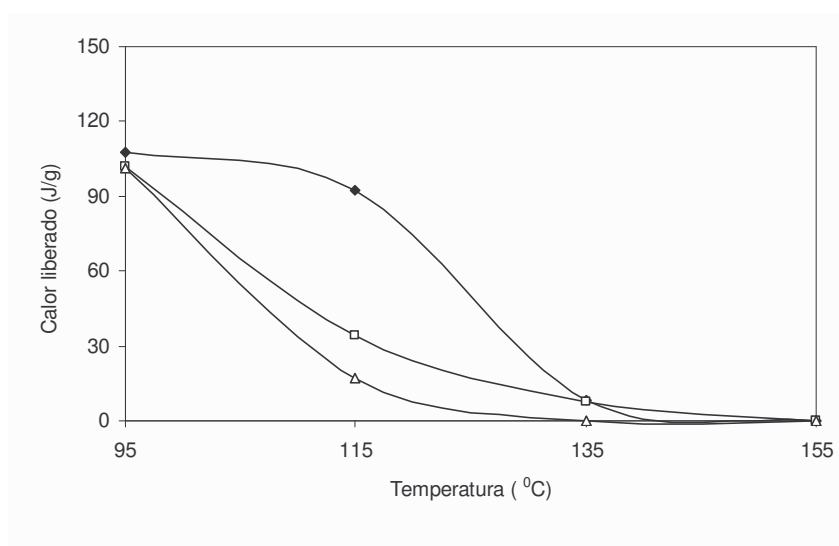


Figura 52 – Calor de reação residual (ΔH_r) de cura da LY-553 com Aradur-960. Tempos de aquecimento: ♦= 1 min., □= 2,5 min., Δ=5 min.

As temperaturas de cura foram medidas a partir dos testes executados sem tempo de aquecimento. Para as resinas GY-281, GY-260 e LY-553 foram obtidos os valores de 111,32, 113,12, e 130,10°C respectivamente. Não foi percebida a influência da temperatura de cura das resinas para as condições de tempo de aquecimento e de temperatura de isoterma avaliadas, inclusive para a resina indicada para pultrusão. A temperatura de 155°C de isoterma foi a condição que melhor apresentou aplicabilidade levando-se em conta a extensão de reação e calor liberado para todos os tempos de aquecimento avaliados. Apenas para a resina GY-260 foram obtidos valores inferiores a 100% de reação, com 94,9, 98,5 e 98,8 para os tempos de aquecimento de 1, 2,5 e 5 minutos em 155°C respectivamente. A temperatura de 135°C também demonstrou boas condições para a aplicação em pultrusão para o tempo de aquecimento de 5 minutos para a resina GY-281 e para a resina LY-553. Comparando-se os tempos de aquecimento com o tempo de permanência apurado (12 minutos), é possível afirmar que todas as resinas apresentam uma boa aplicabilidade ao processo de pultrusão. Apesar disso, deve-se considerar outras variáveis envolvidas também.

De forma a ter-se um parâmetro para comparação mais claro, é possível executar a conversão dos dados obtidos para velocidade de puxamento com relação aos tempos de aquecimento determinados para o processo. Relacionando o comprimento da matriz (1 metro) com os tempos de aquecimento são determinadas as velocidades de puxamento possíveis de serem empregadas (Tabela 18).

Tabela 18 – Velocidades de puxamento calculadas a partir dos tempos de aquecimento para cada uma das temperaturas de isoterma testadas.

Resina	Temperaturas de Isoterma (°C)	
	135	155
GY-281	20cm/min	20 a 100cm/min
GY-260	-	20 a 40cm/min
LY-553	20cm/min	20 a 100cm/min

Os tempos de aquecimento de 1, 2,5 e 5 minutos foram apresentados pelo fato de apenas estes demonstrarem diferentes liberações de calor para as

diferentes temperaturas estudadas. Os tempos superiores a 5 minutos não apresentaram liberação de calor quando submetidas a varredura de 30 a 180°C, indicando assim estágios de conversão bastante avançados para todas temperaturas investigadas.

Outros fenômenos envolvidos no processamento de perfis pultrudados, como atrito contra a matriz, transferência de calor, etc, não foram considerados nos testes realizados, de forma que os resultados obtidos devem ser utilizados com cautela na aplicação das resinas epóxi estudadas. No processo de pultrusão acredita-se que estes últimos fenômenos possam ser mais bem apurados, porém as informações aqui obtidas podem orientar adequadamente os testes de produção de perfis epóxi em uma máquina pultrusora.

6. CONCLUSÕES

As técnicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho forneceram dados satisfatórios para as seguintes conclusões:

Os espectros de FTIR das resinas comerciais estudadas confirmaram as informações inicialmente obtidas. Segundo os espectros obtidos, a resina epóxi Araldite GY-281 é uma resina a base de bisfenol F e epicloridrina e a resina epóxi Araldite GY-260 é uma resina epóxi a base de bisfenol A e epicloridrina. A resina epóxi Araldite LY-553, indicada para pultrusão, é uma resina a base de bisfenol A e epicloridrina semelhantemente ao encontrado para a resina epóxi GY-260. Ambas resinas indicam possuir o mesmo tipo de estrutura, apesar das diferenças expostas nas medidas de viscosidade.

Os ensaios de tempo de gel associados com ensaios de viscosidade apresentaram-se como uma técnica simples de avaliação para resinas epóxi para temperaturas superiores as temperaturas ambientes até 40⁰C, fornecendo bons resultados com relação às resinas testadas. A resina que apresentou os melhores resultados foi a resina LY-553 com o maior tempo de gel medido para uma mesma extensão de reação. A viscosidade da resina LY-553 também se mostrou satisfatória, demonstrando os menores valores medidos entre as três resinas estudadas.

A análise termogravimétrica (TGA) forneceu informações sobre a temperatura de degradação das resinas epóxis. Dentre as resinas testadas a resina GY-260 foi a que apresentou a maior temperatura inicial de degradação (209,99⁰C) indicando que a resina pode ser operada em uma faixa maior de temperatura que as demais resinas testadas. A resina LY-553 foi a resina que apresentou o menor valor (159,94⁰C) necessitando de maiores cuidados que as demais resinas para a sua operação na pultrusora.

A aplicação dos métodos térmicos (Kissinger, Osawa, Meia-Largura e Barrett) permitiu verificar que a resina GY-260 foi a que apresentou maior energia de ativação entre as resinas estudadas. A menor energia de ativação medida foi

verificada na resina LY-553, indicando que ela exige condições mais suaves que as demais resinas para que ocorra o processo de cura com o endurecedor Aradur-960.

Medidas da extensão de reação das três resinas utilizando a técnica de DSC indicaram a aplicabilidade de todas as resinas testadas ao processo de pultrusão. Na condição de 155⁰C com um tempo de isoterma de 2,5 minutos todas as resinas apresentaram uma conversão de 100%. Comparando-se com o tempo de permanência calculado (20 a 100 cm/min.) com valores teóricos descritos na literatura (7 a 10cm/min.), seria plenamente justificado o uso das três resinas testadas no processo de pultrusão. As resinas que apresentaram o melhor desempenho (menor tempo de isoterma para uma menor temperatura) foram a resina GY-281 e a resina LY-553, com extensões de reação de 100% para o tempo de isoterma de 5 minutos, para a temperatura de 135⁰C. A resina GY-260 apresentou o pior desempenho. O menor tempo de cura foi obtido para uma maior temperatura (155⁰C), sendo necessário a resina um tempo de 2,5 minutos de isoterma para a obtenção de valores altos de extensão de reação.

Apesar disso, deve ficar claro que os resultados obtidos não são definitivos. Não foram considerados efeitos físicos relativos ao contato do perfil em processo de cura com a matriz (atrito, troca térmica, resistência térmica do perfil, etc). Todos os testes foram realizados com amostras de resina misturada com endurecedor em quantidades pequenas, em uma única temperatura por ensaio, diferentemente do que ocorre no processo normal de produção onde se tem inclusive a presença de fibras de vidro em grande quantidade.

Considerando-se todos os ensaios realizados, a resina que apresentou as melhores condições para ser aplicada no processo de pultrusão foi resina LY-553, confirmando as indicações do fabricante. A resina oferece as melhores condições para que ocorra uma boa impregnação das fibras apresentando as menores viscosidades e o maior tempo de gel entre todas as resinas testadas. O comportamento térmico e cinético da resina também foi satisfatório, com a resina apresentando uma maior sensibilidade a temperatura (menor temperatura de degradação e energia de ativação) e uma boa velocidade de cura nas temperaturas de isoterma testadas. A resina GY-281 também se apresentou aplicável ao processo de pultrusão, sendo uma boa alternativa a utilização da resina LY-553.

Com os testes realizados foi possível obter informações importantes sobre o processo de cura das três resinas epóxi, oferecendo indicações importantes para seu uso no processo de fabricação de compósitos com fibra de vidro pelo processo de pultrusão.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a conclusão deste trabalho, é possível indicar os seguintes trabalhos futuros a serem executados:

- Aplicação dos testes descritos neste trabalho para um número maior de resinas epóxi, principalmente resinas fornecidas por outros fabricantes (Shell, Dow Chemical, etc.) e comparação dos resultados obtidos;
- Aplicação das resinas estudadas em uma pultrusora piloto ou industrial;
- Pesquisa e aplicação das resinas pesquisadas em perfis pultrudados com diferentes tipos de fibras reforçantes;
- Execução de testes físicos nos materiais produzidos em uma pultrusora piloto ou industrial sob as condições descritas nesta dissertação;
- Modelagem e simulação computacional do comportamento da resina epóxi como matriz de um perfil pultrudado, e comparação com os dados obtidos neste trabalho.
- Desenvolvimento e aplicação de novos testes físicos e químicos que possam ser aplicados in-situ na máquina de pultrusão.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Harper, Charles A.. **Handbook of Plastics. Elastomers and Composites**. 2nd. Ed. McGraw-Hill Inc. New York. USA. 1992.
2. Bannister, Michael. **Challenges For Composites Into Next Millenium – A Reinforcement Perspective**. Composites: Part A – Applied Science and Manufacturing. Elsevier. v.32. 901-910. 2001.
3. Starr, Trevor F.. **Pultrusion for Engineers**. CRC Press. Cambrigde. England. 2000.
4. Salani, Adriana. **Caracterização de perfis reforçados com fibra de vidro produzidos pelo processo de pultrusão**. Dissertação de mestrado. PPGEM/UFRGS. Porto Alegre. Jun. 2000.
5. Paciornik, S. , Martinho, F.M., de Mauricio, M.H.P., d’Almeida, J.R.M.. **Analysis of the mechanical behavior and characterization of pultruded glass fiber-resin matrix composites**. Composites Science and Tecnology. Elsevier. v.63. 295-304. 2003.
6. Murphy, John, **The Reinforced Plastics Handbook**. 2nd.Ed.. Elsevier Advanced Tecnology. Oxford. England. 1998.
7. Schwartz, Mel M.. **Composite Materials Handbook**. Ed. McGrall-Hill Inc. New York. USA. 1984.
8. Callister , William D., Jr.. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 4 th. Ed.. New York. John Wiley & Sons, 1997.
9. Patente Industrial GB146159. **Improved manufacture of phenolic condensation products**. London. England. 1921.
- 10.Mittal, A. ; Biswas S.. **Pultrusion of Composites – An Overview**. European Technology Association (EPTA). Disponível na internet: no portal: <http://www.pultruders.com>. Acessado em 24/02/2003.
- 11.Sumerak, Joseph E., Martin, Jeffrey D., Watkins, Donald. **The Pultrusion Process Seminar**. 1991.

12. Sumerak, Joseph E., Martin, Jeffrey D.. **Pultrusion Quality Management – A Comprehensive Approach**. Proc. 44th SPI RP/C. 1989.
13. Sumerak, Joseph .E.. **Understanding Pultrusion Process Variables for the First Time**. Proc. 40th SPI RP/C. 1985.
14. Odian, George G.. **Principles of Polymerization**. 3rd. Ed. John Wiley. New York. USA. 1991.
15. Manrich, Sati. **Identificação de Polímeros: Uma Ferramenta para a Reciclagem**. São Carlos. EDUFSCAR, 1997.
16. Stevens, Malcom P.. **Polymer Chemistry an Introduction**. 3rd. Ed.. Oxford University Press. New York. USA. 1999.
17. Hodd, Kenn. **Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers – Step Polymerization**. Vol 5. Chapter 37. 667 – 699. Pergamon Press. Oxford. 1988.
18. Sandler, Stanley R., Karo Wolf. **Polymer Synthesis**. Vol II. Chapter 3. 75 – 113. Academic Press Inc. Orlando. 1977.
19. Kirk, Raymond E.. **Enciclopedy of Chemical Tecnology**. 3 Ed. Vol 9. 267 – 290. Wiley – Interscience. New York. 1978-1984.
20. Murphy, John. **Additives for Plastics Handbook**. Elsevier Advanced Tecnology. Oxford. England. 1996.
21. Camargo, Mariângela. **Resinas Poliésteres Carboxifuncionais para Tinta em Pó: Caracterização e Estudo Cinético da Reação de Cura**. Tese de Doutorado. PPGEM/UFRGS. Porto Alegre. Novembro de 2002.
22. Nam J.; Seferis J. C.; **Application Of The Kinetic Composite Methodology To Autocatalytic – Type Thermoset Prepreg Cures**. Journal of Applied Polymer Science, 50, 1555–1564. 1993
23. Amashta I. A K., **Aplicaciones De La Calorimetria Diferencial De Barrido, Pinturas Y Acabados**. 34 – 40. 1996.

24. Brown, M.; **Introduction to Thermal Analysis**, Chapman and Hall, New York, 1988.
25. ASTM Method E 698–79, **Standart Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials**, ASTM. USA. 419–425. 1993.
26. Wang X. M.; Riedl, B.; Christiansen, A. W.; Geimer, R.L.; **Differential Scanning Calorimetry Of The Effects Of Temperature And Humidity On Phenol – Formaldehyde Resin Cure**; Polymer , 35, 26. 5685 – 5691. 1994.
27. Miranda, Maria I.G.. **Reticulação de Sistemas Epóxi: Avaliação de Métodos Cinéticos e Caracterização**. Tese de Doutorado. PGCIMAT/UFRGS. Porto Alegre. Agosto de 1998.
28. Costa, M. L.; Rezende M. C.; Pardini L.C.; **Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi**; Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2 37–44. Abr/Jun 1999.
29. Kissinger, H. E., **Reaction Kinetics In Differential Thermal Analysis**, Analytical Chemistry, 29. 1702. 1957.
30. Ozawa, T., **Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis**, Journal of Thermal Analysis, 2. 301. 1970.
31. Miranda, Maria I. G., Tomedi C., Bica, Clara I. D., Samios Dimitrios. **A D.S.C. Kinetic Study On Effect Of Filler Concentration On Crosslinking Of Diglycidylether Of Bisfenol-A With 4,4'-Diaminodiphenylmethane**. Polymer. Elsevier. v.38. n.5. 1017-1020. 1997.
32. Lu, M. G.; Shim, M. J.; Kim S. W.; **Dynamic DSC Characterization Of Epoxy Resin by Means Of The Avrami Equation**; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 58. 701 –709. 1979.
33. Sbirrazzuoli, N., Girault, Y., Elegant, L.. **Kinetic Investigation Of The Polymerization Of Epoxy Resin By DSC And Temperature Profile Determination During Cure**. Die Angewandte Makromolekulare Chemie. Vol 211. 1993.

34. Soprana, J.C. **Estudo da Reação de Cura de Resinas Epóxi com Anidrido Carboxílico e Amina Terciária como Iniciador**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química/UFRGS. Porto Alegre. 1990.
35. Rodrigues, M.R.A . **Estudo da Reação de Cura da Resina Epóxi (Araldite F) com Anidrido Ftálico e Trietanolamina como Iniciador**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química/UFRGS. Porto Alegre. 1992.
36. Toniolo, Juliano C.. **Efeito das Variáveis de Processo na Otimização da Fabricação de Perfis por Pultrusão**. Trabalho de Diplomação. Departamento de Materiais - Escola de Engenharia - UFRGS. Maio 2002.
37. Suggested SPI Procedure - **Running Exotherm Curves**. 24th Annual Technical Conference. Reinforced Plastics/ Composite's Division. Society of the Plastics Industry. 1969.
38. Sumerak, Joseph E., Martin, Jeffrey D.. **Applying Internal Temperature Measurement Data to Pultrusion Process Control**. 41st Annual Technical Conference. Reinforced Plastics/ Composite's Division. Society of the Plastics Industry. 1986.
39. ASTM D2471 – 94, **Standart Test Method for Gel Time and Peak Exothermic Temperature of Reacting Thermoseting Resins**. ASTM. USA. 1994.
40. Relatórios Técnicos Vantico S.A.: **Resinas Epóxi Araldite GY-260; Araldite GY-281; Araldite LY-553**. São Paulo. Brasil. 2001.
41. Infrared Spectroscopy Atlas Working Committee. **An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry**. 4 Ed. Vol I and II. Federation of Societies for Coating Technology. Pennsylvania. USA. 1991.
42. Relatório Técnico Vantico S.A.: **Acelerador/Co-Endurecedor ARADUR 960**. São Paulo. Brasil. 2001.
43. The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances - RTECS. **Phenol, 2, 4, 6 - tris (dimethylaminomethyl)**. Disponível no portal: <http://ccinfoweb.ccohs.ca/chemindex/search.html> . Acessado em 07/08/2003.

44. Kersting, Daniel F., Ferreira, Carlos A., Borges, Sandro G.. **Influência de Iniciadores Utilizando o Delineamento Fatorial em Dois Níveis.** XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Anais do XV CBCIMAT. Natal. 2002.
45. Flory, P. J. **Principles of Polymer Chemistry.** Cornell University Press. Ithaca. New York. 1953.
46. Sumerak, Joseph E., Martin, Jeffrey D.. **Pultrusion Process Variables and Their Effect Upon Manufacturing Capability.** Proc. 39th SPI RP/C. 1984.
47. Málek, J., Montserrat, S.. **A Kinetic Analysis Of The Curing Reaction Of An Epoxy Resin.** Thermochemica Acta. Elsevier. v.228. 47-60. 1993.
48. Wisanrakkit, G., Gilham, J.K.. **The Glass Transition Temperature (T_g) as an Index of Chemical Conversion for a High- T_g Amine/Epoxy System: Chemical and Diffusion-Controlled Reaction Kinetics.** Journal of Applied Polymer Science, Vol 41, 2885 – 2929, 1990.
49. Samios, Dimitri, Miranda, Maria I.G.. **Analysis And Comparison Of The Barrett, Freeman-Carrol And The Time-Temperature-Transformation (TTT) Superposition Methods: The Case Of A High T_g Diamine/Epoxy System.** European Polymer Journal. Vol 33. N. 3. Pergamon Press. London. Great Britain. 1997.
50. Batch, Gibson L.. **Predicting Heat Transfer In Pultrusion Can Be Made Simpler And Faster.** Proc. 45th SPI Composites Institute Conference. 1990.
51. Ma, Chen-chi M., Lee, K., Lee, Y., Hwang J.. **The Correlations Of Processing Variables For Optimizing The Pultrusion Process.** SAMPE Journal. Pag. 42-48. New York. USA. Sept/Oct 1986.
52. Van Assche, G., Van Hemelrijck, A., Rahier, H., Van Mele, B.. **Modulated Differential Scanning Calorimetry: Isothermal Cure And Vitrification Of Thermosetting Systems.** Thermochemica Acta. Elsevier. v.268. 121-142. 1995.