

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

**EFEITO DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS DESAERANTES NAS  
CARACTERÍSTICAS DA RESINA EPÓXI E DE COMPÓSITOS COM  
FIBRAS DE VIDRO**

Alexsandro Oliveira

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, 2012.

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

**EFEITO DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS DESAERANTES NAS  
CARACTERÍSTICAS DA RESINA EPÓXI E DE COMPÓSITOS COM  
FIBRAS DE VIDRO**

Alexsandro Oliveira  
Engenheiro de Plásticos

Trabalho realizado no LAPOL – Laboratório de Materiais Poliméricos/UFRGS,  
dentro do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais – PPGEM/UFRGS, como parte dos requisitos para a obtenção do  
Título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre, 2012.

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ademir José Zattera (UCS)

Prof<sup>a</sup>. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana (UFRGS)

Dra. Cristiane Miotto Becker

"Um grama de ação vale mais do que uma tonelada de teoria".

Friedrich Engels

## **AGRADECIMENTOS**

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu sincero obrigado.

Ao professor Dr. Sandro Campos Amico pela dedicação, orientação e infinita paciência.

Ao bolsista Rafael Diego Sonaglio da Silva (Tarugo) e à doutoranda Laís Vasconcelos pela enorme colaboração, sem a qual este trabalho não teria sido concluído.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) da Escola de Engenharia da UFRGS, Álvaro, Alessandra Baldissera, Alessandra Frediani, André Prevedello, André Garay, Bianca, Caroline Pigatto, Fábio Brum, Franciéli, Gustavo, Juliana Andrade, José Manuel, Micheli Haack, Sandro B. e Vicente pela colaboração e amizade.

À minha família, pelo incentivo e apoio incondicional.

À esposa, Gisele de Castro, e filhas Yasmin D. de Oliveira, Alessandra Oliveira e Giovanna Oliveira por terem aceitado a ausência durante o período de elaboração desta dissertação.

À UCS pela realização dos ensaios mecânicos.

À UFRGS, PPGEM, CAPES, CNPq e FAPERGS pelo suporte técnico e financeiro.

## TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O MESTRADO

- OLIVEIRA, A.; ANDRADE, P. A.; AMICO, S. C. Efeito da adição de aditivos desaerantes nas características de resinas epóxi. In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPol, 2009, Foz do Iguaçu/PR. p. 1-10.
- OLIVEIRA, A.; AMICO, S. C.; RISI, C. L. S.; PEZZIN, S. H.; COELHO, L. A. F. Production of tri-component composites (carbon fiber/epoxy/carbon nanotubes) by resin transfer molding. In: 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials (ICAM), 2009, Rio de Janeiro/RJ. (resumo extendido)
- SILVA, L. V.; OLIVEIRA, A.; CASSEL, R. S.; SOUZA, W. M.; PEZZIN, S. H.; COELHO, L. A. F.; AMICO, S. C. Estudo de compósitos tri-componente nanotubos de carbono/fibras de carbono/epóxi. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat, 2010, Campos do Jordão/SP. p. 3638-3651.
- OLIVEIRA, A.; BECKER, C. M.; Amico, S.C. Efeito de Aditivos Desaerantes nas Características de Compósitos de Epóxi/Fibras de Vidro. Polímeros, v. 24, p. 117-122, 2014.
- OLIVEIRA, A.; BECKER, C. M.; Amico, S.C. Avaliação das características da resina epóxi com diferentes aditivos desaerantes. Polímeros, v. 25, p. 186-191, 2015.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. Objetivo Geral</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2. Objetivos Específicos</b> .....	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
<b>3.1. Materiais Compósitos</b> .....	<b>4</b>
<b>3.2. Compósitos Poliméricos</b> .....	<b>5</b>
<b>3.3. Resinas Epóxi</b> .....	<b>6</b>
3.3.1. Introdução.....	6
3.3.2. Histórico .....	7
3.3.3. Principais resinas epóxi .....	9
<b>3.4. Endurecedores</b> .....	<b>16</b>
<b>3.5. Fibras de Vidro</b> .....	<b>17</b>
<b>3.6. Características de Bolhas em Líquidos e Atuação de Aditivos Desaerantes</b> .....	<b>19</b>
3.6.1. Mecanismo dos aditivos desaerantes .....	20
<b>3.7. Presença de Vazios em Materiais Compósitos</b> .....	<b>22</b>
<b>3.8. Moldagem por Transferência de Resina (RTM)</b> .....	<b>23</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>26</b>
<b>4.1. Materiais</b> .....	<b>26</b>
<b>4.2. Métodos</b> .....	<b>26</b>

4.2.1. Fabricação do molde RTM.....	26
4.2.2. Determinação do aditivo desaerante de melhor desempenho .....	28
4.2.3. Caracterização dos sistemas epóxi .....	31
4.2.4. Produção dos compósitos de epóxi/fibra de vidro.....	33
4.2.5. Caracterização dos compósitos .....	34
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
<b>5.1. Avaliação dos Sistemas Epóxi com e sem Desaerante.....</b>	<b>37</b>
5.1.1. Densidade .....	37
5.1.2. Ensaio de tração.....	37
5.1.3. Ensaio de flexão .....	39
5.1.4. Ensaio de impacto .....	39
5.1.5. Dureza Barcol .....	41
5.1.6. Microscopia ótica .....	42
5.1.7. Calorimetria Diferencial de Varredura .....	44
<b>5.2. Avaliação dos Compósitos produzidos com e sem Desaerante .....</b>	<b>47</b>
5.2.1. Densidade .....	47
5.2.2. Determinação do teor volumétrico de fibras.....	48
5.2.3. Ensaio de Tração.....	48
5.2.4. Ensaio de Flexão .....	50
5.2.5. Dureza Barcol.....	52
5.2.6. Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar ( <i>short beam</i> ).....	52
5.2.7. Análise dinâmico-mecânica (DMA) .....	53
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>57</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>58</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>59</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Segmentação de compósitos de epóxi 2010 (faturamento por mercado)	6
Figura 2	Molécula da resina epóxi	7
Figura 3	Segmentação de compósitos de epóxi 2010 (matéria-prima por processo)	9
Figura 4	Reações de síntese e estrutura molecular do diglicidil éter de bisfenol A	11
Figura 5	Reação de abertura do anel epóxi	16
Figura 6	Drenagem da lamela levando a quebra da bolha	20
Figura 7	Efeito da partícula hidrofóbica na estabilidade da lamela	21
Figura 8	Seleção de desaerantes	22
Figura 9	Esquema do processo RTM	24
Figura 10	Representação do macrofluxo e microfluxo	25
Figura 11	Formação de vazios dentro e entre os feixes de fibra: (a) Impregnação rápida, (b) impregnação lenta	25
Figura 12	Vista explodida do molde de RTM desenvolvido no LaPol/UFRGS	27
Figura 13	Foto do aparato experimental RTM do Lapol/UFRGS.	28
Figura 14	Resina epóxi (a) antes e (b) depois da agitação	28
Figura 15	Rota detalhada de preparação das diferentes amostras analisadas	30
Figura 16	Moldes de silicone utilizados para a confecção dos corpos de prova típicos de ensaios de: (a) Tração, (b) Flexão e (c) Impacto.	31
Figura 17	Diagrama indicativo da posição dos CPs na placa compósito moldada.	34
Figura 18	Valores de densidade das diferentes amostras.	37
Figura 19	Valores médios de resistência a tração para as diferentes amostras	38
Figura 20	Valores médios de alongamento na ruptura para as diferentes amostras.	38

Figura 21	Valores médios do módulo de Young para as diferentes amostras.	39
Figura 22	Valores médios de resistência à flexão para as diferentes amostras.	40
Figura 23	Valores médios de deformação na ruptura para as diferentes amostras.	40
Figura 24	Valores médios do módulo de flexão para as diferentes amostras.	41
Figura 25	Valores médios de resistência ao impacto das formulações epóxi.	41
Figura 26	Representação dos valores médios obtidos para dureza Barcol.	42
Figura 27	Micrografia ótica do (a) local da fratura frágil e (b) das bolhas de ar aprisionadas na resina (amostra Neat).	42
Figura 28	Micrografia ótica da fratura das formulações (a) Neat Deg, (b) Des A, (c) Des B, (d) Des C, (e) Des AC.	43
Figura 29	Tamanho médio de vazio - sistema Neat ( $\mu\text{m}$ ) (a) e do sistema Des B ( $\mu\text{m}$ ).	45
Figura 30	Gráfico de fluxo de calor $\times$ temperatura das diferentes formulações.	45
Figura 31	Gráfico de fluxo de calor $\times$ tempo das diferentes formulações.	46
Figura 32	Resultados de densidade dos compósitos produzidos sem e com aditivo desaerante (SD e CD, respectivamente).	47
Figura 33	Valores médios de resistência à tração dos compósitos produzidos com e sem desaerante.	49
Figura 34	Valores médios de alongamento na ruptura dos compósitos produzidos com e sem desaerante.	50
Figura 35	Valores médios de módulo de Young dos compósitos produzidos com e sem desaerante.	50
Figura 36	Valores médios de resistência à flexão dos compósitos produzidos com e sem desaerante.	51
Figura 37	Valores médios do módulo de flexão dos compósitos produzidos com e sem desaerante.	52

Figura 38	Resistência ao cisalhamento interlaminar para os diferentes compósitos.	53
Figura 39	Curvas de DMA para o grupo de compósitos M2.	54
Figura 40	Curvas de DMA para o grupo de compósitos M4.	55
Figura 41	Curvas de DMA para o grupo de compósitos T3.	55
Figura 42	Curvas de DMA para o grupo de compósitos T6.	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Endurecedores para resinas epóxi (Adaptado de Murphy [19])	17
Tabela 2	Composição (%) típica de fibras de vidro.	19
Tabela 3	Nomenclatura das amostras e parâmetros de processo.	33
Tabela 4	Dados dos ensaios de DSC das formulações analisadas.	46
Tabela 5	Teor volumétrico de fibras em cada amostra de compósito.	48
Tabela 6	Dureza Barcol para os diferentes compósitos.	52
Tabela 7	Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), em °C, dos compósitos produzidos sem e com desaerante.	54

## RESUMO

Um fator limitante para as propriedades dos compósitos é a presença de vazios, que podem ser causados pelo aprisionamento de ar entre os feixes do reforço fibroso ou por bolhas de ar e voláteis provenientes da resina. A incidência de tais defeitos pode ser reduzida se o sistema de resina for submetido a um processo de degaseificação, por exemplo, a vácuo, o que diminui consideravelmente a quantidade de bolhas de ar aprisionadas. A procura por técnicas alternativas para diminuir a incidência destes vazios levou ao estudo de aditivos desaerantes. Neste trabalho, foram produzidas seis formulações diferentes utilizando resina epóxi monoglicidil éter de Bisfenol A, endurecedor de poliamina alifática e diferentes aditivos desaerantes a base de éteres e ésteres modificados. Microscopia ótica e ensaios mecânicos (tração, flexão, impacto e dureza) foram utilizados para caracterizar as formulações, sendo que a formulação que apresentou melhor resultado foi a DesB. Compósitos por Moldagem por Transferência de Resina, também conhecido como RTM (*Resin Transfer Molding*), com diferentes frações volumétricas de fibras de vidro e resina epóxi formulação DesB foram produzidos afim de realizar comparação entre as propriedades alcançadas nos compósitos com sistema de resina sem adição de desaerante e com desaerante. A utilização de aditivo desaerante Des B apresentou melhora nas propriedades das resinas não-reforçadas, porém, este efeito foi atenuado nas propriedades dos compósitos produzidos.

Palavras-chave: Resina epóxi; fibras de vidro; compósito; RTM; aditivos desaerantes; vazios.

## ABSTRACT

An important factor that affects the properties of the composites is the presence of voids, which can be caused by the entrapment of air between or within the fibrous reinforcement tows or by air and volatiles from the resin or the reinforcement. The incidence of these defects can be reduced if the resin system is subjected to a degassing process, for example, aided by vacuum, which considerably reduces the amount of entrapped air bubbles. The search for alternative techniques to reduce the incidence of these voids led to the study of air release additives. In this study, six different formulations were produced using epoxy resin monoglicidil ether of Bisphenol A, aliphatic polyamine hardener, and different air release additives based on modified ethers and esters. Optical microscopy and mechanical tests (tensile, flexural, impact and hardness) were used to characterize the formulations, where resin system that showed improved performance was DesB. Resin Transfer Molding Composites, also known as Resin Transfer Molding (RTM), with different volume fractions of glass fiber and DesB formulation epoxy resin, were produced in order to compare the properties achieved in composites with and without the addition air release additives. The use of the Des B air release additive showed an improvement in the properties of unreinforced resins, but this effect was attenuated in the properties of the produced composites.

Keywords: Epoxy resin; glass fiber; composite; RTM; air release additives; voids

## 1. INTRODUÇÃO

A humanidade vem há anos se beneficiando das características dos diferentes materiais, muitas vezes combinando-os, a fim de encontrar propriedades que naturalmente nenhum dos dois constituintes possuía em separado. Uma forma rudimentar deste conhecimento era aplicada para produzir o adobe, considerado antecedente histórico dos tijolos de barro, um material vernacular constituído de argila e palha, ou outras fibras naturais, moldados em fôrmas por processo artesanal. Estes antepassados dos tijolos são considerados um dos mais antigos materiais de construção e foram amplamente utilizados nas primeiras civilizações, em especial no antigo Egito e Mesopotâmia, sendo que algumas destas perduram até hoje.

A combinação de componentes foi posteriormente designada de material compósito, que pode ser definido como um material multifásico, artificial ou natural, que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades [1]. A interação entre dois ou mais componentes pode resultar em propriedades únicas, ou mesmosinérgicas.

Com a crescente demanda por inovações tecnológicas, materiais como ligas metálicas, materiais cerâmicos e materiais poliméricos se tornaram por vezes incapazes de atender o conjunto de propriedades demandado por determinadas aplicações, sendo cada vez mais necessário estudar combinações entre os materiais disponíveis. Dentre as possíveis combinações, os compósitos de matriz polimérica são os mais utilizados, geralmente encontrados em aplicações aeroespaciais, marítimas, geração de energia, bens de consumo e transporte. Como exemplo destes materiais, pode-se citar o uso combinado de uma resina epóxi com reforço de fibras de vidro [2].

Atualmente, o RTM (*Resin Transfer Molding*) é um dos processos tecnologicamente mais competitivos para a manufatura de compósitos, possibilitando a produção de peças de grande porte, com alto teor de fibra (fração volumétrica de fibras), formas complexas em molde fechado, e limitando a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC - *Volatile Organic Compound*),

sendo esta uma de suas principais vantagens com relação a processos como alaminação manual (*hand lay-up*) ou a aspersão (*spray up*) [3].

Dentre os defeitos que podem ser originados na produção de compósitos pode-se citar: regiões ricas em resina, fibras distorcidas ou dobradas, presença de contaminantes e vazios, sendo este último de grande preocupação, pois são difíceis de evitar e prejudicam seriamente as propriedades do compósito [4], em especial as propriedades mecânicas. A formação de vazios em compósitos avançados deve-se, em geral, a bolhas de ar aprisionadas no sistema de resina quando da sua formulação, à umidade absorvida pelo reforço durante a sua armazenagem e/ou a parâmetros de processo inadequados, como tempo, pressão e temperatura [5, 6].

Muitos estudos têm sido realizados na intenção de minimizar a incidência de vazios em compósitos produzidos por RTM. Nestes estudos, as variáveis de processo são alteradas, na busca por parâmetros otimizados, porém poucos se preocupam com o sistema de resina. Uma das rotas utilizadas atualmente para diminuir a quantidade de bolhas de ar aprisionadas no sistema de resina consiste em submetê-la à degaseificação à vácuo sob temperatura ( $\approx 60^{\circ}\text{C}$ ) e tempo ( $\approx 1$  h) controlados [7]. Este processo, apesar de eficiente, exige equipamentos apropriados (estufa à vácuo) que muitas vezes não estão disponíveis no transformador, dificultando este controle.

Uma outra alternativa consiste na inclusão de um aditivo desaerante no sistema polimérico, que deslocará as bolhas de ar para a superfície da resina, trabalhando em conjunto com o polímero em uma relação de compatibilidade e solubilidade, e alterando sua tensão superficial. O estudo do desempenho de aditivos desaerantes nas propriedades de resinas epóxi e de compósitos epóxi/fibra de vidro será o foco desta dissertação.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Avaliar o desempenho de aditivos desaerantes nas propriedades de uma resina epóxi e de seus compósitos, com fibras de vidro, produzidos pelo processo de RTM, especialmente com relação à minimização do teor de vazios e à otimização das propriedades do sistema epóxi curado.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- (a) Investigar diferentes tipos de desaerantes para o sistema epóxi;
  
- (b) Realizar a caracterização (propriedades mecânicas, físicas, morfológicas e térmicas) dos sistemas epóxi aditivados e compará-lo a um sistema degasado a vácuo e a outro sem tratamento;
  
- (c) Produzir compósitos de resina epóxi com fibras de vidro através do processo RTM, variando o teor de fibra e utilizando o desaerante de melhor desempenho;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Materiais Compósitos

Os compósitos consistem basicamente de dois ou mais materiais com diferentes propriedades e limites discerníveis entre seus componentes, as fases constituintes, de diferentes formas/estruturas moleculares e com propriedades distintas. Sendo assim, tornam-se novos materiais, com propriedades superiores, ou otimizadas, em relação às propriedades de seus constituintes isolados. Os compósitos mais simples são formados por duas fases, uma delas é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, normalmente chamada de fase dispersa ou, às vezes, de fase reforço.

As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas, e da geometria da fase dispersa, entendendo-se por geometria, seu formato, tamanho e sua distribuição e orientação. O desempenho de um material compósito é o resultado do comportamento combinado dos seguintes fatores [8]:

- Matriz ou componente matricial;
- Fibra ou elemento reforçante (componente estrutural);
- Interface fibra/matriz.

Os materiais utilizados como matriz podem ser metálicos, poliméricos ou cerâmicos. A fase matriz é responsável por aglutinar e proteger o reforço, transmitindo a ele a tensão aplicada ao compósito. O reforço, por sua vez, tem de suportar os carregamentos mecânicos submetidos ao compósito, conferindo rigidez e resistência mecânica, impedindo que as deformações ultrapassem limites aceitáveis [1]. No entanto, se a adesão entre matriz e reforço for inadequada, o compósito não apresentará as propriedades mecânicas desejadas, pois a transferência de tensões é dependente das características da interface reforço/matriz [9].

Os componentes estruturais podem estar dispostos na forma de partículas, whiskers, fibras picadas, fibras longas, fibras contínuas, tecidos ou lâminas. Do ponto de vista tecnológico, os compósitos amplamente empregados são aqueles em que o componente estrutural se encontra na forma de uma fibra. Materiais compósitos reforçados com fibras apresentam, geralmente, resistência e/ou rigidez alta em relação ao seu peso [1, 10, 11], sendo estas fibras normalmente de vidro, de carbono, ou polimérica (poliamida, por exemplo) e metais [12], ou mesmo de origem natural. Dentre as possíveis combinações, os compósitos mais utilizados são os de matriz polimérica reforçada com fibras cerâmicas, sendo geralmente encontrados em aplicações aeroespaciais, marítimas, para geração de energia, bens de consumo e transporte [2], entre outros.

### **3.2. Compósitos Poliméricos**

Os compósitos de matriz polimérica podem ser divididos em dois grupos, os de matriz termorrígida e os de matriz termoplástica. Os polímeros termorrígidos mais utilizados para produção de compósitos incluem poliéster insaturado, epóxi, poliimida e outras resinas, curadas à temperatura ambiente ou em elevadas temperaturas [9]. Sua crescente utilização ocasionou um grande avanço tecnológico em diversas áreas da engenharia, como por exemplo, na indústria aeroespacial, automobilística, náutica e de construção civil [13].

O grande impulso na fabricação de materiais compósitos ocorreu a partir do início da comercialização de filamentos de fibras de vidro em 1935. A utilização desses filamentos possibilitou a orientação das fibras na matriz, resultando em um ganho de resistência considerável na direção longitudinal 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 para a evolução dos materiais compósitos, considerando as excelentes propriedades físicas e químicas destas duas fibras [14].

No Brasil, o setor de materiais compósitos alcançou faturamento de R\$ 2,58 bilhões em 2010, cifra 15,1% superior ao ano anterior. Em volume

consumido, foram 205 mil toneladas, contra 183 mil toneladas em 2009 (aumento de 11,8%). O consumo de compósitos de epóxi ficou em 43 toneladas, ou seja, 21% do total de compósitos produzidos, sendo o principal mercado consumidor o de energia eólica (Figura 1) [15].

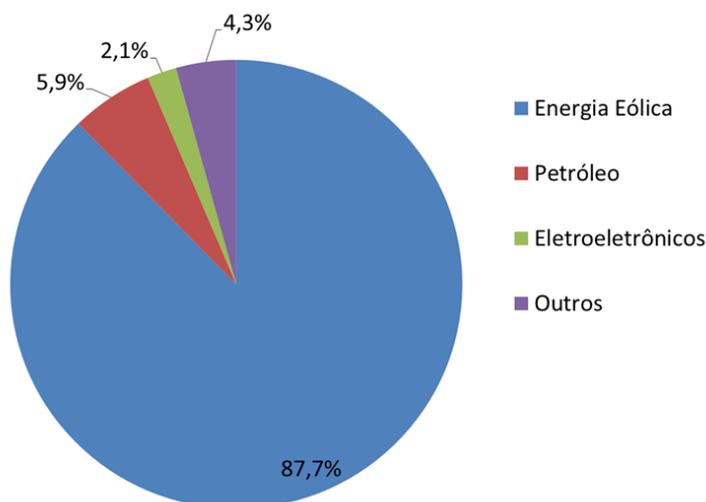
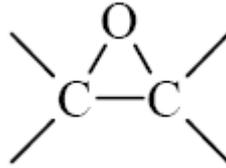


Figura 1: Segmentação de compósitos de epóxi 2010 (faturamento por mercado) [15].

### 3.3. Resinas Epóxi

#### 3.3.1. Introdução

A palavra “epóxi” é derivada do grego e significa oxigênio entre e acima (ep: acima e entre; oxi: oxigênio). Como é praxe na química, que classifica as moléculas por seus grupos funcionais, as moléculas que têm o grupo epoxídico (Figura 2) como parte de sua estrutura são chamadas de epoxídicas. Por definição, o uso do termo “resina epóxi” refere-se estritamente à resina não reticulada, sendo que para a resina curada é mais adequado utilizar “sistema epóxi”. Entretanto, na prática, o termo resina epóxi é livremente usado para sistemas curados.



**Figura 2: Molécula da resina epóxi [17].**

Dentre as resinas termorrígidas mais utilizadas na produção de compósitos de matriz polimérica destacam-se as resinas epóxi. Entre suas ótimas características, pode-se citar a não liberação de voláteis durante a cura, diferentemente de outras resinas [16]. Devido ao baixo grau de contração no processo de reticulação, o produto curado apresenta um baixo nível de tensões internas. Além disso, o conhecimento dos mecanismos químicos envolvidos permite selecionar a temperatura e o tempo de cura de modo a se obter graus de reticulação diversos, um fator importante na determinação das propriedades físicas do produto final [17].

Suas principais vantagens sobre outras resinas incluem, em termos gerais:

- Inerente natureza polar, que confere excelente aderência a uma grande variedade de fibras;
- Baixa contração, aumentando a precisão dimensional do produto final;
- Não-emissão de voláteis, reduzindo a formação de bolhas;
- Estrutura reticulada com excelente resistência em meios aquosos ou não-aquosos.
- Flexibilidade de formulação de maneira a atender uma ampla gama de requisitos de processo e desempenho.

### **3.3.2. Histórico**

Em 1934, Schlack, da I.G. Farbenindustrie AG da Alemanha apresentou um pedido de patente que tratava da preparação de produtos através da reação de aminas com epóxi, incluindo uma base em bisfenol A e epicloridrina. No

entanto, as resinas epóxi foram reconhecidas alguns anos mais tarde, de forma simultânea e independente por DeTreysFrerès Co., na Suíça, e por DeVoe and Raynolds Co., nos Estados Unidos. Em 1936, Pierre Castan, da DeTreys Frerès Co., produziu uma resina de baixa temperatura de fusão a partir de bisfenol A e epicloridrina que teve uma composição termorrígida com anidrido ftálico. A aplicação de um endurecedor na composição foi idealizada para atender o mercado de resinas odontológicas, porém esta tentativa inicial não obteve êxito. Após isso, a empresa Ciba AG de Basel, da Suíça, recebeu licença para comercializar adesivos epóxi que foram apresentados à indústria de equipamentos elétricos na feira das Indústrias da Suíça.

Imediatamente após a segunda Guerra Mundial, Sylvan Greenlee da DeVoe and Raynolds Co. patenteou uma série de composições de resinas epóxi de alto peso molecular para aplicação na indústria de tintas. Estas resinas, produzidas através da reação de bisfenol A e epicloridrina, foram comercializadas através da subsidiária da Jones-Dabney Co. como polihidróxi éter usado para esterificação com ácidos graxos de óleo para secagem e produção de revestimento de éster alquídic tipo epóxi. Com isso, as resinas epóxi encontraram sua primeira e principal aplicação, sendo que está é uma das aplicações que mais demanda produção atualmente. Enquanto isso, a Ciba AG, sobre licença da DeTreys Frerès Co, desenvolvia resinas epóxi para *casting*, laminação e adesivos, estabelecendo-se nos Estados Unidos como Ciba Products Co.

As principais contribuições seguintes foram da Shell Chemical, como fabricante de epicloridrina, e da Union Carbide Co, com produtos de bisfenol e resinas fenólicas. No final dos anos 50 e início dos anos 60, a comercialização de resinas epóxi já era feita pela Shell, DeVoe and Raynolds Co (atualmente Celanese), Union Carbide Co, Ciba-Geigy, Dow e Reichhold. Posteriormente, Union Carbide e Ciba-Geigy desenvolveram epóxidos cicloalifáticos por uma rota via olefinas. 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 à

base de cresol foi feito por Koppers e o produto foi posteriormente comercializado pela Ciba-Geigy.

Com a contínua miniaturização exigida pela indústria eletroeletrônica e a explosão dos eletrônicos portáteis e aparelhos de comunicação (*paggers* e celulares) em 1990, a demanda por resinas de alto desempenho para o mercado de placas de circuito impresso teve um crescimento explosivo. O desenvolvimento de novas resinas epóxi e sistemas híbridos de resinas epóxi visou baixa constante dielétrica ( $D_k$ ), alta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e alta temperatura de degradação térmica ( $T_d$ ) [17]. No Brasil, a maior aplicação corrente das resinas epóxi para compósitos se dá através do processo de infusão seguido do processo de enrolamento filamental (Figura 3).

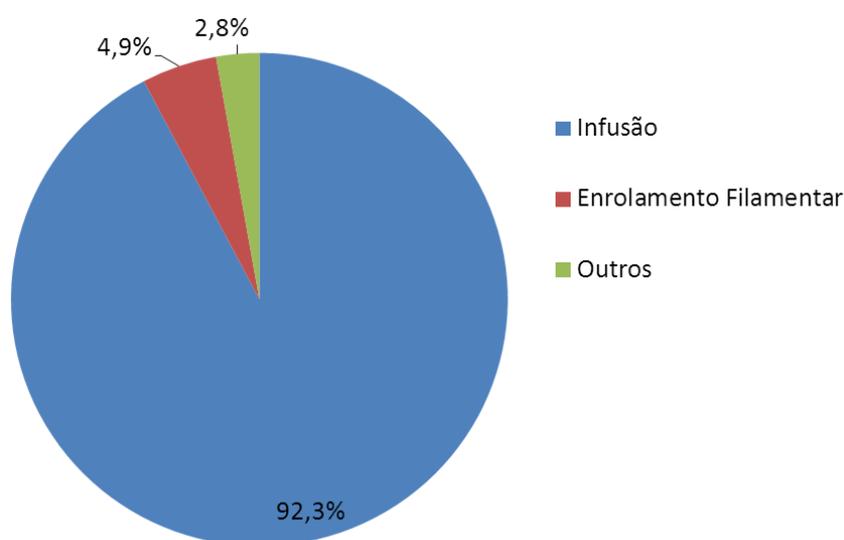


Figura 3: Segmentação de compósitos de epóxi 2010 (matéria-prima por processo) [15].

### 3.3.3. Principais resinas epóxi

As resinas epóxi de maior importância comercial são aquelas preparadas pela reação de componentes que contenham no mínimo dois átomos de hidrogênio ativos com epiclorigrina seguida por uma reação de desidrohalogenação. Isto inclui compostos polifenólicos, mono e diaminas, aminofenóis, imidas e amidas heterocíclicas, dióis e polióis alifáticos e ácidos

graxos diméricos. Resinas epóxi derivadas da epícloridrina são denominadas resinas base glicidil. Aproximadamente 75% das resinas epóxi atualmente utilizadas no mundo são derivadas do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). O domínio de mercado exercido por resinas epóxi com base no bisfenol A é resultado do seu balanço custo × desempenho, que é adequado a inúmeras aplicações.

Freqüentemente, a indústria se refere a esta classe de resina como Resina Epóxi Líquida (LER– *liquid epoxy resin*), que pode ser descrita como DGEBA insaturada, onde o grau de polimerização ( $n$ ) é muito baixo ( $n \cong 0,2$ ). O DGEBA puro é um sólido semicristalino com equivalente em epóxi (EEW – *epoxide equivalent weight*) de 170. Resinas comerciais não modificadas são líquidos viscosos com viscosidades entre 11.000 e 16.000 MPa.s a 25 °C e EEW de aproximadamente 188. EEW é a massa de resina necessária para a obtenção de um equivalente de grupo epóxi funcional, sendo utilizado para calcular as razões estequiométricas para reação ou cura da resina epóxi. Sua relação é dada através da Equação (1).

$$EEW = \frac{43,05}{\%Epóxido} \times 100\% \quad (1)$$

onde 43,05 é massa molar do grupo epoxídico ( $-C_2H_3O$ ). Outra terminologia equivalente comumente empregada inclui o peso equivalente em epóxi (WPE – *weight per epoxide*) ou massa equivalente em epóxi (EEM – *epoxide equivalent mass*).

A formação das ligações entre os grupos reativos pode ser feita basicamente de duas maneiras:

- Reticulação direta, com uma reação de homopolimerização 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 mais usadas são à base de diglicidil éter de bisfenol A, derivado da reação entre bisfenol A e epicloridrina. Estas resinas são bi-funcionais pois em teoria possuem dois grupos epóxi por molécula.

Na Figura 4 é demonstrada a síntese de uma resina epóxi baseada em bisfenol A, desde a formação de seus monômeros até a resina pronta para o processo de reticulação [18]. O desempenho destas resinas é dado, em parte, pelo bisfenol A (tenacidade, rigidez, resistência a temperatura), as ligações éter (resistência química) e os grupos hidroxila e epóxi (propriedades adesivas, liberdade de formulação e reatividade com ampla variedade de agentes de cura).

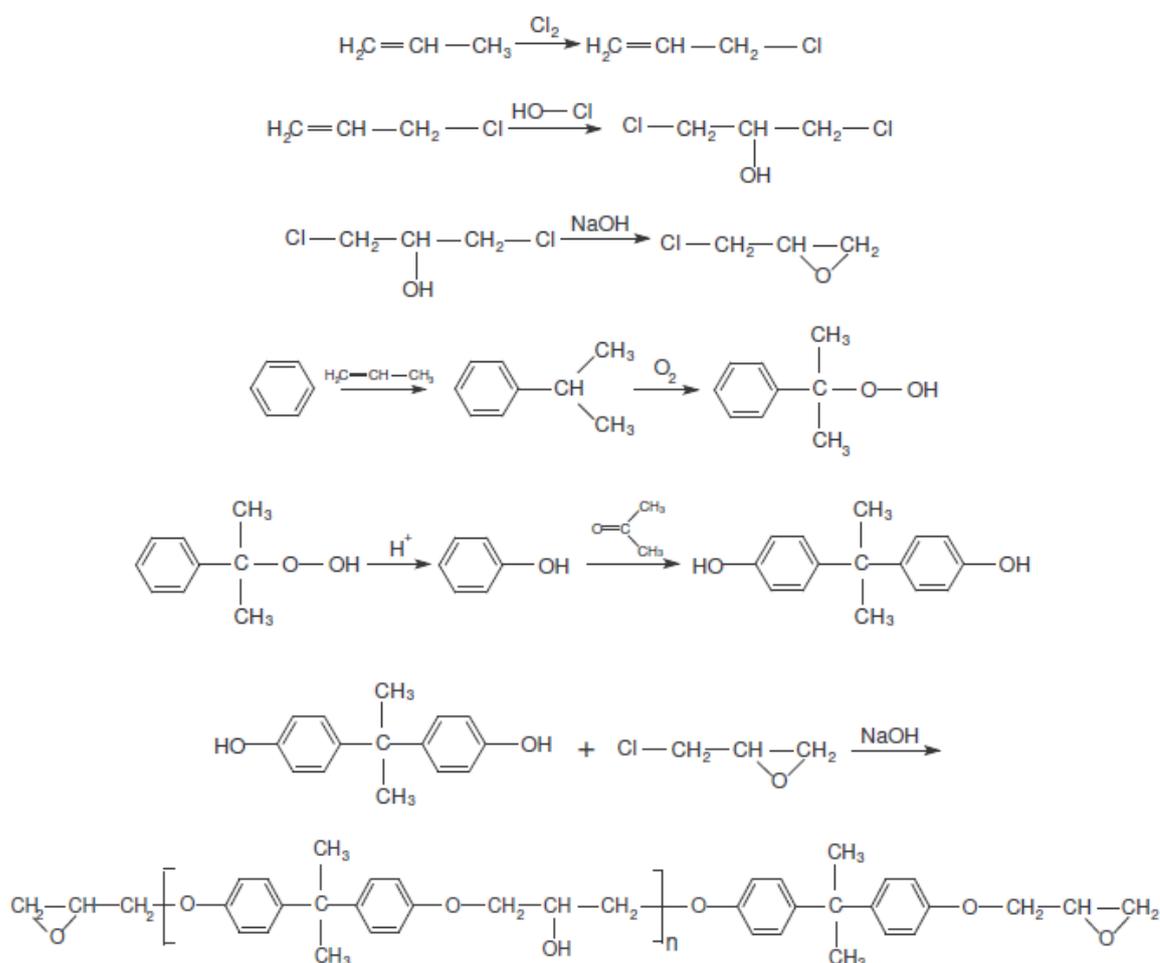


Figura 4: Reações de síntese e estrutura molecular do diglicidil éter de bisfenol A [18].

**a) Resinas epóxi à base de epicloridrina e bisfenol A:**

São utilizadas para produção de tintas e vernizes protetores, tintas para piso e para produção de compósitos, onde baixas viscosidades facilitam o processo. Estas resinas também são utilizadas como matéria-prima para a produção de resinas epóxi sólidas (SER – *solid epoxy resin*) de alta massa molar, resinas epóxi bromadas e para conversão de derivados de epóxi tais como as resinas éster-vinílica, epóxi-acrilatos, etc. As resinas epóxi derivadas de bisfenol A são frequentemente curadas com anidridos, aminas alifáticas, fenólicas ou poliamidas dependendo das propriedades desejadas. A indústria de componentes eletrônicos também é uma das grandes consumidoras, buscando resinas com baixo nível de contaminação por íons, particularmente íons de sódio e cloro, prováveis resíduos de seu processo de produção.

**b) Resinas epóxi de bisfenol A bromadas:**

Muitas resinas epóxi são aplicadas onde o sistema deve possuir resistência à ignição, como por exemplo, em aplicações elétricas e alguns compósitos estruturais. Um método comum de se obter a propriedade de retardância à chama é incorporar tetrabromobisfenol A (TBBA), 2,2-bis(3,5-dibromofenil)propano ou diglicidil éter de TBBA(2,2-bis[3,5-dibromo-4-(2,3-epóxi)propóxi]fenil]propano) na formulação da resina. O diglicidil éter de TBBA é produzido através dos métodos convencionais de produção de resinas epóxi líquidas. Resinas de alta massa molar podem ser produzidas pela extensão de LER ou diglicidil éter de TBBA com TBBA.

Em função de seu custo, as resinas bromadas provenientes do processo de extensão de cadeia LER e TBBA contendo cerca de 20% m/m de Br são empregadas na indústria de circuitos impressos. O diglicidil éter de TBBA (50% m/m de Br) é utilizado em aplicações elétricas e eletrônicas para encapsular componentes onde alta retardância à chama é necessária. As epóxi bromadas também são utilizadas para produção de resinas epóxi éster-vinílica para aplicações estruturais. As versões bromadas de altíssima massa molar são utilizadas como aditivo retardante de chama em termoplásticos de engenharia utilizados em gabinetes de computador.

**c) Resinas epóxi éster-vinílicas:**

As resinas epóxi éster-vinílica, usualmente chamadas apenas de vinil ester, são derivadas das resinas epóxi. Estas resinas são consideradas de alto desempenho, sendo muito utilizada em compósitos estruturais. São produzidas através da reação de resinas epóxi com ácidos metacrílicos e diluídas em estireno em um percentual de cerca de 40% m/m. Suas principais características incluem resistência química e resistência à hidrólise. Estes atributos têm feito com que elas sejam amplamente utilizadas em tanques de armazenamento, tubos e outros equipamentos utilizados no processamento e armazenamento de produtos químicos.

**d) Resinas epóxi acrilato:**

Resinas epóxi podem ser reagidas com ácido acrílico para formar oligômeros de epóxi acrilato curáveis via polimerização por radical livre das ligações C=C iniciada pela luz. Luz UV é frequentemente utilizada no processo de cura, porém o canhão de elétrons começa a ser mais utilizado em função da queda de preço do equipamento.

Devido ao seu baixo teor de componentes orgânicos voláteis (VOC) e dos benefícios ao meio ambiente, estas resinas estão crescendo rapidamente dentro do mercado das resinas epóxi. Seu principal campo de aplicação é o de tintas, atuando como revestimento protetor.

**e) Resinas epóxi novolacas:**

As resinas novolacas à base de fenol ou cresol reagem com epícloridrina produzindo resinas epóxi à base de novolacas. Elas são produzidas através da epoxidação de condensados de fenol-formaldeído obtidos através da condensação de fenol-formaldeído por um catalisador ácido. Ambas as resinas, epóxi fenol novolaca (EPN – *epoxy phenol novolac*) e epóxi cresol novolaca (ECN – *epoxy cresol novolaca*), alcançaram grande importância comercial devido as suas propriedades térmicas.

Estas resinas, dependendo do sistema de cura utilizado, podem atingir temperaturas de distorção térmica (HDT) na faixa de 150 - 200 °C. Sua resistência a solventes e outros produtos químicos é excelente e sua multifuncionalidade contribui para alta reatividade e alta densidade de ligações cruzadas. Em função de sua estabilidade térmica, são muito utilizadas em adesivos, laminados estruturais e elétricos, tintas e vernizes e para encapsulamentos que envolvem elevadas temperaturas de serviço.

#### **f) Resinas epóxi cresol novolacas:**

As resinas epóxi novolacas o-cresol (ECN) são análogas às resinas fenol novolacas. As ECN exibem melhor estabilidade em suas formulações e possuem menor adsorção de umidade quando comparadas às EPN, porém a um custo superior. As ECN são amplamente utilizadas como base para componentes eletrônicos de alto desempenho (semicondutores), compósitos estruturais, adesivos para alta temperatura, sistemas laminados, ferramentas e tintas em pó.

O aumento da demanda por semicondutores levou a significantes avanços na tecnologia de produção das resinas ECN, reduzindo as impurezas, principalmente o teor iônico, cloretos hidrolisáveis e totais. A viscosidade destas resinas, que são sólidas à temperatura ambiente, decresce rapidamente com o aumento da temperatura, possibilitando uma excelente ferramenta para controlar o fluxo de formulações, facilitando a sua incorporação em outras resinas epóxi.

#### **g) Resinas epóxi de bisfenol F:**

As resinas epóxi à base de bisfenol F são os membros do grupo de resinas fenol novalaca de menor massa molar, sendo preparadas em reações com excesso de fenol em relação ao formaldeído. Esta resina apresenta funcionalidade ligeiramente maior do que as resinas à base de bisfenol A. A cristalização, um problema frequente das resinas à base de bisfenol A, é reduzida com o bisfenol F.

Estas resinas são utilizadas como diluentes funcionais em aplicações que requerem baixa viscosidade e sistemas de resina de alto desempenho. Altos níveis de cargas podem ser incorporados, e a rápida liberação de bolhas de ar e

voláteis é possível devido a sua baixa viscosidade. Devido ao alto teor de grupos epóxi e sua alta funcionalidade, as resinas epóxi de bisfenol F proporcionam melhor resistência química quando comparadas com resinas epóxi de bisfenol A. As resinas de bisfenol F são utilizadas 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.

#### **h) Outras resinas epóxi multifuncionais:**

Resinas epóxi multifuncionais, difuncionais e monofuncionais de baixa massa molar são utilizadas como diluentes, redutores de viscosidade, modificadores de impacto e promotores de adesão. A tendência mundial atual relacionada à redução de VOCs vem promovendo a utilização de formulações com alto teor de sólidos, alcançando até mesmo 100% de sólidos.

Muitas destas resinas são derivadas de compostos que contêm hidroxilas, tais como, alcoóis, glicóis, fenóis e epocloridrina. Óleos vegetais epoxidados, tais como óleo de linhaça epoxidado, também são utilizados como diluentes reativos. Elas são frequentemente utilizadas em um percentual de 7 a 20% m/m para reduzir a viscosidade do sistema, embora o uso de diluentes reativos, especialmente em altos níveis, frequentemente reduz a resistência química e térmica do sistema curado.

#### **i) Resinas epóxi cicloalifáticas:**

Esta classe de resinas epóxi é popular por sua ampla gama de aplicações, tais como, pintura automotiva, isoladores de alta tensão resistentes às intempéries, tintas de cura UV e revestimentos para a indústria eletroeletrônica e optoeletrônica. A combinação de uma cadeia alifática com alto teor de oxirano e ausência de halogênios confere a estas resinas baixa viscosidade, alta resistência ao ambiente, baixa constante dielétrica e alta  $T_g$  para a resina curada. São muito utilizadas para encapsular componentes eletroeletrônicos e como resinas para tintas e vernizes de cura por radiação UV.

### 3.4. Endurecedores

Com exceção das resinas fenóxi de alta massa molar e das resinas termoplásticas de base epóxi, quase todas as resinas epóxi são convertidas ao estado sólido, infusível e insolúvel, através da utilização de agentes chamados endurecedores, que atuam criando ligações cruzadas entre as cadeias formando uma rede tridimensional. Os endurecedores utilizados determinam as propriedades finais, assim como o acabamento e o controle da reticulação dos produtos à base de resina epóxi.

As grandes classes de endurecedores para resinas epóxi são aminas alifáticas, aminas aromáticas, anidridos e endurecedores catalíticos (catalisadores) [12]. A Tabela 1 mostra comparativamente as vantagens e desvantagens destas diferentes classes [19]. Para as poliaminas, que são os agentes de cura mais comuns, a reação envolve a adição de amina com abertura de anel como pode ser visualizado na Figura 5 [16].

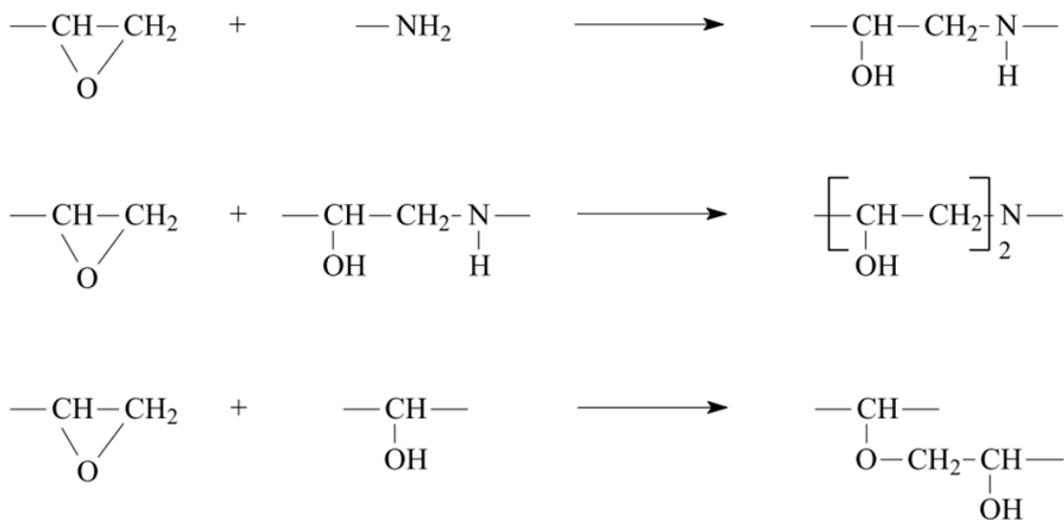


Figura 5: Reação de abertura do anel epóxi [21].

**Tabela 1: Endurecedores para resinas epóxi (Adaptado de Murphy [19]).**

<b>Tipo</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Aplicações típicas</b>
<b>Aminas Alifáticas</b>	Cura à temperatura ambiente, baixa viscosidade, baixo custo.	Altamente irritante à pele, alta pressão de vapor, taxas de mistura críticas, mudança de cor com o tempo.	Construção civil, adesivos, encapsulamento de peças, carcaças de equipamentos.
<b>Poliamidas</b>	Cura à temperatura ambiente, baixa toxicidade, flexibilidade, resiliência, boa tenacidade.	Alto custo na mistura, alta viscosidade, baixa resistência ao calor, baixa pressão de vapor.	Construção civil, adesivos e vernizes.
<b>Amidoaminas</b>	Volatilidade reduzida, taxas de mistura convenientes, boa tenacidade.	Baixa performance em temperaturas elevadas, alguma incompatibilidade com epóxi.	Adesivos para construção e ligante para concretos.
<b>Aminas aromáticas</b>	Resistência ao calor moderada, boa resistência química.	Sólido à temperatura ambiente, longos ciclos de cura em temperaturas elevadas.	Encapsulamento de peças, adesivos e tubos para enrolamento de fios.
<b>Agentes Catalíticos</b>	Longo tempo de uso, alta resistência ao calor.	Baixa resistência à umidade, longos ciclos de cura em temperaturas elevadas.	Adesivos, encapsulamento elétrico, tintas em pó, laminados para aplicações elétricas.
<b>Anidridos</b>	Boa resistência ao calor, boa resistência química.	Longos ciclos de cura em temperaturas elevadas, taxas de mistura críticas.	Encapsulamento de peças, adesivos e tubos para enrolamento de fios.
<b>Uréia/Formaldeído</b>	Boa cor como filme, boa adesão.	Cura em temperaturas elevadas.	Esmaltes de secagem rápida, <i>primers</i> e tintas especiais.
<b>Fenol/Formaldeído</b>	Boas propriedades em temperaturas elevadas, boa resistência química.	Sólido, baixa resistência a intempéries.	Tintas em pó, moldagem de compósitos.

### 3.5. Fibras de Vidro

Existem vários tipos de fibras para uso em compósitos, dentre as quais se destacam as fibras de vidro, de carbono, poliméricas e as naturais. A fibra sintética mais utilizada em compósitos de matriz polimérica [20], e que é o foco desta dissertação, é a fibra de vidro. Sua preponderância em relação às outras fibras sintéticas se deve principalmente ao baixo custo, alta resistência à tração e grande inércia química. Já suas desvantagens incluem alta densidade, baixo

módulo de elasticidade, auto-abrasividade e baixa resistência à fadiga quando utilizadas em compósitos.

A base da formulação da fibra de vidro é a sílica. Em sua forma pura, existe como um polímero  $(\text{SiO}_2)_n$  que não possui um ponto de fusão definido, porém funde totalmente em torno de 2000 °C, quando começa a se degradar. Na temperatura de 1713 °C, a maioria das moléculas pode se mover livremente. Se o vidro for resfriado rapidamente, elas serão incapazes de formar estrutura ordenada. O estado vítreo e o estado cristalino da sílica possuem níveis energéticos similares, o que significa que a forma vítrea é extremamente estável.

Embora a sílica seja perfeitamente viável para a transformação em vidro, ela deve ser trabalhada em temperaturas muito altas, o que é uma desvantagem, a menos que propriedades químicas específicas sejam necessárias. É comum introduzir impurezas no vidro na forma de outros materiais, para reduzir a temperatura de trabalho. Estas impurezas, por sua vez, originam outras propriedades que podem ser benéficas em diferentes aplicações.

O primeiro tipo de vidro utilizado foi o vidro-A, que possui alta resistência a álcalis. Posteriormente, o vidro-E foi obtido, sendo um borosilicato de alumínio. Esta foi a primeira formulação utilizada para a produção de um filamento contínuo. O vidro-E é até hoje a fibra de vidro mais empregada. A letra E é utilizada visto que esta fibra foi desenvolvida originalmente para aplicações dielétricas. O vidro-S é uma formulação que fornece maior resistência mecânica e o vidro-C foi desenvolvido para resistir a ataques químicos, na maioria ácidos, que prejudicam o vidro-E. Outro tipo, a fibra de vidro-AR, originalmente desenvolvida para reforço de cimento, tem encontrado crescente utilização. As fibras de vidro-AR contêm  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  que conferem resistência à corrosão alcalina, por exemplo proveniente do cimento. A composição típica das fibras de vidro é mostrada na Tabela 2 [22].

**Tabela 2: Composição (%) típica de fibras de vidro [22].**

Tipos*	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O
Vidro E	55,2	14,8	7,3	3,3	18,7	-
Vidro C	65,0	4,0	5,0	3,0	14,0	-
Vidro S	65,0	25,0	-	10,0	-	-

\*E= resistência elétrica, C= resistência química e S= resistência mecânica.

### 3.6. Características de Bolhas em Líquidos e Atuação de Aditivos Desaerantes

Espuma é definida como uma fina distribuição de gás em um líquido. As pequenas bolhas são separadas por finas camadas de líquido, a lamela. De acordo com a lei de Stokes, a taxa de liberação, ou seja, a velocidade ( $V$ ) com que as bolhas sobem à superfície de um líquido depende do raio ( $r$ ) das bolhas e da viscosidade ( $\eta$ ) do líquido, conforme a Equação (2).

$$V \sim \frac{r^2}{\eta} \quad (2)$$

Quando bolhas típicas de gases alcançam a superfície, o líquido flui para fora da lamela. Isto reduz a espessura da mesma, sendo chamado de “efeito de drenagem”. Abaixo de 10 nm de espessura, a lamela perde sua integridade e a bolha de gás rompe (Figura 6), o que só é conseguido em líquidos impuros, pois líquidos puros não formam espuma. De fato, as bolhas ocorrem apenas quando existe algum material ativo, substâncias estabilizantes, na superfície do líquido. Geralmente, tais substâncias são produtos interfacialmente ativos caracterizados pela presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na molécula.



**Figura 6: Drenagem da lamela levando a quebra da bolha [23].**

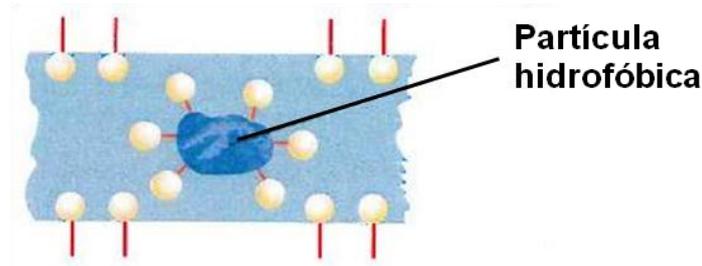
Em termos de nomenclatura, o termo “*defoamer*” é geralmente utilizado somente para materiais que destroem espumas já existentes, enquanto que “*antifoam*” refere-se a substâncias que evitam a formação de espuma. “*Deaeration*” ou “*degassing*” é usado para descrever o processo de trazer as bolhas à superfície.

### 3.6.1. Mecanismo dos aditivos desaerantes

Como é virtualmente impossível encontrar sistemas de resina que contenham substâncias estabilizantes de bolhas de gás, antiespumantes/desaerantes podem ser empregados para evitar a formação das mesmas e/ou para desestabilizar (tão rápido quanto possível) o que já foi formado. Estes aditivos são líquidos de baixa tensão superficial que, em geral, devem demonstrar três propriedades: Insolubilidade no meio para possibilitar sua expulsão, coeficiente de entrada positivo e coeficiente de difusão positivo. O termo “coeficiente de entrada” descreve a entrada do aditivo dentro da lamela enquanto “coeficiente de difusão” descreve a difusão do aditivo dentro da lamela. Quando o coeficiente de entrada é positivo, o aditivo poderá entrar na lamela. Se, além disso, o coeficiente de difusão for positivo, o aditivo poderá difundir-se na interface.

Em função do efeito de difusão, os surfactantes estabilizantes das bolhas são afastados da mesma e a lamela, que é resistente e elástica, é substituída

por um fino filme com baixa tensão superficial, reduzindo as forças coesivas. Este mecanismo pode ser acentuado pela adição de partículas hidrofóbicas finamente dispersas. Neste caso, o aditivo líquido serve como um veículo que transporta as partículas para dentro da lamela. Ou seja, as partículas hidrofóbicas agem no líquido hidrofílico da lamela como partículas “contaminantes” e, portanto, contribuem para desestabilizar as bolhas através da redução das forças coesivas. Por outro lado, tais partículas adsorvem ou “capturam” as moléculas surfactantes em sua superfície, permitindo a desestabilização da lamela (Figura 7).



**Figura 7: Efeito da partícula hidrofóbica na estabilidade da lamela [23].**

Um critério importante de todos os aditivos desaerantes é sua “incompatibilidade seletiva” com o meio de atuação. Desaerantes muito compatíveis não irão migrar para o interior da lamela, ou seja, ficarão dispersos no sistema tendo mínimo poder de atuação. Por outro lado, aditivos muito incompatíveis poderão deixar manchas e crateras. Assim, a seleção do aditivo correto pode ser caracterizada como um “ato de balanço” entre compatibilidade e incompatibilidade. Compatibilidade acentuada leva à estabilização da bolha ao invés de sua expulsão e o ponto ideal de incompatibilidade é aquele em que o desaerante cumpre sua função sem deixar defeitos (manchas e crateras) no sistema (Figura 8).

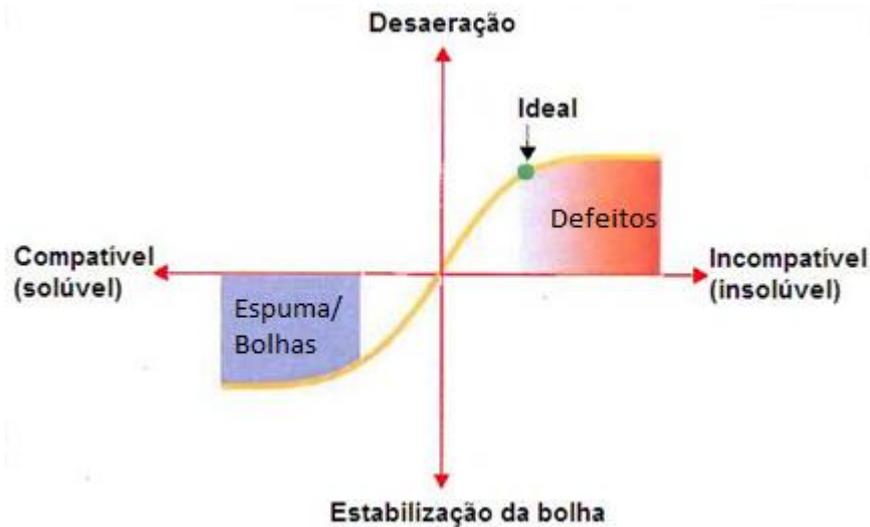


Figura 8: Seleção de desaerantes [23].

### 3.7. Presença de Vazios em Materiais Compósitos

Uma das maiores dificuldades relacionadas à fabricação de componentes estruturais utilizando-se materiais compósitos avançados é relacionada à tendência que os materiais termorrígidos têm de apresentar vazios e trincas no interior dos componentes [6]. A formação de vazios em compósitos avançados deve-se, em geral, a bolhas de ar aprisionadas no sistema de resina quando da sua formulação, à umidade absorvida pelo pré-impregnado durante a sua armazenagem e a parâmetros de processo inadequados, como tempo, pressão e temperatura [5, 24].

A presença de vazios prejudica a resistência, a rigidez e a vida em fadiga do material, muitas vezes resultando em falha catastrófica. Sabe-se que a resistência dos compósitos a alguns tipos de esforços diminui com o aumento do volume de vazios [24, 25], pois tais vazios atuam como concentradores de tensões. Também, quanto maior o comprimento do defeito e menor o raio de curvatura da ponta, no caso de geometrias elípticas, maior será a magnificação das tensões. Outro fato significativo é que os vazios favorecem a absorção de água pela matriz polimérica, implicando em um potencial aumento dos vazios pré-existentes [26, 27], muitas vezes diminuindo a vida útil do componente.

Os vazios, ou a porosidade, podem ser caracterizados por bolhas de gás que ao serem aprisionadas tendem a se localizar entre as camadas do laminado. O formato e o tamanho dos vazios são influenciados também pela distribuição e orientação do reforço na matriz e por isso compósitos reforçados com fibras unidirecionais apresentam diferenças na formação de vazios em relação a compósitos reforçados com tecidos [26]. Nos compósitos unidirecionais, os vazios são esféricos e menores que os presentes em compósitos quase-isotrópicos, onde os vazios tendem a ser achatados e alongados. Porém, em ambos os casos, os vazios acompanham preferencialmente a direção adjacente às fibras [26,27].

Vazios também podem se originar da nucleação de gases dissolvidos ou de componentes de baixa massa molar presentes nos componentes da formulação, ou ainda de subprodutos voláteis formados durante a reação de reticulação. Um elevado teor de vazios é um dos principais fatores que implica na degradação severa de propriedades mecânicas em compósitos [28]. Thomason, por exemplo, relata que o acréscimo de 1% no teor de vazios pode causar um decréscimo de 4 a 10 MPa na resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos de epóxi/fibra de vidro [29].

### **3.8. Moldagem por Transferência de Resina (RTM)**

Os processos de moldagem líquida (LM) agrupam um número de técnicas para a produção de compósitos poliméricos, entre elas destaca-se o RTM (*Resin Transfer Molding*). Este processo é cada vez mais utilizado para a produção de peças para as mais diversas aplicações industriais, demonstrando boa relação custo x benefício em volumes de baixa e média produção. Grandes peças de compósitos poliméricos com partes complexas e de espessura uniforme e com bom acabamento nas duas superfícies podem ser eficientemente fabricadas pelo processo RTM [30, 31].

O RTM se baseia na colocação de um reforço fibroso seco dentro de um molde fechado, seguido de injeção sob pressão de uma resina polimérica termorrígida por uma porta de entrada propiciando a impregnação do reforço

para posterior cura *in situ*, à temperatura ambiente ou acima desta, para assim formar a peça final [32]. A Figura 9 apresenta um esquema do processo RTM.

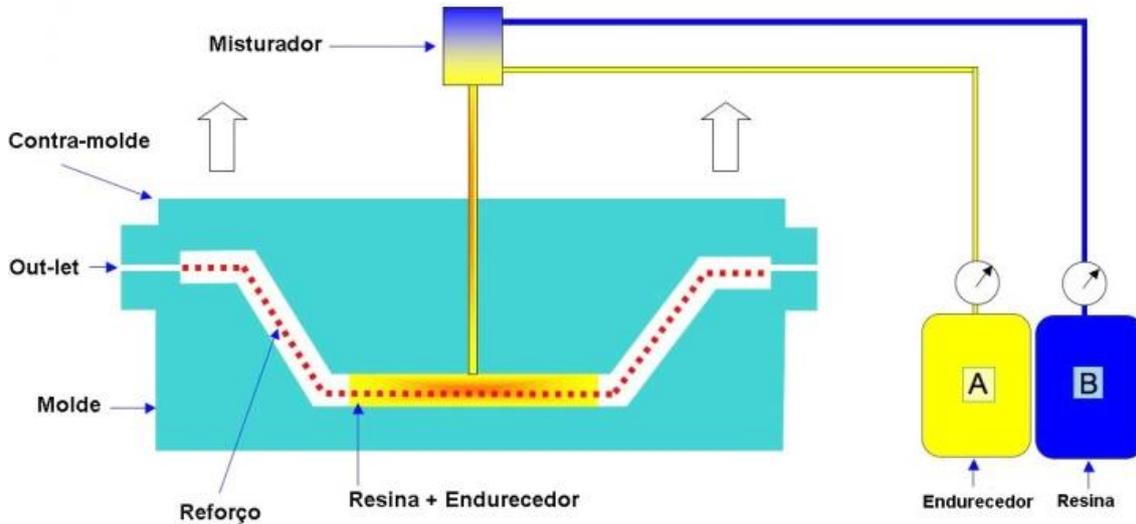


Figura 9: Esquema do processo RTM.

Durante a moldagem em geral de compósitos poliméricos termorrígidos, deve-se controlar o processo de modo a obter uma peça uniforme e livre de vazios. No caso do RTM, o fluxo de resina é o principal mecanismo para remover com um excedente de resina os vazios aprisionados no interior do laminado e assim obter o teor de fibra e a espessura desejados [33, 34].

Muitos pesquisadores têm investigado os efeitos da impregnação parcial da fibra, que pode levar a um elevado teor de vazios na peça [35] e conseguinte redução das propriedades mecânicas e da sua qualidade superficial [36]. Rudd [37] reporta que a frente de fluxo procede em dois níveis, a frente macroscópica (ou macro-fluxo), que avança baseada no gradiente de pressão, e a frente microscópica (ou micro-fluxo) que ocorre no interior dos feixes de fibra e é principalmente determinada pela pressão capilar, sendo dependente da tensão superficial (Figura 10).

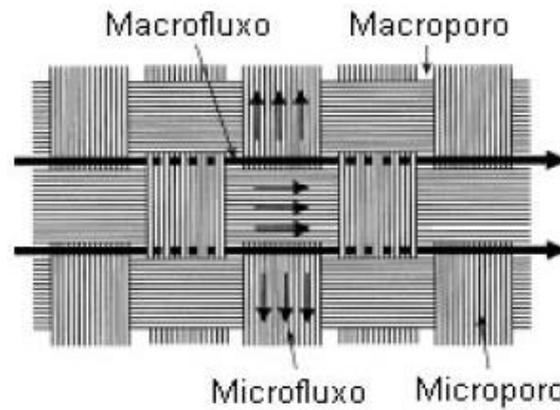


Figura 10: Representação do macrofluxo e do microfluxo durante a impregnação [38].

Quando a resina é injetada a uma velocidade elevada, os vazios se formam preferencialmente dentro dos feixes, pois a velocidade do macro-fluxo é maior que a do micro-fluxo (Figura 11(a)). Para velocidades menores, a capilaridade irá dominar o fluxo dentro do feixe, por isso os vazios irão se formar preferencialmente entre os feixes (Figura 11(b)) [39]. Os vazios macroscópicos são mais fáceis de serem eliminados, pois são regidos principalmente por parâmetros de processo. Já os micro-vazios apresentam maior dificuldade de serem controlados, pois dependem da simultaneidade dos fluxos macroscópicos e microscópicos.

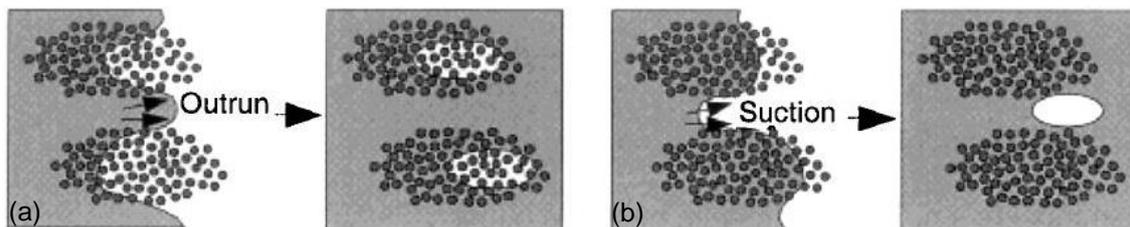


Figura 11: Formação de vazios dentro e entre os feixes de fibra: (a) Impregnação rápida, (b) impregnação lenta [39].

Devido a considerável influência dos vazios nas propriedades dos compósitos, e dos diferentes fatores que podem ocasionar sua presença, este trabalho estuda o efeito da utilização de aditivos desaerantes nas características da resina epóxi e de compósitos com fibras de vidro utilizando estes aditivos.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Os materiais utilizados para a execução do trabalho foram:

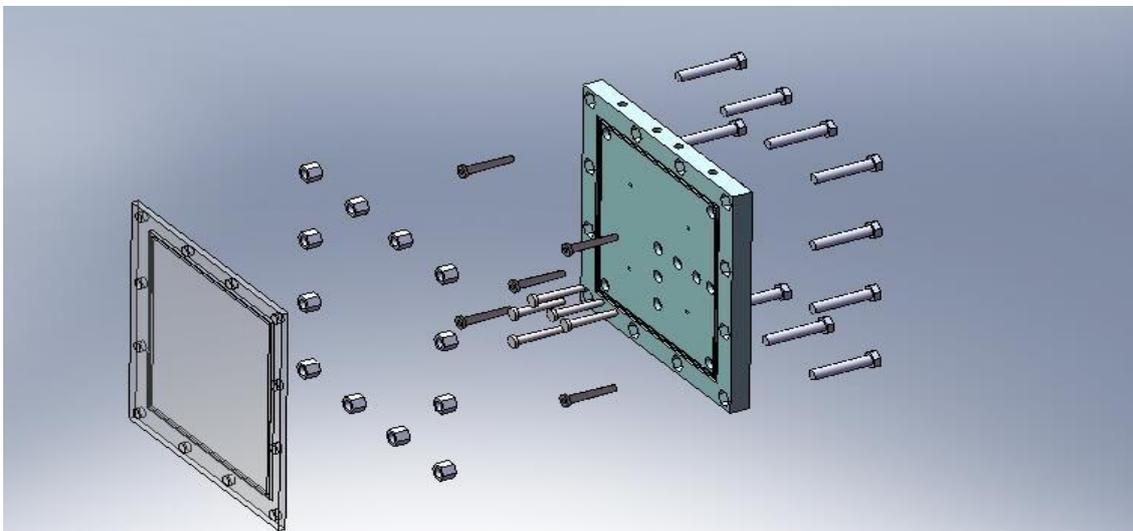
- a) Resina epóxi Araldite LY 1316 BR, à base de monoglicidil éter de Bisfenol A, do fabricante Huntsman;
- b) Endurecedor HY 1208 à base de poliamina alifática, do fabricante Huntsman, devido a possibilidade de cura a temperatura ambiente;
- c) Aditivos desaerantes:
  - c.1) Desaerante isento de silicone à base de nafta de baixo ponto de ebulição e acetato de 1-metil-2-metoxietilo, denominado de Des A;
  - c.2) Desaerante isento de silicone à base de nafta de baixo ponto de ebulição, nafta hidrodessulfurada, butilglicolato e 2-butoxietanol, denominado de Des B;
  - c.3) Desaerante isento de silicone à base de nafta de baixo ponto de ebulição, nafta hidrodessulfurada, butilglicolato e acetato de 1-metil-2-metoxietilo, denominado de Des C.
- d) Manta de fibra de vidro-E com gramatura de 450 g/m<sup>2</sup>;
- e) Tecido de fibra de vidro-E do tipo tela plana (*plain weave*) com gramatura de 330 g/m<sup>2</sup>.

### 4.2. Métodos

#### 4.2.1. Fabricação do molde RTM

Um molde foi desenvolvido para este trabalho e produzido em aço inox AISI 420, possuindo 5 aberturas que podem ser utilizadas como *inlets* ou *outlets*, proporcionando estudos de fluxo unidirecional, bidirecional e mesmo fluxo convergente. Seu projeto conta com um sistema de aquecimento por resistência,

dessa forma sistemas de resina que necessitem de incremento de temperatura para a cura podem ser utilizados. A cavidade interna do molde apresenta as seguintes dimensões: 300 × 300 × 2 mm. O desenho do molde está detalhado em vista explodida na Figura 12.



**Figura 12: Vista explodida do molde de RTM desenvolvido no LaPol/UFRGS.**

Na Figura 13, tem-se uma ilustração esquemática geral do aparato experimental RTM de bancada e de alguns dos seus componentes. Compõem o arranjo experimental: sistema de injeção de fluidos (para resina ou fluido ideal) com vaso de pressão (Kaizentech), compressor de ar (Schulz), molde metálico inferior, com sistema de travamento e portas de entrada de resina e saída para ventilação e descarte; molde inferior metálico e superior de vidro reforçado, este último, para observação do fluxo. Também há um controlador de pressão (Druck), transdutores de pressão (Novus série 510), computador para aquisição de dados de pressão e temperatura, além de uma câmera digital (Sony DSC-H9) para captura do avanço da frente de fluxo.

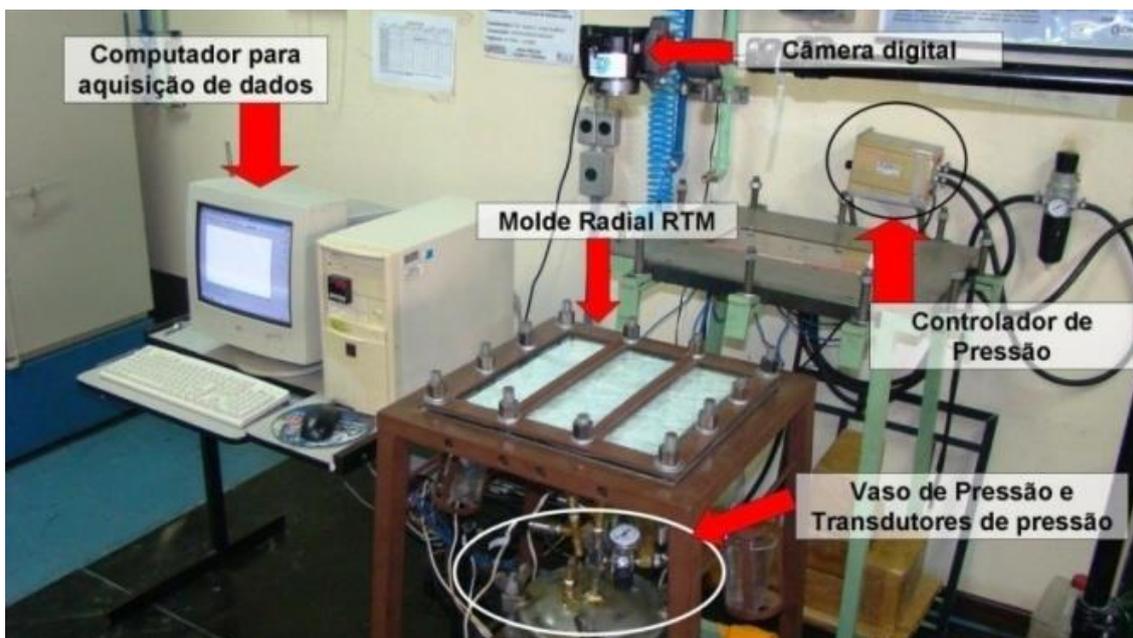


Figura 13: Foto do aparato experimental RTM do Lapol/UFRGS.

#### 4.2.2. Determinação do aditivo desaerante de melhor desempenho

A resina, no início de cada rota, sofreu um processo de agitação mecânica vigorosa de 500 rpm por 5 min em um agitador 713D da marca Fisatom. Esta agitação prévia foi realizada a fim de que se criassem condições extremas no que diz respeito ao aprisionamento de bolhas de ar. Na Figura 14, pode-se observar a resina antes e após a agitação mecânica, onde se nota um grande teor de bolhas que foi incorporado propositalmente à resina.



Figura 14: Resina epóxi (a) antes e (b) depois da agitação.

As formulações foram nomeadas conforme o processo utilizado para a retirada das bolhas de ar. Assim tem-se:

- Neat: Após a agitação inicial, não recebeu nenhum tratamento para a extração do ar aprisionado, que será utilizada como controle, pois não será submetida a nenhum processo para extração das bolhas;
- Neat Deg: Após a agitação inicial, foi submetida à degaseificação a vácuo por 1 h a 60°C;
- DesA: Após a agitação inicial, foi adicionado o aditivo DesA (0,5% m/m de resina+endurecedor);
- DesB: Após a agitação inicial, foi adicionado o aditivo DesB (0,5% m/m de resina+endurecedor);
- DesC: Após a agitação inicial, foi adicionado o aditivo DesC (0,5% m/m de resina+endurecedor);
- DesAC: Após a agitação inicial, foi adicionado o aditivo DesA e DesC (respectivamente 0,5% e 0,3% m/m de resina+endurecedor, conforme orientação técnica do fabricante).

Nas amostras com aditivo desaerante, este foi adicionado após a agitação inicial, e então estas amostras foram submetidas novamente à agitação mecânica durante 5 min, porém a uma velocidade de 200 rpm apenas com o intuito de homogeneizar o aditivo no volume de resina. Após um repouso de 1 h à temperatura ambiente, adicionou-se o endurecedor na razão estequiométrica mássica (100:13) e realizou-se uma nova homogeneização da amostra (a 200 rpm por 5 min) que então foi vazada cuidadosamente em moldes de silicone.

As duas formulações de controle foram submetidas ao mesmo processo de produção, com exceção da etapa de adição do desaerante. Já para a amostra degaseificada a vácuo, a degaseificação foi realizada após o processo inicial de agitação mecânica vigorosa e antes da adição do endurecedor. A Figura 15 mostra um fluxograma com a descrição de todas as rotas avaliadas neste estudo.

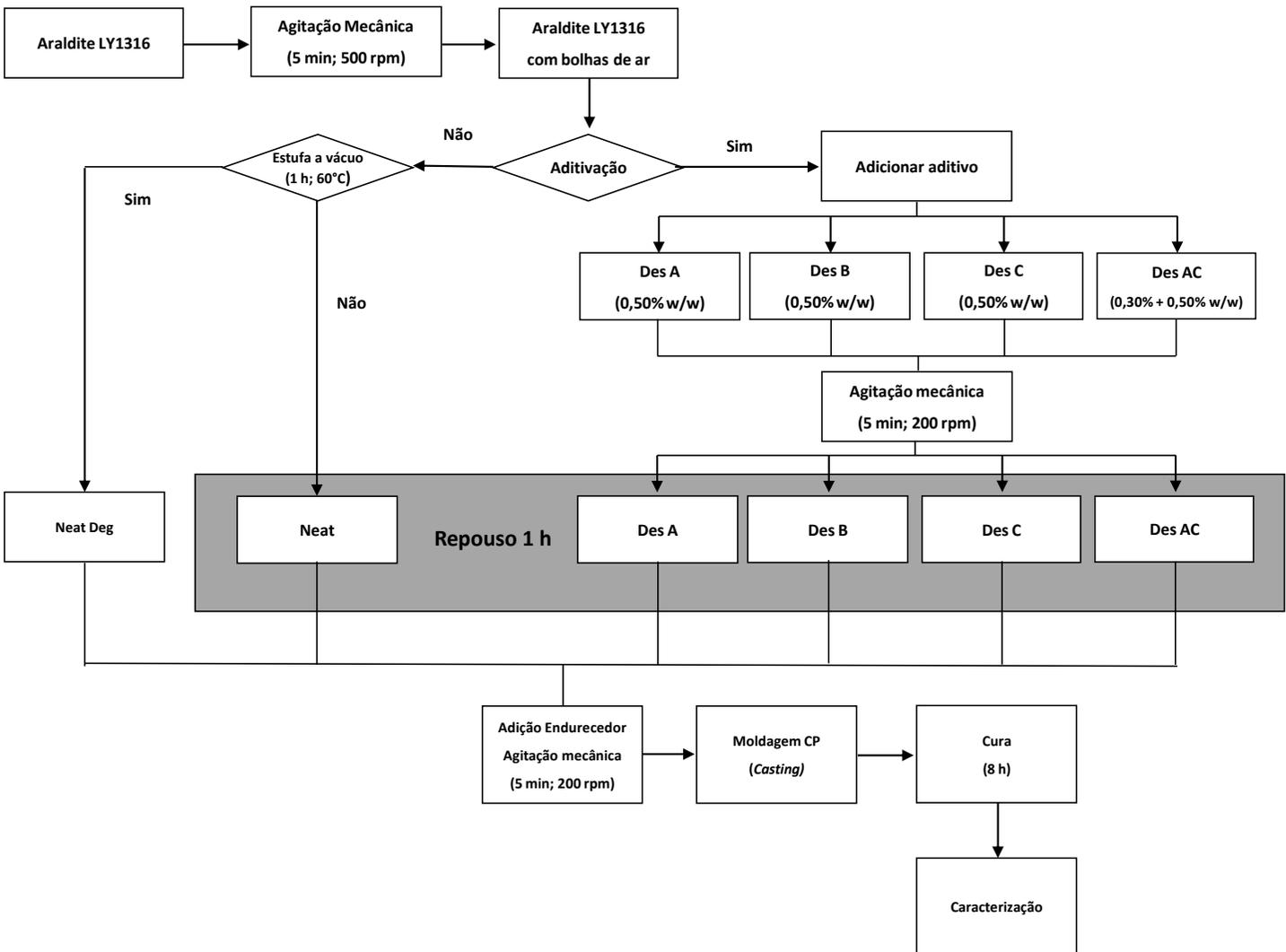


Figura 15: Rota detalhada de preparação das diferentes amostras analisadas

### 4.2.3. Caracterização dos sistemas epóxi

Os corpos de prova para os diferentes ensaios foram obtidos por casting em moldes de silicone apresentados na Figura 16. Depois da cura à temperatura ambiente por 8 h, os CPs foram desmoldados permanecendo em repouso durante 7 dias à temperatura ambiente para cumprir com o período de pós-cura recomendado pelo fabricante da resina. Os corpos de prova foram lixados a seco em uma politriz, marca Pantec, modelo Polipan-U.

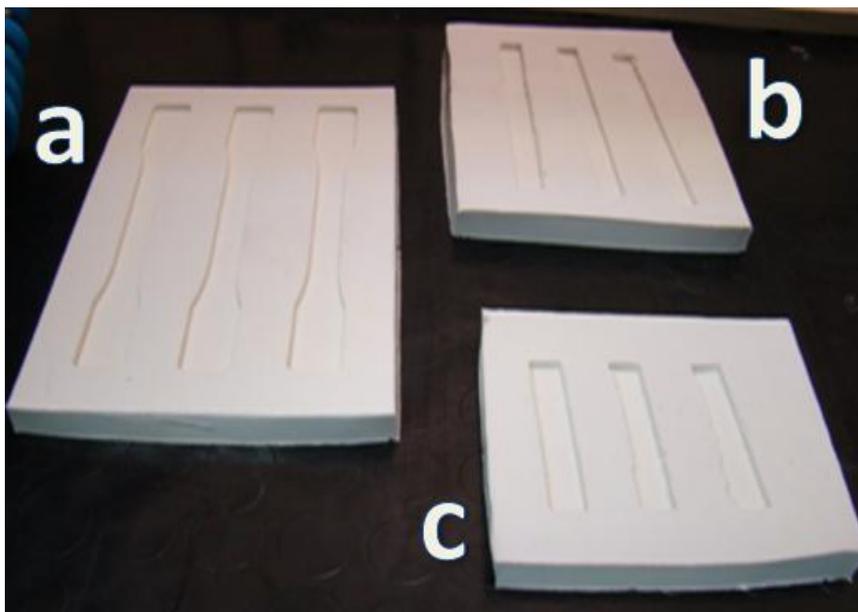


Figura 16: Moldes de silicone utilizados para a confecção dos corpos de prova para ensaios de: (a) Tração, (b) Flexão e (c) Impacto.

As seguintes análises foram realizadas nos diferentes sistemas curados:

**a) Densidade:** A densidade foi medida com o auxílio de um picnômetro de 50 mL conforme norma ASTM D792. Foram realizadas 5 medidas para cada formulação.

**b) Ensaio de Tração:** Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL 2000, operando com uma célula de carga de 2000 kgf e uma velocidade de 5 mm/min, segundo a norma ASTM

D3039. Estes ensaios foram realizados utilizando-se 10 corpos de prova para cada formulação.

**c) Ensaio de Flexão:** O ensaio de flexão foi realizado com base na norma ASTM D790. Para este ensaio, realizado no mesmo equipamento EMIC DL 2000, foram ensaiados 10 corpos de prova para cada formulação.

**d) Ensaio de Impacto:** Foram realizados ensaios de impacto Izod em amostras sem entalhe seguindo a norma ASTM D256. Utilizou-se um equipamento CEAST, modelo Impactor II, com martelo de 2,75 J, e 10 corpos de prova para cada formulação.

**e) Dureza Barcol:** Para este ensaio, utilizou-se um durômetro Barcol digital da Bareiss, adequado para testes em plásticos rígidos. Foram realizadas 10 leituras na superfície de cada lado dos corpos-de-prova, seguindo a norma ASTM D2583.

**f) Microscopia Ótica:** Foi utilizado um microscópio ótico Nikon Eclipse ME 600 com câmera digital Samsung SDC-415 para avaliar a superfície de fratura dos corpos-de-prova submetidos ao ensaio de tração. Para tratamento de imagens foi utilizado o software Image J, para determinar o tamanho médio dos vazios presentes na amostra.

**g) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC):** O equipamento utilizado para esta análise foi um calorímetro modelo Q20 da marca TA Instruments. As formulações foram submetidas a esta análise, em atmosfera de nitrogênio, com o objetivo de avaliar o tempo de gel, temperatura do pico exotérmico e de início da faixa de cura para cada formulação conforme ASTM D2471. As análises foram realizadas com taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram acondicionadas em cápsulas de alumínio.

#### 4.2.4. Produção dos compósitos de epóxi/fibra de vidro

Os compósitos epóxi/fibra de vidro foram produzidos pelo processo RTM. Os parâmetros utilizados, bem como a nomenclatura utilizada para os compósitos, estão descritos na Tabela 3. Além da presença, ou não, de desaerante, variou-se também o tipo de reforço (manta ou tecido de fibras de vidro) e o número de camadas de reforço na cavidade do molde, ou seja, o teor volumétrico de fibras ( $V_f$ ), conforme Equação (3). O número de camadas, diferente entre o reforço de manta ou tecido, foi definido para que o  $V_f$  teórico dos compósitos com reforço de manta e tecido ficassem próximos, para efeitos de comparação e controle. Vê-se nesta tabela que a pressão de injeção foi ajustada de modo a compensar a perda de carga do fluido decorrente do incremento do  $V_f$ , de modo a propiciar que a cavidade do molde fosse totalmente preenchida com a resina epóxi utilizada no estudo. A  $P_{inj}$  não variou entre compósitos com mesmo  $V_f$  e tipo de reforço, possibilitando a análise comparativa entre os mesmos.

**Tabela 3: Nomenclatura das amostras e parâmetros de processo.**

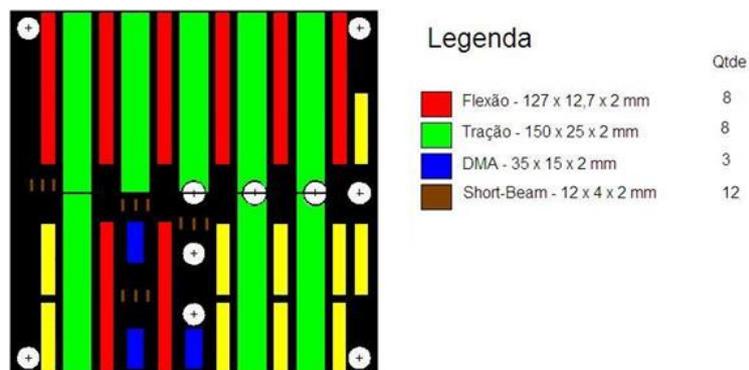
Amostra	Desaerante	Reforço	Camadas	$V_f$ teórico (%)	$P_{inj}$ (bar)
M2_CD	Sim	Manta	2	18	0,20
M2_SD	Não	Manta	2	18	0,20
M4_CD	Sim	Manta	4	35	0,95
M4_SD	Não	Manta	4	35	0,95
T3_CD	Sim	Tecido	3	19	0,10
T3_SD	Não	Tecido	3	19	0,10
T6_CD	Sim	Tecido	6	39	0,95
T6_SD	Não	Tecido	6	39	0,95

Os reforços foram cortados cuidadosamente para preencherem a cavidade do molde sem ultrapassarem os limites do sistema de vedação, evitando o vazamento de resina e conseqüentemente a produção de defeitos. Após o reforço ser posicionado no molde, o mesmo foi fechado. Todas as resinas, aditivadas e não aditivadas, foram deixadas em repouso por 1 h. Após este tempo de descanso, foi adicionado o endurecedor na razão estequiométrica

mássica pré-estabelecida (100:13) sendo então realizada a moldagem. Após o preenchimento do molde, o fluxo de resina foi interrompido. Decorridas as 8 h necessárias para a cura da resina, o compósito foi desmoldado permanecendo em repouso durante 7 dias à temperatura ambiente para a pós-cura.

#### 4.2.5. Caracterização dos compósitos

Foram produzidas placas de 300 × 300 × 2 mm. Estas placas foram cortadas para produção dos corpos-de-prova utilizando-se uma máquina de corte NORTON, modelo TT 200 EM, com disco diamantado. Os CPs foram polidos em uma polítriz da marca PANTEC, modelo Polipan-U, para precisão dimensional. A Figura 17 apresenta um diagrama contendo o planejamento de corte utilizado em cada placa para a obtenção de CP de compósito para os diferentes ensaios.



**Figura 17: Diagrama indicativo da posição de extração dos CPs na placa compósito moldada.**

As seguintes análises foram realizadas nos compósitos:

**a) Densidade:** A densidade dos diferentes compósitos foi medida pelo método de Arquimedes, conforme a ASTM D792. Foram feitas 3 medidas para cada compósito produzido.

**b) Determinação do Teor de Fibra:** O teor de fibra dos compósitos foi avaliado através da norma ASTM D5630 utilizando-se um forno Mufla, marca SPLabor modelo SP-1200DM. A calcinação foi realizada durante o período de 25 min a uma temperatura de 560 °C. O cálculo do teor de cinzas é dado pela Equação (3):

$$\%V_f \text{ real} = \frac{(W_2 - W_1)}{(W_3 - W_1)} \times 100 \quad (3)$$

onde:  $W_1$  = massa do cadinho (g),  $W_2$  = massa do cadinho + massa da amostra (g) e  $W_3$  = massa do cadinho + massa das cinzas da amostra (g).

**c) Ensaio de Tração:** Os ensaios de tração dos corpos-de-prova foram realizados na máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL 2000. Utilizou-se 8 corpos de prova para cada compósito e seguiu-se a norma ASTM D3039.

**d) Ensaio de Flexão:** Este ensaio foi realizado na máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL 2000 com base na norma ASTM D790. Foram ensaiados 8 corpos-de-prova para cada compósito.

**e) Dureza Barcol:** Para este ensaio, utilizou-se o durômetro Barcol digital da Bareiss. Os corpos de prova foram preparados em formato retangular, sendo avaliada a dureza na sua superfície conforme ASTM D2583.

**f) Ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (*short beam*):** Os compósitos produzidos foram também caracterizados em ensaios *short beam*. Este ensaio foi realizado no equipamento EMIC DL2000 de acordo com a norma ASTM D2344M, com 12 amostras por formulação. A resistência *short beam* foi calculada através da Equação (4):

$$\text{Resist Short Beam} = \frac{0,75 \times P}{b \times h} \quad (4)$$

onde: P é a carga máxima registrada, e b e h são, respectivamente, a largura e a espessura do corpo de prova.

**g) Análise dinâmico-mecânica (DMA):** As características dinâmico-mecânicas dos compósitos produzidos foram avaliadas utilizando um equipamento TA Instruments modelo DMA 2980. O ensaio foi realizado a uma frequência de 1 Hz. As amostras foram ensaiadas da temperatura ambiente até 200 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min. O módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E'') foi obtido em função da temperatura.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Avaliação dos Sistemas Epóxi com e sem Desaerante

#### 5.1.1. Densidade

Na Figura 18 pode-se observar que todas as formulações submetidas ao processo de extração de bolhas de ar apresentaram valores médios de densidade dentro do desvio padrão. A formulação Des B apresenta resultado similar a formulação Neat Deg

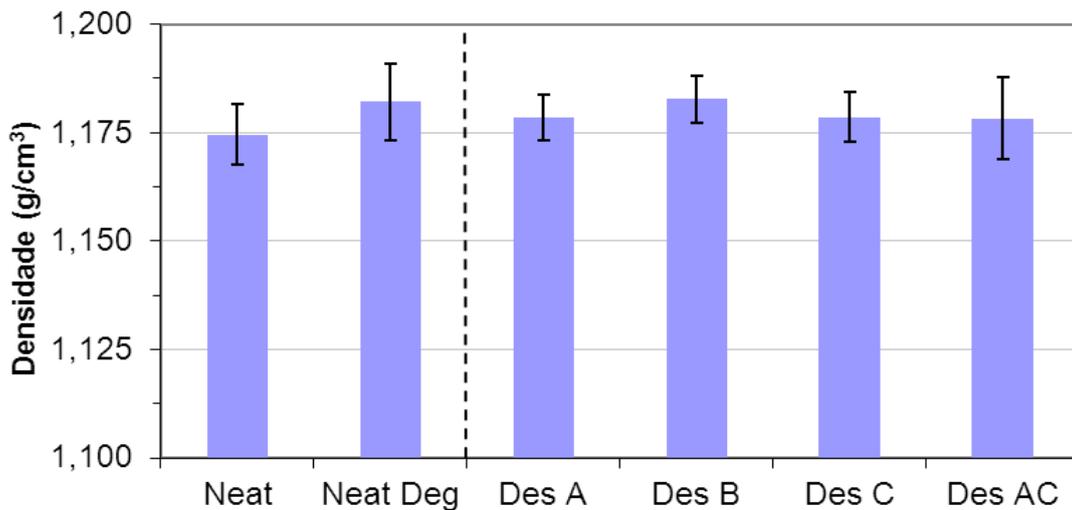


Figura 18: Valores de densidade das diferentes amostras.

#### 5.1.2. Ensaio de tração

Os ensaios de tração permitiram avaliar a resistência máxima, o alongamento na ruptura e o módulo de Young das diversas composições. A Figura 19 apresenta as médias de resistência à tração para as diferentes amostras e pode-se observar um acréscimo na resistência à tração da formulação degaseificada a vácuo e das formulações aditivadas. Neste ensaio, a formulação Des B obteve um bom desempenho. Um comportamento similar pode ser observado no alongamento à ruptura (Figura 20), porém o módulo de

Young não apresentou diferenças significativas (Figura 21). Os vazios presentes nas formulações não apresentaram influência significativa no módulo, que é obtido na porção inicial da curva tensão x deformação.

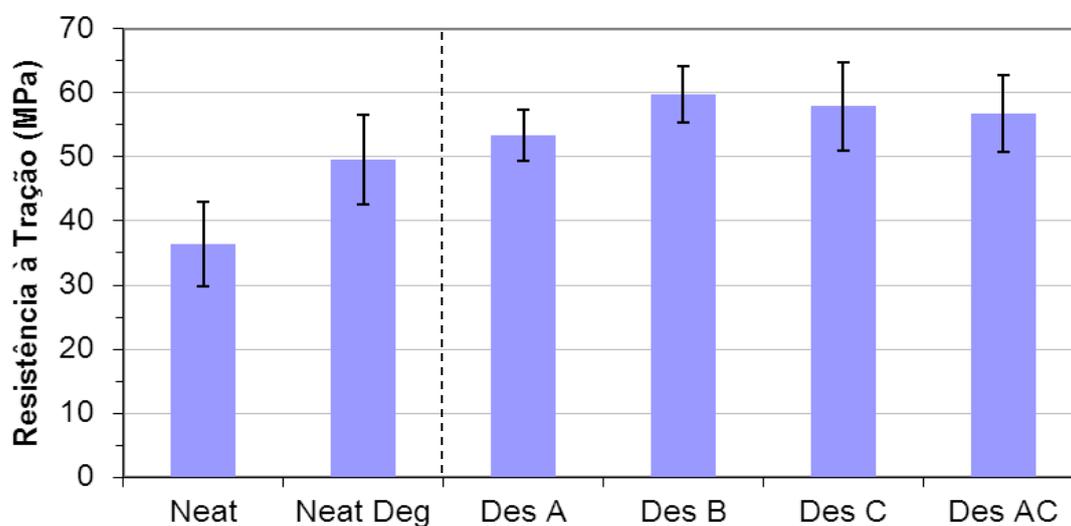


Figura 19: Valores médios de resistência à tração para as diferentes amostras.

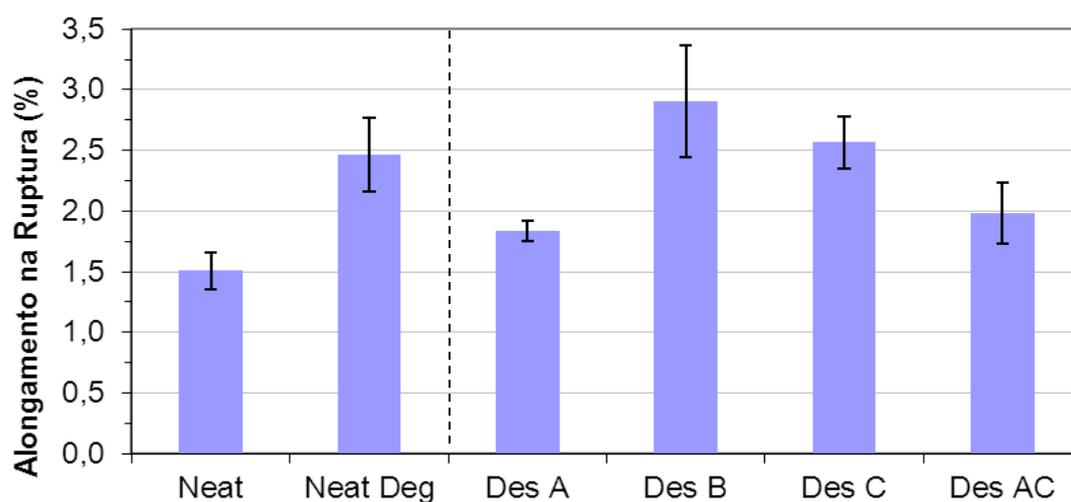


Figura 20: Valores médios de alongamento na ruptura para as diferentes amostras.

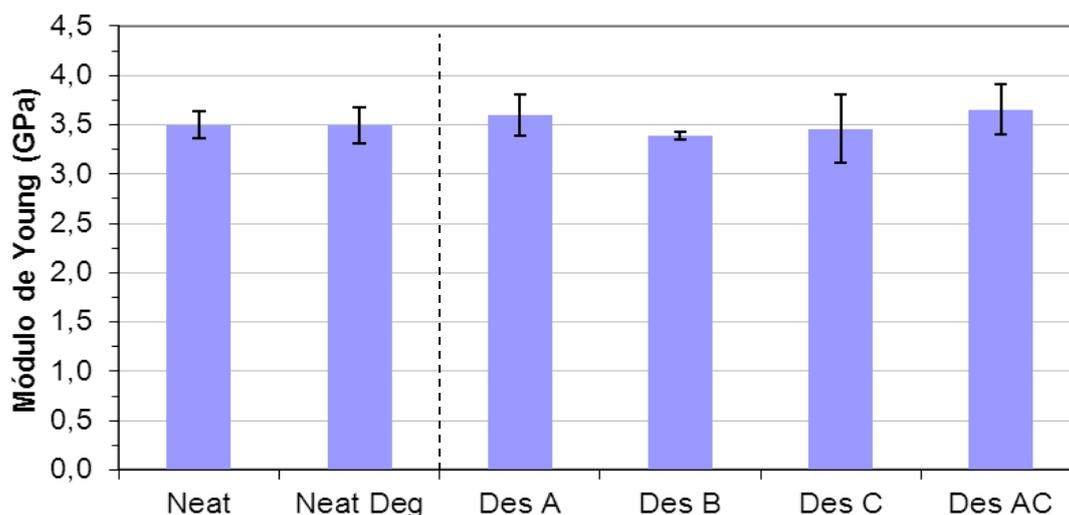


Figura 21: Valores médios do módulo de Young para as diferentes amostras.

### 5.1.3. Ensaio de flexão

Com relação aos ensaios de flexão, observa-se que a formulação Des B apresentou os maiores valores de resistência à flexão (Figura 22) e deformação na ruptura (Figura 23), sendo que novamente o módulo de flexão não apresentou diferenças significativas (Figura 24).

Percebe-se que a resistência de algumas amostras degasadas foi até mesmo inferior à amostra Neat. Isto pode ter ocorrido pelo fato de os desaerantes terem ocasionado a subida de bolhas à superfície do material e, essas bolhas podem levar à falha prematura do corpo-de-prova em um ensaio de flexão por estarem posicionadas em uma área crítica, que é sujeita a uma maior deformação durante o ensaio.

### 5.1.4. Ensaio de impacto

Nos ensaios de impacto (Figura 25), verificou-se que todas as formulações fraturaram de forma frágil, como esperado para uma resina termorrígida não-reforçada. Porém, percebe-se um pequeno aumento na resistência da maioria das formulações tratadas quando comparadas à formulação sem tratamento, o que indica a redução no número de sítios de falhas

prematuras devido à presença dos vazios. A formulação Des AC apresentou resultado inferior comparada com as demais formulações. Devido a presença de vazios na superfície do corpo de prova da formulação Neat Deg está apresentou o menor resultado no ensaio de resistência a flexão.

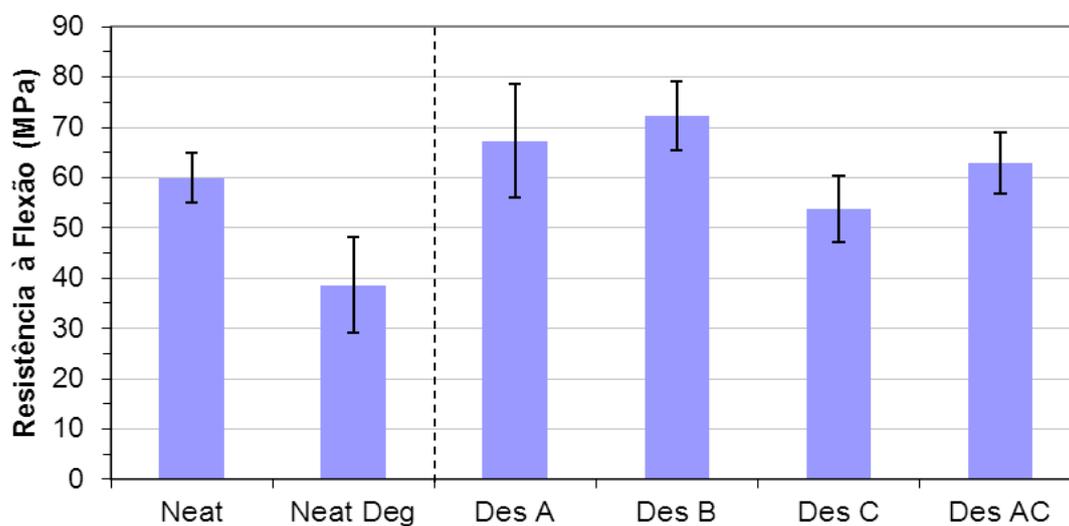


Figura 22: Valores médios de resistência à flexão para as diferentes amostras.

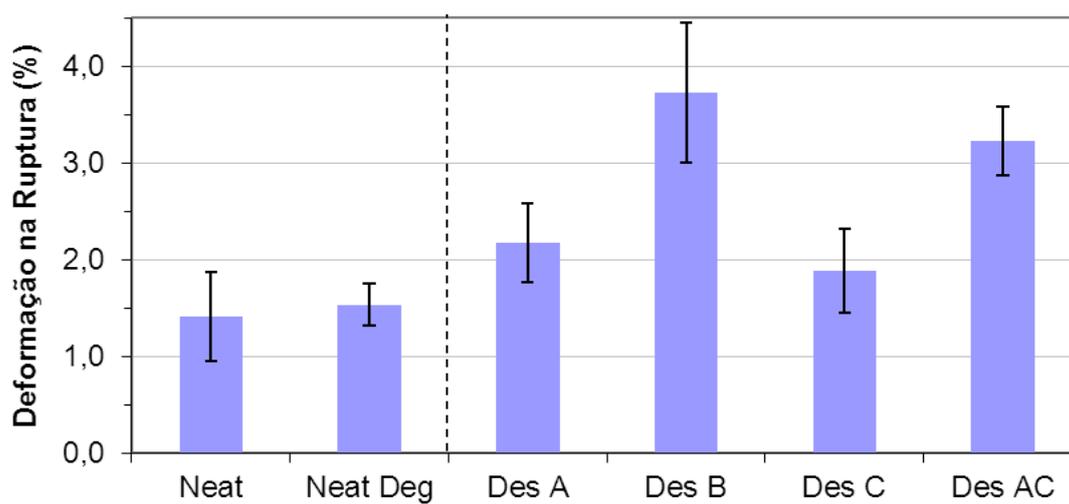


Figura 23: Valores médios de deformação na ruptura para as diferentes amostras.

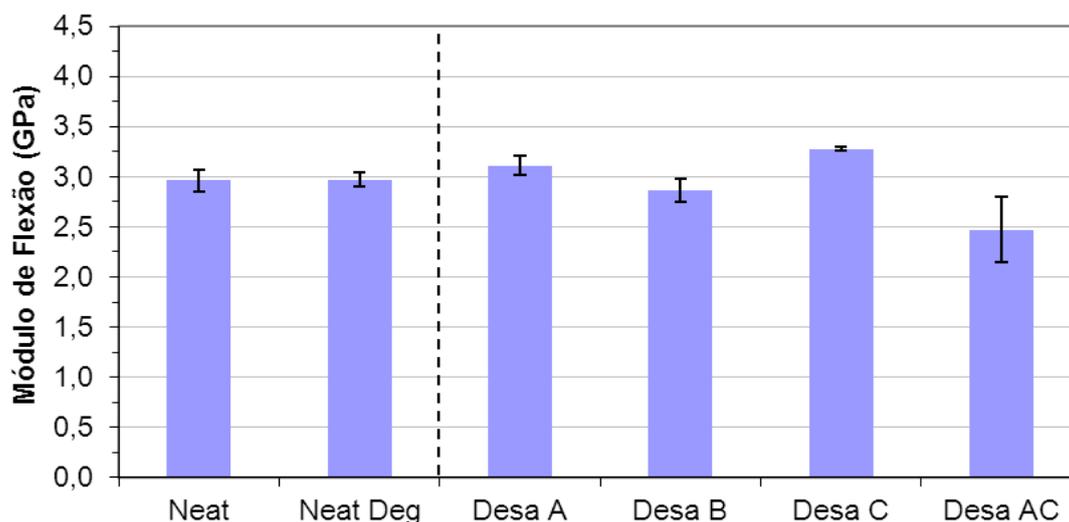


Figura 24: Valores médios do módulo de flexão para as diferentes amostras.

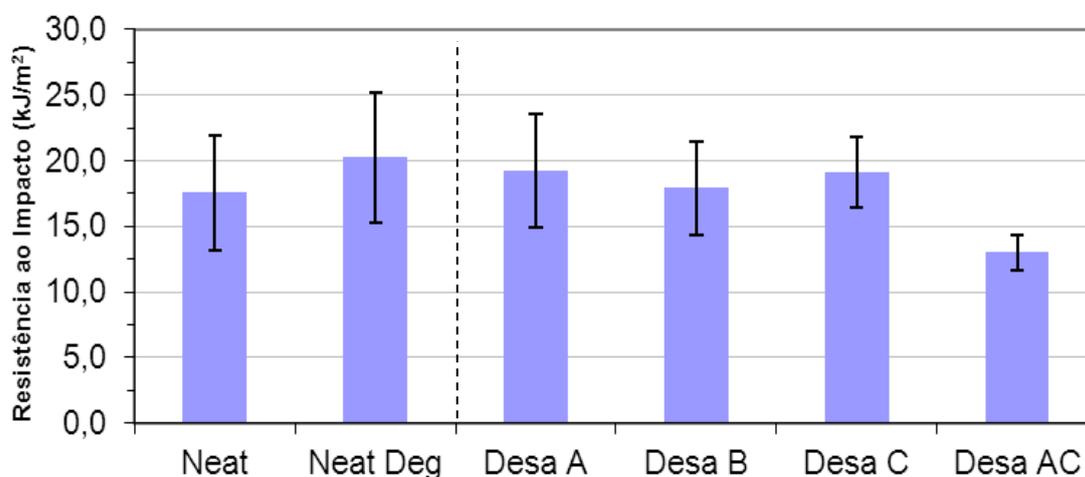


Figura 25: Valores médios de resistência ao impacto das formulações epóxi.

### 5.1.5. Dureza Barcol

A dureza Barcol pode ser usada como um indicador simples do grau de cura de resinas termorrígidas, podendo servir como um parâmetro de controle de qualidade. Através deste ensaio, é possível determinar o tempo mínimo necessário para realizar a desmoldagem de uma peça, por exemplo. Conforme apresentado na Figura 26, todas as formulações apresentaram valores médios similares, o que indica que os aditivos não alteraram as características de cura das resinas aditivadas.

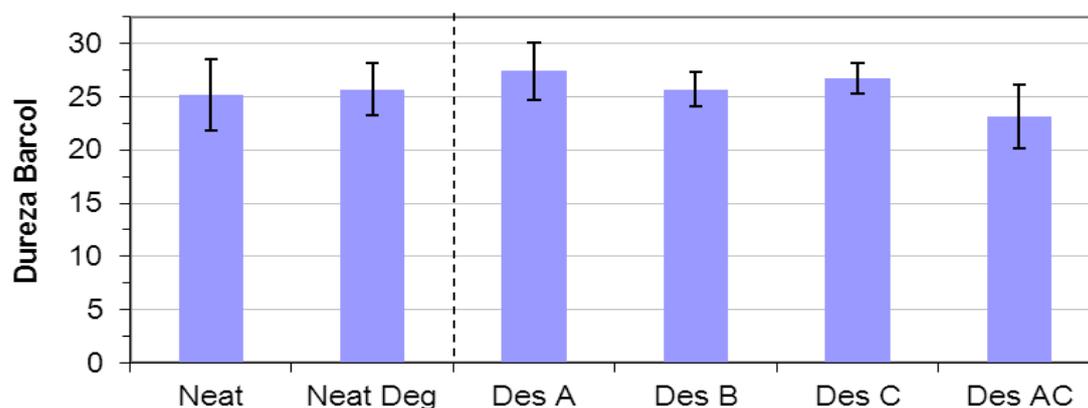


Figura 26: Representação dos valores médios obtidos para dureza Barcol.

### 5.1.6. Microscopia ótica

Sabe-se que as resinas epóxi, depois de curadas, formam uma estrutura altamente reticulada e com isso espera-se uma fratura frágil quando a mesma é submetida a solicitações mecânicas. As Figuras 27-28 mostram micrografias da região de fratura das diferentes amostras.

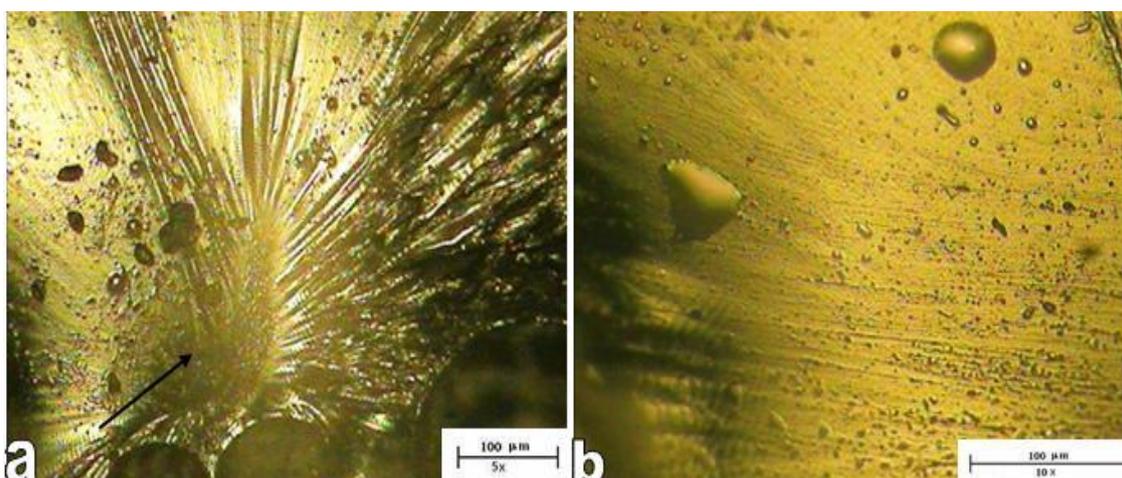
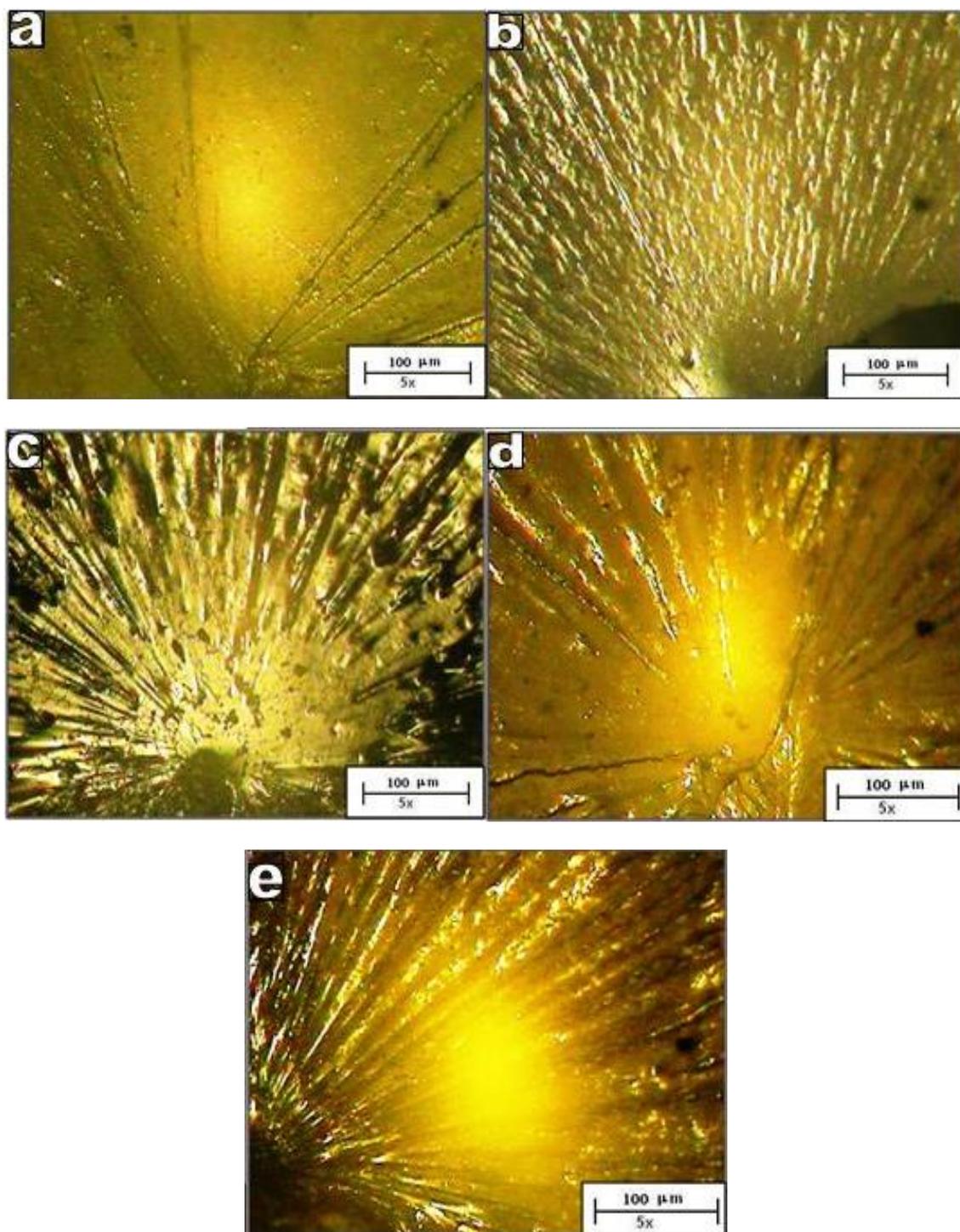


Figura 27: Micrografia ótica do (a) local da fratura frágil e (b) das bolhas de ar aprisionadas na resina (amostra Neat).



**Figura 28: Micrografia ótica da fratura das formulações (a) Neat Deg, (b) Des A, (c) Des B, (d) Des C, (e) Des AC.**

Análise das Figuras 27-28 revelou que os vazios encontrados na resina epóxi possuíam geometrias circulares ou elípticas, e que a fratura foi nucleada a partir destes vazios, ou de falhas pré-existentes [40]. Por exemplo, na Figura

27(a) pode-se observar a região onde se iniciou a fratura (marcada com uma seta) e na Figura 27(b) as bolhas de ar aprisionadas da formulação Neat.

O estudo do mecanismo de fratura revela que um corpo contendo uma falha terá sua tensão aumentada nas extremidades do eixo, por isso a redução do número de vazios bem como o tamanho dos mesmos é de grande interesse. Em função do alto grau de reticulação, a fratura de todas as formulações produzidas apresentou comportamento similar, podendo-se verificar as chamadas “marcas de sargento” (Figura 27(a) e Figura 28) que indicam a região de início da fratura.

Entretanto, é visível na Figura 28 que o tamanho médio das bolhas foi bastante reduzido (Figura 28) para as diversas formulações tratadas. Na formulação Neat, é possível enxergar facilmente com auxílio do microscópio ótico as bolhas no interior do corpo de prova, o que não ocorre para a formulação Des B. Isto comprova a influência positiva do aditivo desaerante na eliminação de porosidade na resina.

Para confirmar esta observação, avaliou-se a distribuição de tamanhos de vazios nas amostras Neat e Des B. Na Figura 29(a-b), vê-se a distribuição de tamanho dos poros e confirma-se que o diâmetro equivalente médio dos vazios foi bastante reduzido com o tratamento.

#### **5.1.7. Calorimetria Diferencial de Varredura**

A análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada para avaliara as condições de cura das diferentes formulações em condições de análise não-isotérmicas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As curvas obtidas por DSC, mostradas nas Figuras 30 e 31, apresentaram comportamento similar entre as formulações, com pequenas variações no tempo de gel, na entalpia de cura e na temperatura do pico exotérmico (Tabela 4). Estas variações são decorrentes da existência de impurezas no sistema, provenientes da inclusão dos aditivos desaerantes. Assim, não há indicativos de que os aditivos interfiram significativamente com o processo de cura da resina epóxi avaliada.

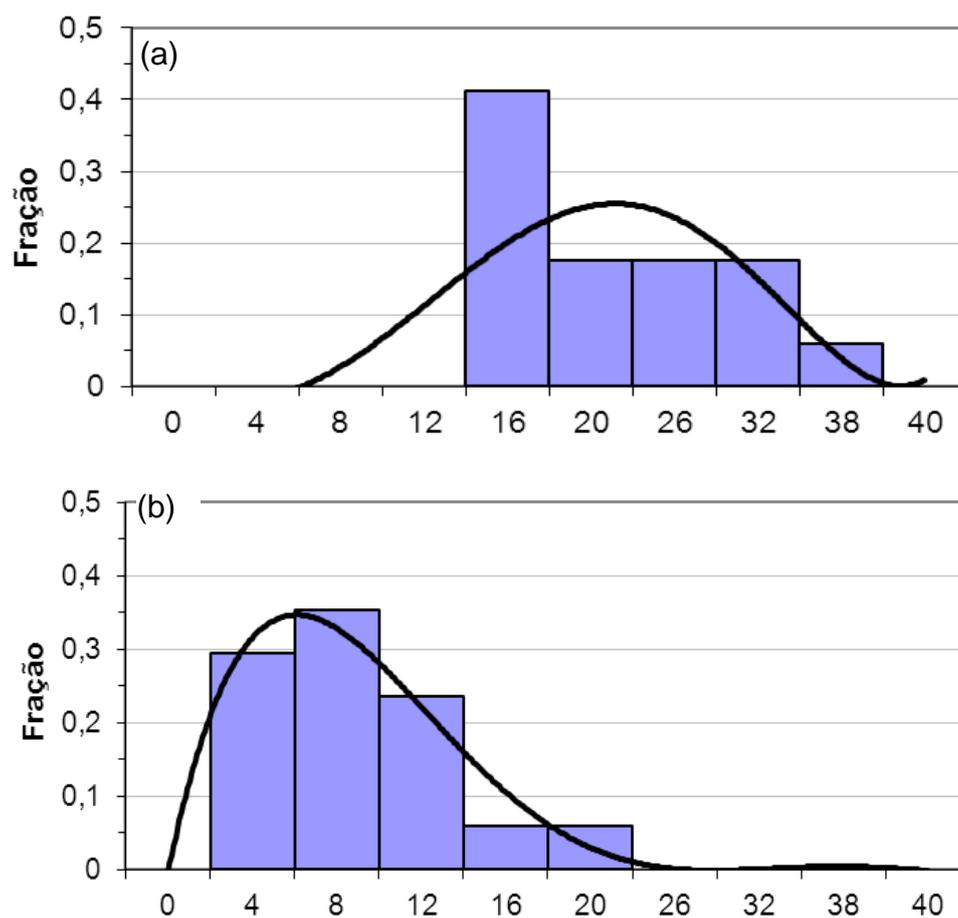


Figura 29: Tamanho médio de vazio ( $\mu\text{m}$ ): (a) sistema Neat e (b) sistema DesB.

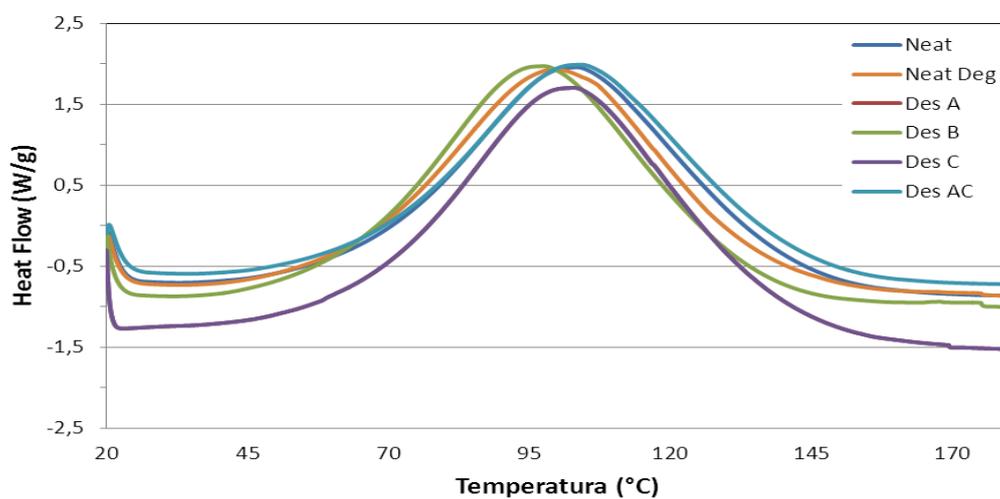


Figura 30: Gráfico de fluxo de calor  $\times$  temperatura das diferentes formulações.

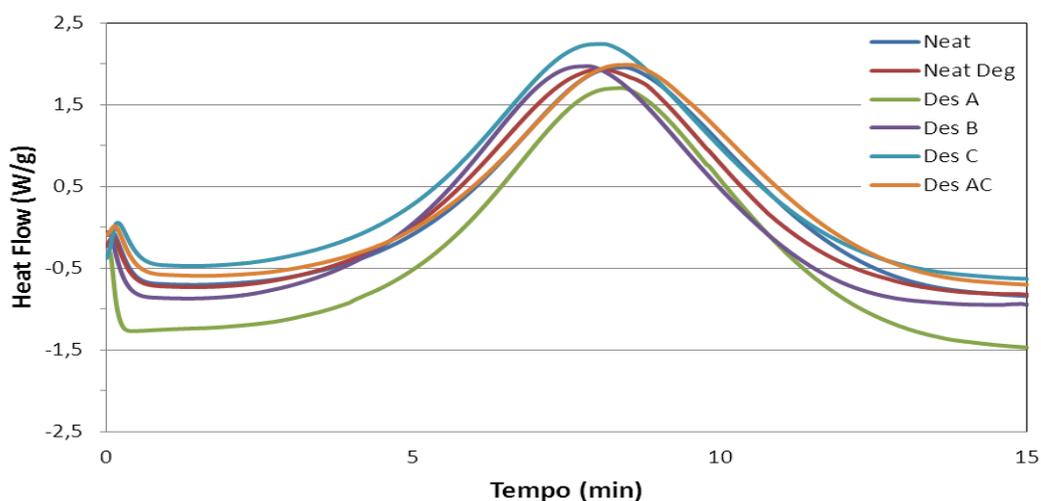


Figura 31: Gráfico de fluxo de calor x tempo das diferentes formulações.

Tabela 4: Dados dos ensaios de DSC das formulações analisadas.

Amostra	$\Delta H$ (J/g)	Tempo de gel (min)	$T_{\text{pico}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Neat	792,8	4,45	103,4
Des A	787,6	4,36	102,8
Des B	795,8	4,16	97,5
Des C	795,0	4,29	99,9
Des AC	769,2	4,36	104,2

Baseado nos resultados mostrados acima, selecionou-se a formulação denominada de Des B para a continuidade dos estudos e a produção dos diferentes compósitos, conforme descrito na metodologia. Assim, nesta parte do estudo, comparou-se as propriedades dos compósitos não aditivados (SD) com as propriedades daqueles com Des B na formulação da resina, que são denominados de CD.

## 5.2. Avaliação dos Compósitos produzidos com e sem Des aerante

### 5.2.1. Densidade

Os resultados de densidade não apresentaram variação significativa entre os compósitos produzidos com resinas aditivadas (CD) e não aditivadas (SD). Este resultado não coincide com o obtido anteriormente para a resina pura durante a determinação do aditivo des aerante de melhor desempenho pois outras variáveis estão presentes no processo de produção do compósito, sendo uma delas a fração mássica de resina presente no CP, que não responde pela densidade total do compósito e portanto pequenas variações na densidade da resina seriam de mais difícil detecção.

A Figura 32 parece ainda sugerir que a ação do des aerante é mais efetiva em reforços do tipo manta do que em tecido. Neste último os vazios podem estar preferencialmente dentro dos feixes e sua remoção seria então dificultada. Nesta figura pode-se observar ainda que, como esperado, houve aumento de densidade com o aumento do número de camadas de reforço de fibra de vidro. Isso ocorre, pois, a densidade desta fibra é de  $2,54 \text{ g/cm}^3$  e da resina é, aproximadamente  $1,18 \text{ g/cm}^3$ .

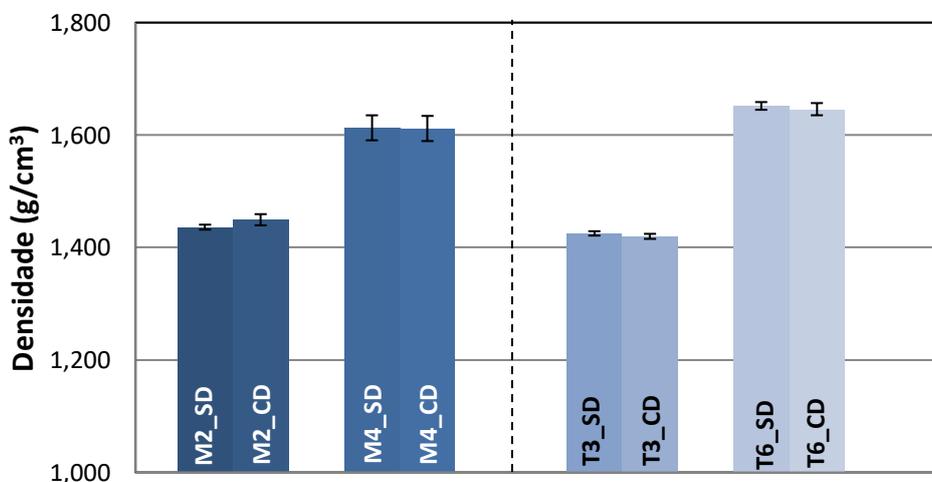


Figura 32: Resultados de densidade dos compósitos produzidos sem e com aditivo des aerante (SD e CD, respectivamente).

### 5.2.2. Determinação do teor volumétrico de fibras

O resultado do teor volumétrico de fibras (%V<sub>f</sub>) medido para os diferentes compósitos está apresentado na Tabela 5. Os cálculos teóricos indicaram um V<sub>f</sub> maior, porém próximo, em comparação ao obtido através da análise de calcinação. O cálculo teórico utilizado para prever o %V<sub>f</sub> desejado no compósito final é obtido através da Equação (5):

$$\%V_{fteórico} = \frac{n \times g}{\rho \times e} \times 100\% \quad (5)$$

onde: %V<sub>f</sub> = fração volumétrica teórica de fibras (%), n = número de camadas (adimensional), g = gramatura do reforço (g/cm<sup>2</sup>), ρ = densidade da fibra (g/cm<sup>3</sup>), e e = espessura do compósito (cm).

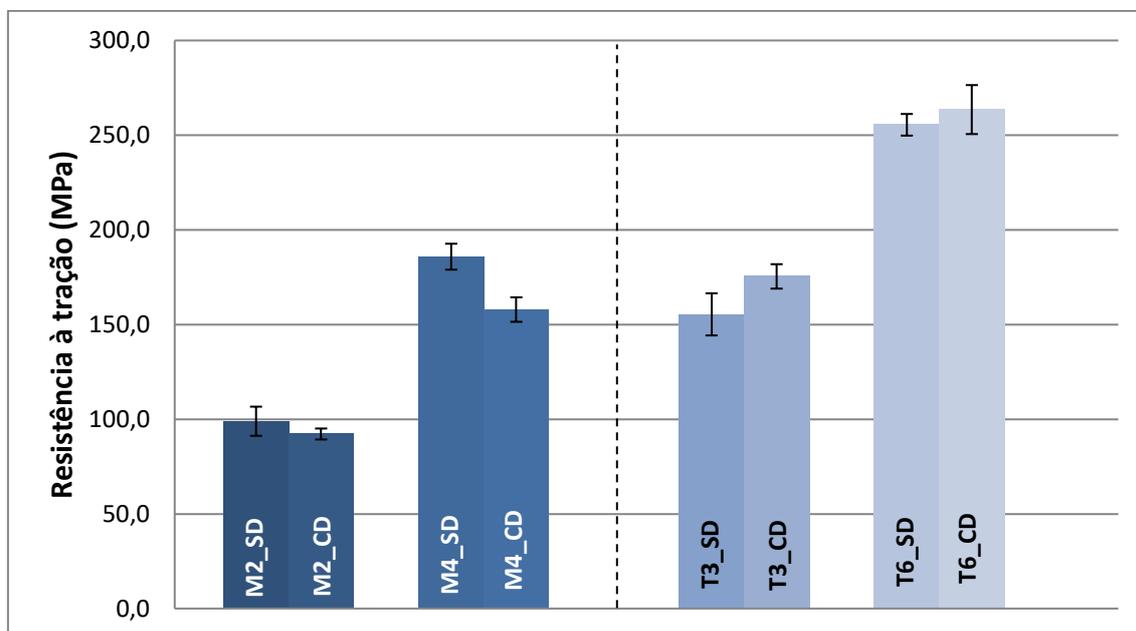
**Tabela 5: Teor volumétrico de fibras em cada amostra de compósito.**

Amostra	%V <sub>f</sub> teórico (%)	%V <sub>f</sub> real (%)
M2_SD	18	17,18
M2_CD	18	17,97
M4_SD	35	31,72
M4_CD	35	31,10
T3_SD	19	17,66
T3_CD	19	17,25
T6_SD	39	33,71
T6_CD	39	35,59

### 5.2.3. Ensaio de Tração

Através do ensaio de tração dos compósitos, foram analisadas as suas propriedades de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young. Na Figura 33, pode-se observar que as diferenças nas propriedades

foram em geral pequenas com o uso dos desaerantes. Obteve-se um comportamento diferenciado entre os dois grupos de compósitos produzidos (com mantas ou tecidos).



**Figura 33: Valores médios de resistência à tração dos compósitos produzidos com e sem desaerante.**

Nos compósitos produzidos utilizando reforço de mantas de fibra de vidro, verifica-se uma pequena redução na resistência à tração dos compósitos que utilizaram a resina aditivada. Já os compósitos produzidos com reforço de tecidos de fibra de vidro apresentaram um leve aumento na resistência. O mesmo comportamento foi observado para o alongamento na ruptura (Figura 34) e para o módulo de Young (Figura 35).

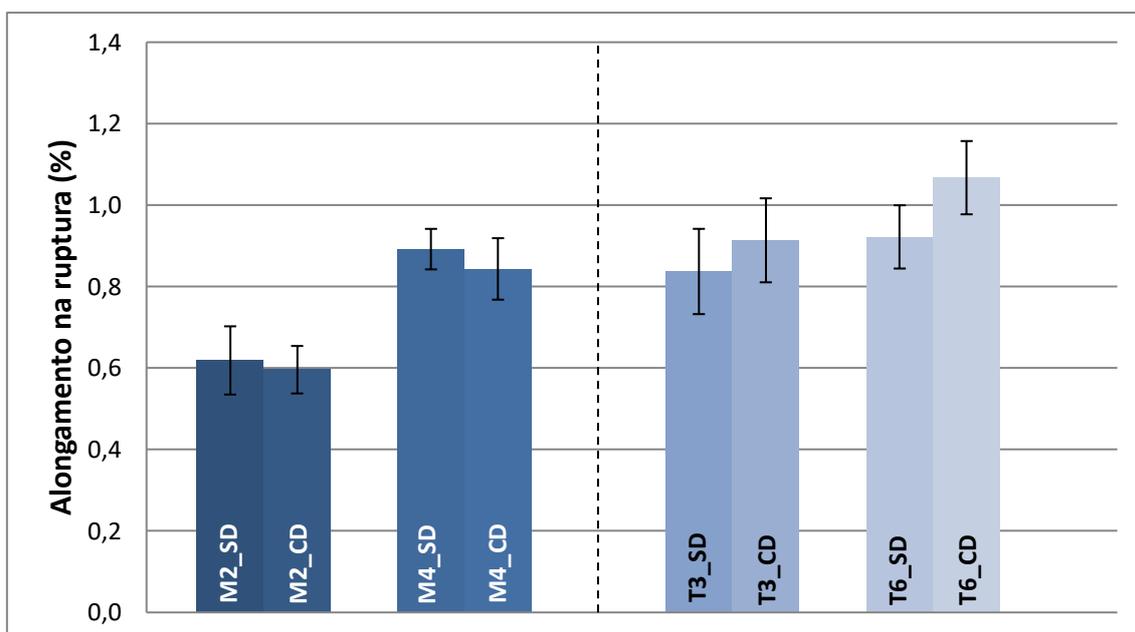


Figura 34: Valores médios de alongamento na ruptura dos compósitos produzidos com e sem desaerante.

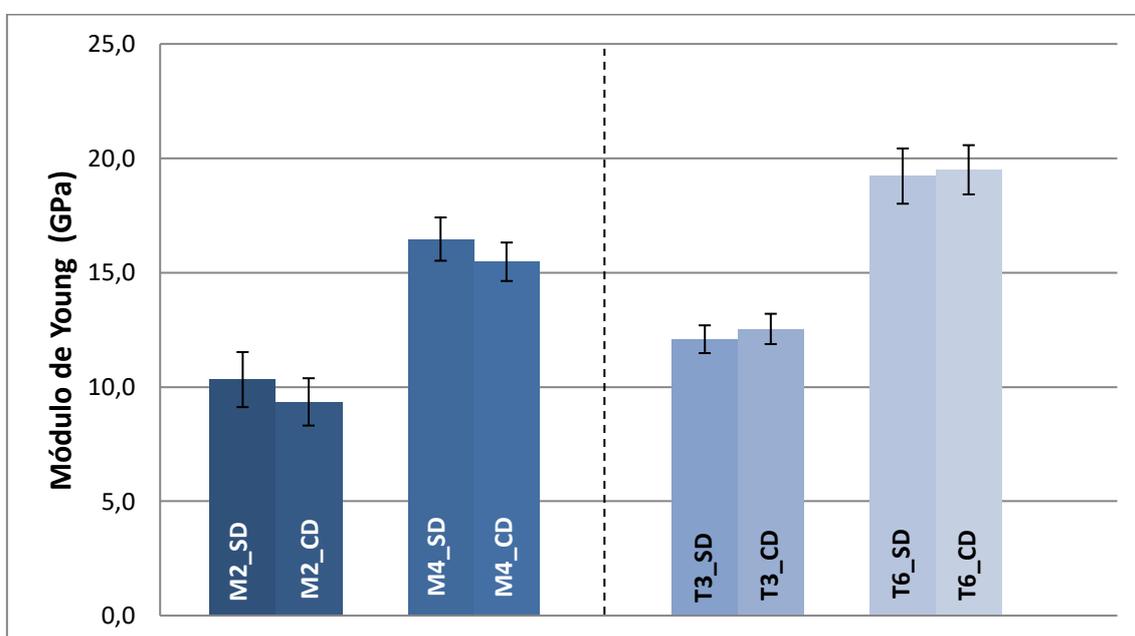


Figura 35: Valores médios de módulo de Young dos compósitos produzidos com e sem desaerante.

#### 5.2.4. Ensaio de Flexão

Através do ensaio de flexão, foram analisadas as propriedades de resistência à flexão e módulo de flexão dos compósitos produzidos. A análise de

resistência à flexão (Figura 36) não demonstrou comportamento satisfatório para todos os grupos, SD (sem desaerante) e CD (com desaerante). No compósito M2\_CD, por exemplo, houve leve aumento na resistência à flexão, o que não ocorreu para M4.

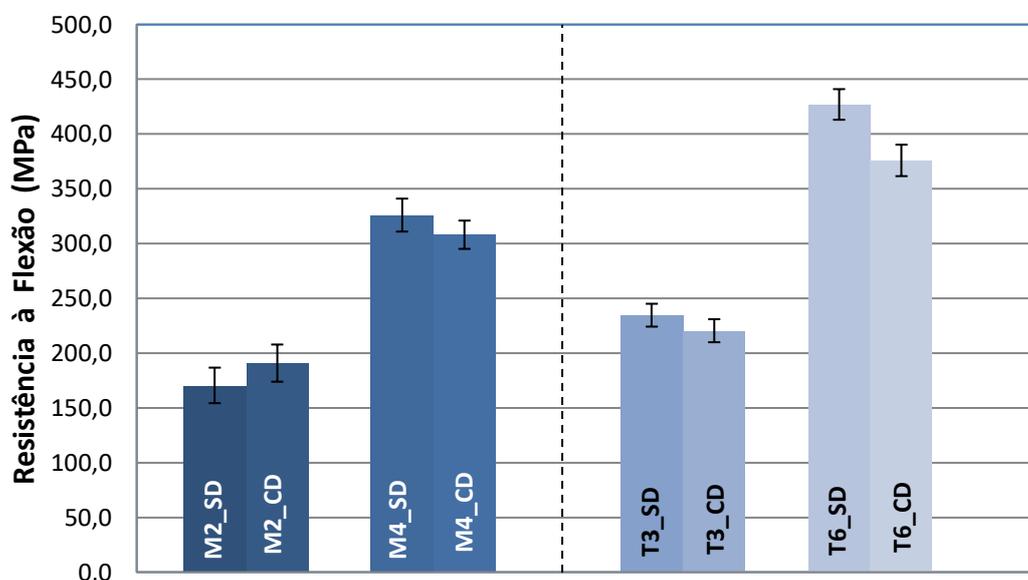


Figura 36: Valores médios de resistência à flexão dos compósitos produzidos com e sem desaerante.

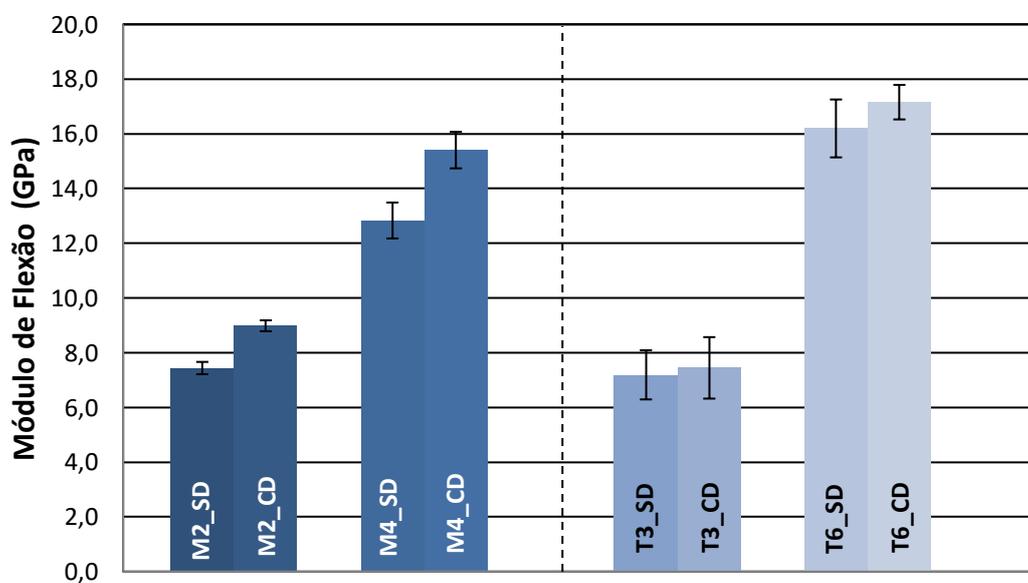


Figura 37: Valores médios do módulo de flexão dos compósitos produzidos com e sem desaerante.

No grupo de compósitos produzidos com reforço de tecido, o comportamento observado foi anômalo ao esperado, e os resultados indicaram queda na resistência para os 2 grupos de compósitos. Entretanto, os resultados de módulo em flexão (Figura 37) indicaram um aumento para quase todos os compósitos que utilizaram resina aditivada.

### 5.2.5. Dureza Barcol

Os resultados do ensaio de dureza Barcol (Tabela 6) indicam que os compósitos que utilizaram resina aditivada obtiveram leve melhora nesta propriedade. Este resultado já era esperado tendo em vista que durante a caracterização dos sistemas de resina epóxi com des aerante este comportamento já havia sido observado. A dureza também tendeu a aumentar com o teor de fibras.

**Tabela 6: Média de Dureza Barcol para os diferentes compósitos produzidos.**

M2		M4		T3		T6	
SD	CD	SD	CD	SD	CD	SD	CD
42,5 (± 3)	45,4 (± 3)	53,3 (± 3)	53,8 (± 2)	38,9 (± 3)	45,5 (± 3)	50,2 (± 3)	55,7 (± 3)

### 5.2.6. Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (*short beam*)

A presença de vazios em compósitos estruturais pode ter um efeito deletério significativo, diminuindo a resistência estática e a vida em fadiga. Essa influência é mais pronunciada na resistência ao cisalhamento interlaminar, onde as características da matriz exercem maior influência sobre a resposta do compósito [6].

A Figura 38 mostra os resultados de resistência *short beam*. Neste caso, todos os compósitos que utilizaram resina aditivada com desaerante obtiveram desempenho superior aos compósitos sem aditivação, confirmando a influência positiva da inclusão do aditivo no desempenho da resina.

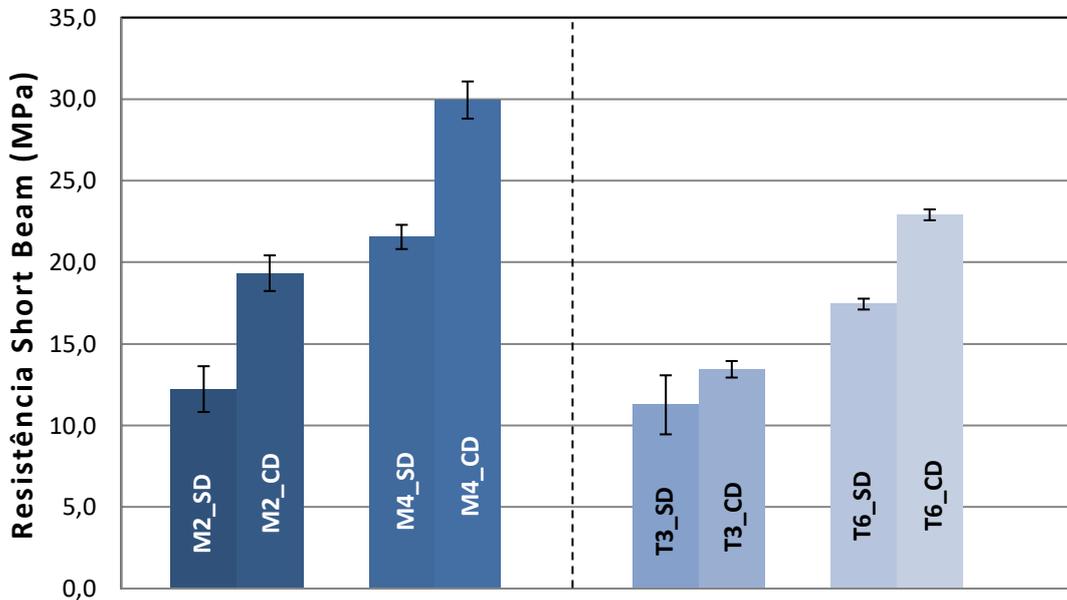


Figura 38: Resistência ao cisalhamento interlaminar (*short beam*) para os diferentes compósitos.

### 5.2.7. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Na análise de DMA, o módulo de armazenamento, o módulo de perda e o  $\tan \delta$  foram analisados para se observar a influência da inclusão de aditivo desaerante nas propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos. Para a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi adotado o módulo de perda ( $E''$ ), pois este apresenta um pico máximo em temperaturas um pouco menores do que o pico máximo de fricção interna ( $\tan \delta = E''/E'$ ). O máximo de dissipação de calor por unidade de deformação ocorre na temperatura em que  $E''$  é máximo. Esta temperatura, a 1 Hz de frequência, está mais próxima ao valor de temperatura de transição vítrea determinada por outros métodos, como pelo DSC. Desta maneira, utilizou-se o módulo de perda  $E''$  para se determinar a

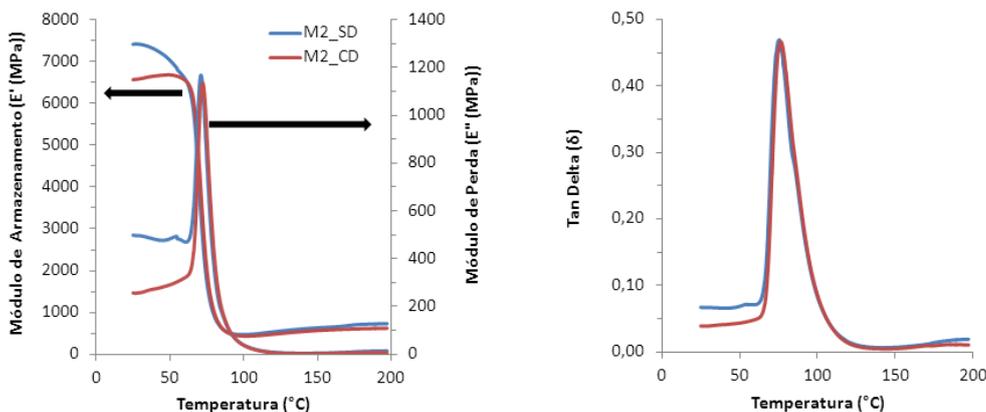
região de transição vítrea dos materiais poliméricos [41]. Como mostra a Tabela 7, os valores de  $T_g$  obtidos para os compósitos com e sem a inclusão de aditivos desaerante não apresentaram variações significativas.

**Tabela 7: Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), em °C, dos compósitos produzidos sem e com desaerante.**

M2		M4		T3		T6	
SD	CD	SD	CD	SD	CD	SD	CD
71,0	72,0	72,5	71,0	72,0	71,0	72,0	70,0

Nas Figuras 39 e 40 podem ser observadas as curvas de  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$ , respectivamente, obtidas para os compósitos produzidos com reforço de manta de fibra de vidro. Os compósitos M2 e M4 apresentaram maior módulo de armazenamento sem a utilização de desaerante. Em geral, vê-se que as curvas para cada grupo são muito similares, especialmente a partir da região de  $T_g$  do material, próximo a 70 °C.

A razão dos módulos de perda ( $E''$ ) e armazenamento ( $E'$ ) fornece o fator de perda mecânica ou  $\tan \delta$ , que mede a capacidade do material de converter energia mecânica em calor [41]. Nas curvas de  $\tan \delta$ , assim com nas curvas de  $E'$  e  $E''$ , foram observadas apenas pequenas variações entre os compósitos produzidos sem e com aditivação.



**Figura 39: Curvas de DMA para o grupo de compósitos M2.**

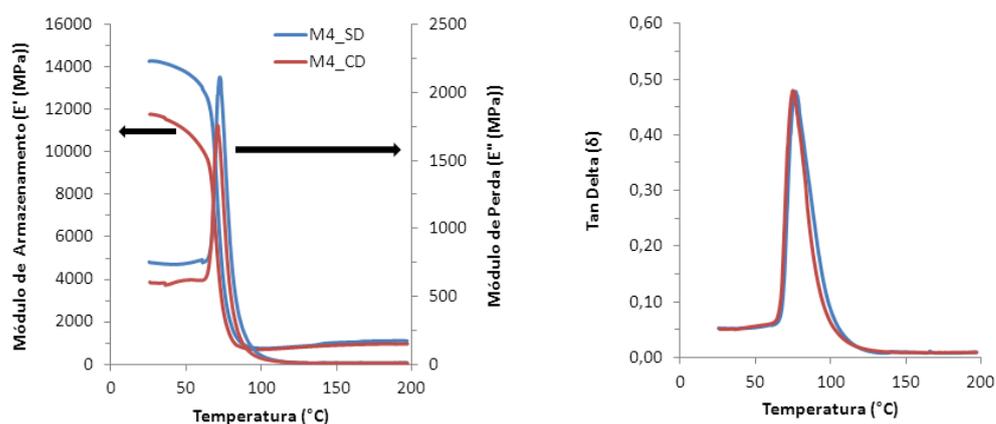


Figura 40: Curvas de DMA para o grupo de compósitos M4.

As Figuras 41 e 42 apresentam os resultados obtidos por DMA para o grupo de compósitos produzidos com reforço de tecido de vidro. Este grupo de compósitos com tecidos apresentou resposta semelhante aos compósitos reforçados com mantas de fibra de vidro. Com relação ao efeito do desaerante no E', não foi possível chegar a uma conclusão, pois as amostras geraram resultados diferentes. Para a T3, houve diminuição de E' com a adição de desaerante enquanto o contrário ocorreu para a T6. Não houve variação significativa. Aqui também, vê-se que as curvas para cada grupo são muito similares, especialmente a partir da região de  $T_g$  do material.

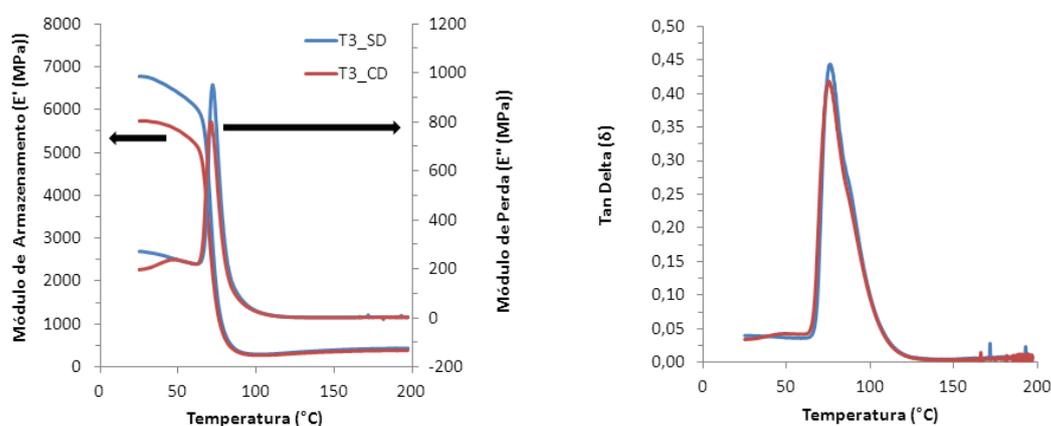


Figura 41: Curvas de DMA para o grupo de compósitos T3.

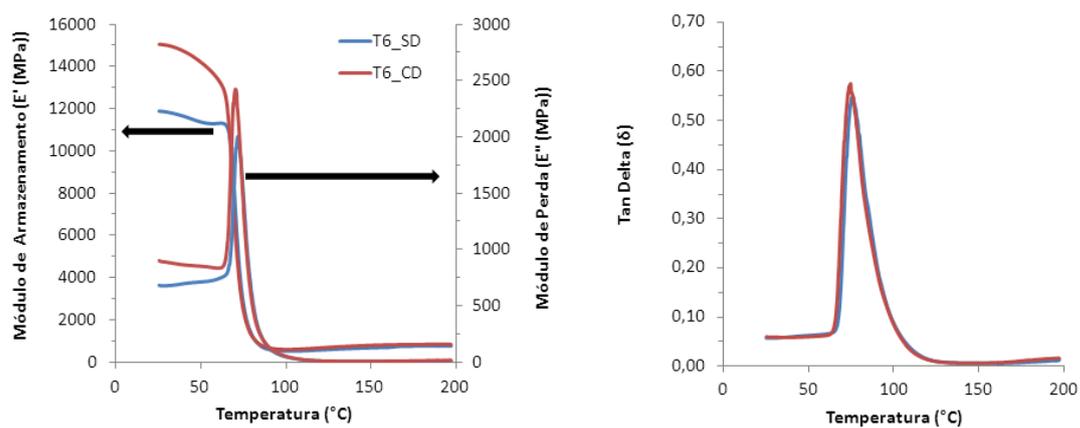


Figura 42: Curvas de DMA para o grupo de compósitos T6.

## 6. CONCLUSÕES

O processo RTM se mostrou eficaz na obtenção dos compósitos aditivados com o agente desaerante e a utilização deste aditivo não provocou alteração prejudicial à moldagem. Os resultados dos ensaios de tração e de flexão não mostraram grandes variações com a incorporação do aditivo desaerante, sendo mais relevante nestes casos a orientação e o teor de fibras, que são determinantes nas propriedades de resistência e rigidez. Por outro lado, no ensaio de resistência short beam, onde as características da matriz exercem maior influência sobre a resposta do compósito, pode-se constatar que a inclusão do aditivo influenciou de forma positiva nas propriedades do sistema. Os resultados de dureza superficial também mostraram um efeito positivo com o uso do desaerante. A Tg dos compósitos produzidos com resina aditivada com desaerante não mostrou alteração, ou seja, também não houve evidência que a inclusão do aditivo ou seu efeito no compósito tenham alterado a mobilidade das cadeias poliméricas da matriz epóxi ou o processo de reticulação. Os resultados globais da análise de DMA ratificaram que o efeito do uso do desaerante em compósitos pode ser mascarado quando se avaliam propriedades fortemente influenciadas pelas fibras. Em geral, os efeitos positivos poderiam ser melhor apreciados caso a avaliação das propriedades fosse feita diretamente no sistema epóxi, sem a presença de fibras.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Produzir compósitos através do processo RTM utilizando formulação Des B, mesmo  $V_f$ , porém variando a pressão de injeção para avaliar sua influência na presença dos vazios.
- Produzir compósitos através do processo RTM utilizando as formulações Des A, Des C e Des AC.
- Realizar estudo através de microscopia eletrônica de varredura nos compósitos para verificar influência dos aditivos desaerantes na interface fibra x matriz polimérica.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Callister, William D., Jr. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons, New York, 2006.
- [2] Afendi, Md, Banks, W. M., Kirkwood, D. Bubble free resin for infusion process. *Composites: Part A*, 36 (2005), 739-746.
- [3] Gourichon, B., Deléglise, M., Binetruy, C., Krawczak, P. Dynamic void content prediction during radial injection in liquid composite molding. *Composites: Part A*, 39 (2008), 46-55.
- [4] Guo, Z-S., Liu, L., Zhang, B-M., Du, S. Critical Void Content for Thermoset Composite Laminates. *Journal of Composite Materials*, 43 (2009), 1775-1790.
- [5] Wiedemann, G., Rothe, H. *Processing and Fabrication*. Elsevier Applied Science, London, 1986.
- [6] Costa, M. L., Almeida, S. F. M., Rezende, M.C. Resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos com resina epóxi e diferentes arranjos das fibras na presença de vazios. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 11 (2001), 182-189.
- [7] Pizzutto, C. E., Bertholdi, J., Amico, S. C., Pezzin, S. H., Coelho, L. A. F. Nanocompósitos Epóxi/Nanotubos de Carbono funcionalizados: uma rota sem uso de solventes. In 18° CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, 2008.
- [8] Chawla, K.K. *Composite Materials Science and Engineering*, Springer, New York, 1998.
- [9] Vasiliev, V. V., Morozov, E. V. *Mechanical and Analysis of Composite Materials*. Elsevier Science Ltd. Oxford, 2001.
- [10] Mano, E.B. *Polímeros como materiais de engenharia*. Edgard Blücher; São Paulo, 1991.
- [11] Ashby, M.F. *Engineering Materials 2: An Introduction to microstructures, Processing and Design*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.
- [12] Harper, C. A. *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*. McGraw-Hill, New York, 1996.
- [13] Leitão, E. S., Marinucci, G., de Carvalho, O., de Andrade, A H.P. Caracterização mecânica de compósitos poliméricos bobinados em diversas

orientações do reforço. In 17° CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.

[14] Kersting, D. F. Avaliação de resinas epóxi para fabricação de materiais compósitos pelo processo de pultrusão. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

[15] Fechamento do ano de 2010 e do 1° Trimestre de 2011. Associação Brasileira de Materiais Compósitos, Brasil, Abril de 2011.

[16] Odian, G. Principles of Polymerization. John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.

[17] Kroschwitz, J. I., Mark, H. F. Epoxy Resins in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. John Wiley & Sons, New York, 2004.

[18] Star, T. F. Pultrusion for Engineers. CRC Press, Cambridge, 2000.

[19] Murphy, J. The Reinforced Plastics Handbook. Elsevier Advanced Technology, Oxford, 1998.

[20] Wambua, P., Ivens, J., Verpoest, I. Natural Fibers: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? Composites Science and Technology, 63 (2003), 1259-1264.

[21] Ramos, J .A., Pagani, N., Riccardi, C.C., Borrajo, J., Goyanes, S. N., Mondragon, I. Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems. Polymer, 46 (2005), 3323-3328.

[22] Neto, F. L., Pardini, L. C. Compósitos estruturais: ciência e tecnologia. Edgard Blücher, São Paulo, 2006.

[23] Scholz, W. Coatings Additives – Small amount – large effect. Verlag Moderne Industrie, v. 288 Die Bibliothek der Technik, Germany, 2006.

[24] Costa, M. L., Rezende M. C., Almeida, S. F. M. Influence of Porosity on the Interlaminar Shear Strength of Carbon/Epoxy and Carbon/Bismaleimide Fabric Laminates. Composites Science and Technology, 61 (2001), 2101–2108.

[25] Savage, G. Carbon-Carbon Composites. Chapman & Hall, London, 1993.

[26] Jeong, H. Effects of Voids on the Mechanical Strength and Ultrasonic Attenuation of Laminated Composites Journal of Composite Materials, 31 (1997), 276-292.

[27] Almeida, S.F.M.; Neto, Z.S. N. Effect of void content on the strength of composite laminates. Composite Structures, 28 (1994), 139-148.

- [28] Judd, N.C.W., Wright, W.W. Voids and Their Effects on the Mechanical Properties of Composites – An appraisal. *Sampe Journal*, 14 (1978), 10-14.
- [29] Thomason, J.L. The Interface Region in Glass Fiber-Reinforced Epoxy Resin Composites: 1. Sample Preparation, Void Content and Interfacial Strength. *Composites*, 26 (1995), 467-475.
- [30] Mothe, C. G., Perlaza, L. C., Araujo, C. R. Thermal properties of commercial and castor oil polyurethane composites with curaua fiber. *Natural Polymers and Composites*, 4 (2002), 547-550.
- [31] Advani, S. G., Stadfeld, H. C., Sozer, E. M., Estrada, G., Simacek, P., Don, R. C., Hsiao, K. T., Lawrence, J. M. An approach to couple mold design and online control to manufacture complex composite parts by resin transfer molding. *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*, 33 (2002), 981-990.
- [32] Sozer, E. M., Kaynar, A., Danisman, M., Tuncol, G. Constraints on monitoring resin flow in the resin transfer molding (RTM) process by using thermocouple sensors. *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*. 38 (2007), 1363-1386.
- [33] Young, W.B. Compacting pressure and cure cycle for processing of thick composite laminates. *Composites Science & Technology*, 54 (1995), 299–306.
- [34] Hubert, P., Reza, V., Poursartip, A. A two-dimensional flow model for the process simulation of complex shape composite laminates. *International Journal for Numeric. Methods in Engineering*, 44 (1999), 1–26.
- [35] Varna, J., Joffe, R., Berglund, L. A. Effect of voids on failure mechanisms in RTM laminates. *Composites Science and Technology*. 53 (1995), 241-249.
- [36] Leclerc, J. S., Ruiz, E. Porosity reduction using optimized flow velocity in Resin Transfer Molding. *Composites Part A: applied science and manufacturing*. 39 (2008), 1859-1868.
- [37] Rudd, C.D.; Long, A.C.; Kendall, K.N.; Mangin, C. *Liquid Moulding Technologies - Resin Transfer Moulding, Structural Reaction Injection Moulding and Related Processing Techniques*. Woodhead, Cambridge, 1997.
- [38] Lee, G. W., Lee, N. J., Lee, K. J., Nam, J. D. Effects of surface modification on the Resin Transfer Moulding (RTM) of glass fibre/unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, 62 (2002), 9-16.

- [39] Kang, M. K., Lee, W. I., Hahn, H. T. Formation of microvoids during resin-transfer molding process. *Composites Science and Technology*, 60 (2000), 2427-2434.
- [40] Hobbiebrunken, T., Fiedler, B., Hojo, M., Tanaka, M. Experimental determination of the true epoxy resin strength using micro-scaled specimens. *Composites: Part A*, 38 (2007), 814–818.
- [41] Paiva, J. M. F., Mayer, S., Cândido, G. M., Rezende, M. C. Avaliação da Temperatura de Transição Vítreia de Compósitos Poliméricos Reparados de Uso Aeronáutico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16 (2006), 79-87.