

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOCINÉTICO, PROPRIEDADES
DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VITREA E VISCOSIDADE DE
SISTEMAS DE RESINAS EPOXI.**

Richard Rangel do Nascimento*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite (DQ/UFSCAR)

***Dow Brasil Sudeste SA.**

**São Carlos - SP
2010**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

N244ec

Nascimento, Richard Rangel do.

Estudo do comportamento reocinético, propriedades de temperatura de transição vitrea e viscosidade de sistemas de resinas epoxi / Richard Rangel do Nascimento. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

83 f.

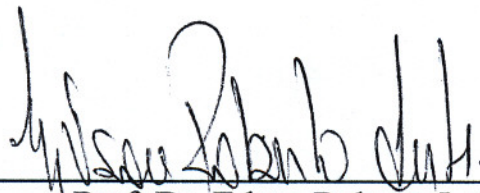
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Química. 2. Reatividade (Química). 3. Resina epoxi. 4. Correlação (Estatística). I. Título.

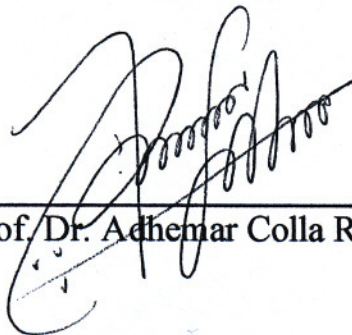
CDD: 540 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Profissional

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado profissional do candidato **Richard Rangel do Nascimento**, realizada em 20 de agosto de 2010:*



Prof. Dr. Edson Roberto Leite



Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho



Dr. Abel de Oliveira

Dedico esta Dissertação à minha amada esposa, Josileide, que sempre esteve ao meu lado, me dando força e alegria.

À minha mãe Luiza, que sempre fez todos os sacrifícios para que eu pudesse chegar aonde cheguei, além de me ter incentivado, mesmo de longe, a batalhar pelos meus objetivos.

E aos meus filhos Richard Junior e Lucas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças e iluminando meu caminho para que pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

A minha esposa Josileide, que me apóia e acredita na minha capacidade, meu agradecimento pelas horas em que ficou ao meu lado não me deixando desistir e me mostrando que sou capaz de chegar onde desejo, e pela compreensão de tantas horas ausente, sem dúvida foi quem me deu o maior incentivo para conseguir concluir esse trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Edson Roberto Leite, por sua orientação e dedicação. Muito obrigado pela oportunidade de trabalhar em seu grupo e por ter acreditado na minha capacidade: com certeza me proporcionou uma excelente formação profissional.

A todos os professores do Departamento de Química da UFSCAR, pela paciência, dedicação e ensinamentos disponibilizados nas aulas, cada um de forma especial contribuiu para a conclusão desse trabalho e conseqüentemente para minha formação profissional.

Ao Engenheiro Nelson Diniz, pela paciência, orientação ao longo do período da realização deste trabalho e pelo incentivo que apenas os verdadeiros mestres conseguem dar.

À Dow Química, em especial ao Engenheiro e Gerente de Produção Maurizio Machado, por proporcionarem as condições necessárias à realização deste trabalho.

Ao meu amigo José Roberto Tauil, pela inestimável colaboração e suporte para realização deste trabalho.

Ao meu amigo Clivio Modesto, pela sua contribuição na redação desta dissertação.

Ao Engenheiro Leonardo Souza, pela colaboração e suporte no uso da ferramenta estatística JUMP aplicada neste trabalho.

Aos meus amigos Osvaldo Queiros, Fabio Richeti e Lara Higa, pelo incentivo e motivação nesta etapa da minha vida.

A todos que contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

A_0 - Fator pré-exponencial

ASTM – American Society for Testing Materials

α - Grau de conversão

α_{gel} - Grau de conversão no ponto de gel

DGEBA - Diglicidiléter do bisfenol-A

Δa - Variação da área superficial

ΔH - Variação do calor da reação (entalpia)

ΔH_{ea} - Calor da reação por equivalente de anidrido

ΔH_{ee} - Calor da reação por equivalente de epóxido

ΔH_T - Calor total da reação

ΔT - Variação de temperatura

DMTA - Análise térmica dinâmica-mecânica

DSC - Calorimetria diferencial de varredura

DTG - derivada da curva termogravimétrica

ε - Constante dielétrica

E' - Módulo dinâmico de armazenamento ou elástico

E'' - Módulo dinâmico de perda ou de dissipação

E_a - Energia de ativação

E_a^1 - Energia de ativação do primeiro estágio

E_a^2 - Energia de ativação do segundo estágio

E_a^3 - Energia de ativação do terceiro estágio

EEW - Peso equivalente em epóxido

EPI - Epicloridina

δ - Ângulo de fase

Φ - Velocidade de aquecimento ou varredura

f_A - Funcionalidade média do reticulante,

f_E - Funcionalidade média da resina

G' - Módulo de Elasticidade, que representa a capacidade de um material para armazenar energia elástica

G'' – Modulus, que é a medida da capacidade de um material para dissipar a energia

G^* - Modulo Complexo, é uma medida da resistência total de um material à deformação.

GPC - *Cromatografia de permeação em gel*

H - *Calor de reação total*

H_0 - *Calor inicial*

H_T - *Calor a uma temperatura T determinada*

HPLC - *Cromatografia líquida de alta performance*

k - *Constante de velocidade*

$\ln A$ ou $\ln A_0$ - *Fator pré-exponencial ou fator de frequência*

m - *Massa*

MHR – *Resina Mono Hidrolisada*

m/m – *Proporção em massa*

η - *Viscosidade*

n - *Ordem de reação*

N_A - *número de moles de reticulante*

N_E - *número de moles de epóxi*

P_{Gel}^2 - *Ponto de gelificação*

PE - *Ponto de ebulição*

PF - *Ponto de fusão*

r - *Razão molar de grupos funcionais reativos*

R - *Constante universal dos gases (8,32 J.K .mol)⁻¹ -1*

ρ_{ret} - *Densidade de reticulação*

ρ_{amos} - *Densidade da amostra*

ρ_{liq} - *Densidade específica do líquido*

SS – *Soma dos Quadrados (Sum of Squares)*

T - *Temperatura*

T_{amb} - *Temperatura ambiente*

t - *Tempo*

TGA - *Análise termogravimétrica*

T_g - *Temperatura de transição vítrea*

T_{min} - *Temperatura onde a velocidade da reação tem o máximo valor*

T_{onset} - *Temperatura de início da reação*

T_{ref} - *Temperatura de referência*

VIP – *Processo de Infusão a Vácuo*

TABELAS

<i>Tabela 4.1 Propriedades do Sistema Epóxi dados obtidos na ficha técnica destes produtos Airstones, comercializados pela Dow⁴⁴.</i>	37
<i>Tabela 4.2, Tabela de Blenda e Mistura dados obtidos na ficha técnica destes produtos Airstones, comercializados pela Dow⁴⁴.</i>	38
<i>Tabela 4.3: Programação dos testes a serem realizados.</i>	38
<i>Tabela 5.1: Resultados de Análise das amostras da Resina Epóxi preparadas para realização do estudo.</i>	44
<i>Tabela 5.2: Resumo estatístico da viscosidade da resina base em relação aos teores de água e MHR.</i>	45
<i>Tabela 5.3 Resultados das análises de viscosidade e água da Resina Epoxi do Sistema formulada no laboratório.</i>	47
<i>Tabela 5.4 Resumo estatístico da da viscosidade da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR.</i>	48
<i>Tabela 5.5 Resultados de Tg através do DSC da Resina do Sistema em relação aos teores de água e MHR.</i>	51
<i>Tabela 5.6 Dados entalpia das amostras da resina do sistema com endurecedor Airstone 786H em relação aos teores de água e MHR.</i>	53
<i>Tabela 5.7 Resumo estatístico da Entalpia da resina Do Sistema em relação aos teores de água e MHR.</i>	54
<i>Tabela 5.8 Resultados de tempo de gel encontrados nas amostras 1 a 6 da resina do Sistema, os quais foram realizados no Rheometro Ares.</i>	57
<i>Tabela 5.9 Resumo estatístico da correlação da água e MHR x G'G" da resina Do Sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.</i>	61
<i>Tabela 5.10 Dados de Viscosidade no Rheometro Ares, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema, realizados na temperatura de 40C, e nos intervalos de Tempo inicial, 65, 90 e 300 minutos.</i>	63
<i>Tabela 5.11 Resumo estatístico do tempo versus a viscosidade no tempo de 65 minutos, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.</i>	66
<i>Tabela 5.12 Resumo estatístico da viscosidade no tempo de de 90 minutos amostras de 1 a 6 da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.</i>	68
<i>Tabela 5.13 Resumo estatístico da viscosidade a 300 minutos nas amostras de 1 a 6 da resina do sistema em relação aos teores de água e viscosidade da resina base.</i>	71

FIGURAS

Figura 1.1 Estrutura do Anel Epóxico	Figura 1.2: Mecanismo de Ruptura.....	2
Figura 1.3: Diagrama em blocos da cadeia de suprimento para produção de resinas epóxi ^{2,3} .		3
Figura 1.4: Reações de formação do DGEBA (Diglicidil-Eter de Bisfenol A)		4
Figura 1.5: Reação de formação do MHR.		5
Figura 1.6: Mecanismo de cura Epóxi - Amina (e seus adutos)		6
Figura 1.7: Mecanismo de cura Epóxi - Amina Terciária		6
Figura 1.8 - Mecanismo da reação de cura proposto por Shechter usando base de Lewis como iniciador ¹¹ .		9
Figura 1.9 - Mecanismo de cura usando base de Lewis como iniciador.		10
Figura 1.10 - Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi / amina primária. ¹³		11
Figura 1.11 - Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi / amina na presença de grupos hidroxila ¹¹ .		11
Figura 1.12 - Termograma genérico de uma análise por DSC.		14
Figura 1.13 - Principais processos de relaxação para resinas epóxi.		20
Figura 1.14 – Regiões do comportamento mecânico para um polímero amorfo.		21
Figura 1.15: Representação esquemática de um viscosímetro capilar.		22
Figura 1.16: Processo de infusão típico.		26
Figura 1.17: Ilustrativo Geral do Levarege Plots.		28
Figura 1.18: Gráfico ilustrativo de Levarege Plots ⁴² .		28
Figura 1.19: Comparação da Significância apresentada no Gráfico de Lavarege Plots.		29
Figura 1.20: Tabela ilustrativa da Tabela Summary of Fit.		30
Figura 1.21: Tabela ilustrativa Analysis of Variance.		31
Figura 1.22: Tabela ilustrativa Parameters Estimates.		32
Figura 4.1 Formula Estrutural da resina DGEBA.		37
Figura 4.2 Frasco de alumínio, Estufa, Mesa agitadora		39
Figura 4.3 Banho térmico, cronômetro e viscosímetro.		40
Figura 4.4: Descrição do cálculo do EEW do DGEBA.		40
Figura 4.5: Equação da reação do HBr (gerado da reação do HClO ₄ + C ₈ H ₂₀ BrN) com o anel epóxi do		40
Figura 4.6: Titulador Automático 716 DMS Titrino, calibrado		41
Figura 4.7: Fórmula estrutural do Alfa Glicol - DGEBA Mono Hidrolisado.		42
Figura 4.8: Cromatografo Líquido de Alta Pressão de Fase Reversa		42
Figura 4.9: DSC Q1000 da T.A. Instruments.		43
Figura 5.1: Gráfico de predição estatística da viscosidade da resina base em relação aos teores de água e MHR.		45
Figura 5.2: Gráfico do Modelo estatístico da viscosidade da resina base em relação aos teores de água e MHR.		46
Figura 5.3: Gráfico de predição estatística da viscosidade da resina Epoxi do Sistema em relação aos teores de água e MHR.		48
Figura 5.4: Gráfico do modelo estatística da viscosidade da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR.		49
Figura 5.5: Termograma das amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6 da Resina do Sistema em relação aos teores de água e MHR.		52
Figura 5.6: Gráfico de predição estatística da Entalpia da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR.		54

Figura 5.7: Gráfico do modelo estatística da Entalpia da resina do Sistema em relação aos teores de água e MHR.....	55
Figura 5.8: Gráfico da temperatura em relação ao tempo das amostras 1 a 6 resina do sistema, os quais foram realizados no Rheometro Ares.	56
Figura 5.9 : Gráficos obtidos com o auxílio do Rheometro Ares em Isotherma de 40° C plotando as variáveis $Eta^* G'G''$ em função do tempo, para às amostras de 1 a 6 do sistema Airstone. O ponto de Gel é definido pelo cruzamento entre as linhas G' e G'' , e a viscosidade Eta^* é expressa em Pas-s.	58
Figura 5.10: Compilação das curvas G' e G'' referente às amostras de 1 a 6 da resina do sistema, os quais foram realizados no Rheometro Ares.....	59
Figura 5.11: Gráfico de predição estatística do tempo de Gel $G'G''$ da resina do Sistema em relação aos teores de água e viscosidade da resina base.	60
Figura 5.12: Gráfico do Modelo estatística do tempo de Gel $G'G''$ da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.	61
Figura 5.13: Gráfico de Viscosidade da resina do sistema versus o tempo no intervalo de tempo de 0 a 400 minutos.	63
Figura 5.14: Gráfico de viscosidade de 65 minutos, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema, plotados no intervalo de tempo total de 0 a 400 minutos.	64
Figura 5.15: Gráfico de viscosidade no tempo de 65 minutos, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema, plotados no intervalo de tempo total de 0 a 90 minutos.	65
Figura 5.16: Gráfico de predição estatística do tempo versus a viscosidade no tempo de 65 minutos, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.....	66
Figura 5.17: Gráfico do Modelo estatístico do tempo versus a viscosidade no tempo de 65 minutos, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.....	67
Figura 5.18: Gráfico de predição estatística da viscosidade no tempo de de 90 minutos amostras de 1 a 6 da resina Do Sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.....	68
Figura 5.19: Gráfico do Modelo estatístico de tempo versus viscosidade há 90 minutos na resina do sistema em relação aos teores de água e viscosidade da resina base.....	69
Figura 5.20: Gráfico de viscosidade no tempo de 290 a 320 minutos, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.	70
Figura 5.21: Gráfico de predição estatística da viscosidade a 300 minutos nas amostras de 1 a 6 da resina Do Sistema em relação aos teores de água e viscosidade da resina base.	71
Figura 5.22: Gráfico do Modelo estatístico de tempo versus viscosidade a 90 minutos na resina do sistema em relação aos teores de água e viscosidade da resina base.	72

Resumo

ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOCINÉTICO, PROPRIEDADES DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VITREA E VISCOSIDADE DE SISTEMAS DE RESINAS EPOXI. Neste trabalho, foi desenvolvido um estudo do impacto de duas variáveis (Água e Resina Monohidrolisada) da matéria prima resina Epóxi no comportamento da reatividade e viscosidade de um “Sistema Epóxi” (Componentes A – Resina Modificada + Componente B – Agente de Cura), utilizado na fabricação de pás em Plástico Reforçado (FRP) para geradores de energia eólica. Mais de 90% dos fabricantes Globais de pás utilizam-se do processo de infusão, o qual exige que a velocidade da evolução da viscosidade em função da reatividade do sistema epóxi atenda às condições e limitações específicas do processo de infusão em suas plantas.

Sabendo-se que as duas variáveis impactam diretamente na propriedade de viscosidade avaliamos isoladamente a correlação das mesmas na própria resina epóxi e no Componente “A” do sistema Epóxi.

O objetivo deste projeto foi à obtenção da capacidade de prever e estabelecer os melhores parâmetros para que estas variáveis não causem nenhum distúrbio reocinético quando da utilização do Sistema Epóxi.

Abstract

STUDY OF RHEOCINETIC BEHAVIOR, GLASS TRANSITION TEMPERATURE PROPERTIES AND VISCOSITY OF EPOXY RESIN SYSTEM. In this work, we have developed a study of the impact of two variables (Water and Monohydroxylated Epoxy Resin) to Epoxy resin raw material in the behavior of the reactivity and viscosity of a "Epoxy System" (Parts A - Resin Modified + Component B - Curing Agent) used in the manufacturing of blades Reinforced Plastic (FRP) for wind power generators. Over 90% of Global manufacturers of blades utilize the infusion process, which requires the speed of evolution of viscosity depending on the reactivity of the epoxy system meets specific conditions and limitations of the infusion process in their plants. Knowing that those two variables have a direct impact on the property of viscosity, we have evaluated separately the correlation of the variables with the epoxy resin and the component "A" of epoxy system. The objective of this project was to obtain the ability to predict and then set the best parameters for those variables that did not cause any disturbance rheokinetic when using Epoxy System.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	VI
TABELAS	VIII
FIGURAS	IX
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Resinas Epóxi	1
1.2 Cadeia de suprimento para produção de resinas epóxi	3
1.3 Reação na produção da resina epóxi líquida	4
1.4 Formação de grupos α -glicol – MHR (Resina Mono hidrolisada).....	5
1.5 Agentes de Cura para Resinas Epóxi	5
1.6 Reticulação ou Cura ⁴	7
1.7 Mecanismo de Cura	9
1.8 Agentes de Modificação de Resinas Epóxi ^{16, 17, 18}	11
1.9 Técnicas de Caracterização das Resina Epóxi.....	13
1.9.1 Análise Térmica	13
1.9.2 Análise Calorimétrica Diferencial da Varredura (DSC)	14
1.9.3 Estudo Cinético da Reação de Cura	15
1.9.4 Método de Barrett ^{4, 29}	17
1.9.5 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) ³³	18
1.9.6 Módulo de Elasticidade (G'), Modulus (G'') e Modulo Complexo (G^*)..	19
1.9.7 Temperatura de Transição Vítreia (T_g).....	19
1.9.8 Viscosidade Capilar ³⁷	21
1.10 Aplicação Industrial do Epóxi	23
1.11 Geradores Eólicos ³⁸	24
1.12 O Processo e Equipamentos de infusão a vácuo VIP.....	25
1.13 Estatística - Visão Geral.....	27
2 OBJETIVO	33
3 DESCRIÇÕES DO PROJETO	35
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36

4.1	<i>PARTE EXPERIMENTAL</i>	36
4.1.1	<i>Materiais</i>	36
4.1.2	<i>Preparação das formulações</i>	38
4.1.3	<i>Descrição dos Experimentos Propostos</i>	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1	<i>Análise da Correlação Existente entre a Viscosidade da Resina Epóxi Líquida em Relação à Variação dos Teores de Água e MHR</i>	44
5.2	<i>Análise da Correlação existente entre a Viscosidade da Resina Epoxi do Sistema em relação à variação dos Teores de Água e MHR</i>	46
5.3	<i>Estudo Calorimétrico da Reação de Cura</i>	50
5.3.1	<i>Estudo da Temperatura de Transição Vitrea</i>	50
5.3.2	<i>Estudo da variação da Entalpia</i>	51
5.4	<i>Estudo do Comportamento Dinâmico Mecânico</i>	56
5.4.1	<i>Estudo do Comportamento Dinâmico Mecânico – Tempo de Gel</i>	57
5.4.2	<i>Estudo do Comportamento Dinâmico Mecânico – Viscosidade</i>	62
5.5	<i>Discussão Geral</i>	73
6	CONCLUSÕES	74
7	REFERÊNCIAS	75
	APÊNDICE 1	80
	APÊNDICE 2	82
	APÊNDICE 3	83

1 INTRODUÇÃO

A capacidade de gerar energia elétrica a partir de recursos renováveis tornou-se um objetivo global. A Energia eólica é uma das opções que está crescendo significativamente desde a década passada, devido às melhorias realizadas na eficiência da turbina eólica.

Às pás das turbinas de geradores eólicos são geralmente produzidas de uma estrutura baseada nos materiais madeira balsa e fibra de vidro impregnada com sistema de resina epóxi. Tal compósito é moldado através do processo de infusão a vácuo (VIP). O qual exige que a velocidade da evolução da viscosidade em função da reatividade do sistema epóxi atenda às condições e limitações específicas do processo de infusão em suas plantas.

Neste trabalho, foi desenvolvido um estudo do impacto de duas variáveis (Água e Resina Monohidrolisada) da matéria prima resina Epóxi no comportamento da reatividade e viscosidade de um “Sistema Epóxi” (Componentes A – Resina Modificada + Componente B – Agente de Cura), utilizado na fabricação de pás em Plástico Reforçado (FRP) para geradores de energia eólica.

Sabendo-se que as duas variáveis impactam diretamente na propriedade de viscosidade avaliamos isoladamente a correlação das mesmas na própria resina epóxi e no Componente “A” do sistema Epóxi.

O objetivo deste projeto foi à obtenção da capacidade de prever e estabelecer os melhores parâmetros para que estas variáveis não causem nenhum distúrbio reocinético quando da utilização do Sistema Epóxi.

1.1 Resinas Epóxi

Resina epóxi ou poliepóxido é um polímero capaz de reagir com uma infinidade de funções químicas, geralmente por reações de adição, resultando em um material termorrígido através das infinitas ligações cruzadas que ocorrem durante o processo de cura (polimerização). Os produtos contendo funções químicas que reagem com os grupos epóxi da resina são denominados agentes de cura ou endurecedores. Catalisadores podem ser utilizados para acelerar a reação da resina epóxi com o agente de cura ou obviamente promover tais reações em condições de temperaturas mais baixas. As resinas epóxi mais comuns são produzidas a partir de uma reação

entre epicloridrina e bisfenol-A. As primeiras tentativas de se preparar resinas comerciais de epicloridrina foram feitas em 1927 nos Estados Unidos. Sendo que a primeira síntese do bisfenol-A a base de resina epóxi foi partilhada pelo Dr. Pierre Castan da Suíça e o Dr. S.O. Greenlee dos Estados Unidos em 1936. Na qual o trabalho do Dr. Castan foi licenciado pela Ciba, Ltda. da Suíça, que passou a se tornar um dos três maiores produtores mundiais de resina epóxi. Houve a cisão das empresas Ciba epóxi e mais tarde foi vendida no final dos anos 1990, e está agora pertencendo á unidade de materiais avançados empresa Huntsman Corporation dos Estados Unidos. O trabalho do Dr. Greenlee foi para a empresa Devoe-Reynolds dos Estados Unidos, que era ativa nos primórdios da indústria de resina epóxi e foi vendida para a Shell Química (agora Hexion, anteriormente Resolução Polímeros e outros) ¹.

Um epóxido é um éter cíclico, sendo um anel com apenas três átomos, conforme apresentado na Figura 1.1. Esse anel é de aproximadamente um triângulo equilátero, ou seja, o seu vínculo cria ângulos de cerca de 60 °, o que o torna extremamente tenso. O anel epóxido torna-o mais reativo do que outros éteres, especialmente no sentido dos nucleófilos, como está apresentado na Figura 1.2. Simples epóxidos são nomeados a partir do composto óxido de etileno ou oxirano, como no cloro metil oxirano. Com um grupo funcional o epóxi obtém o prefixo Epóxido.

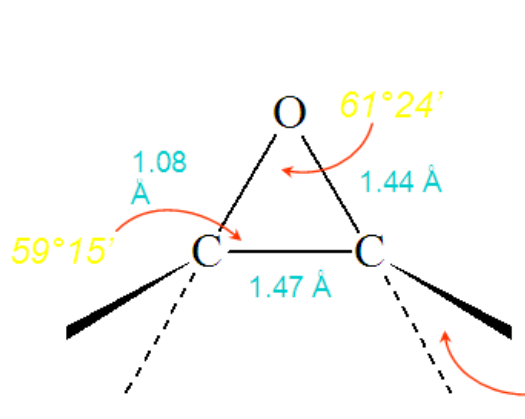


Figura 1.1 Estrutura do Anel Epóxido

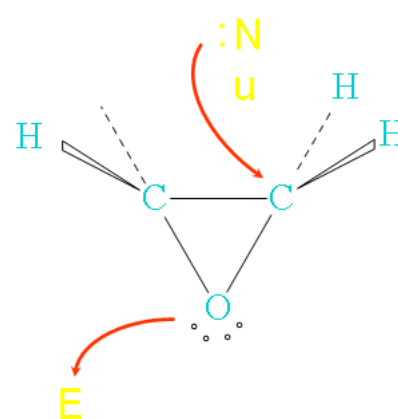


Figura 1.2: Mecanismo de Ruptura

De uma maneira geral o termo epóxi está associado a uma estrutura química na qual um átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de carbono que de alguma maneira estão ligados entre si.

1.2 Cadeia de suprimento para produção de resinas epóxi

A cadeia de suprimento para produção de resinas epóxi (Figura 1.3), nas quais as mais comuns são produzidas a partir de uma reação entre epicloridrina e bisfenol-A, conforme podemos ver pela Figura 1.4. Esta cadeia é inicialmente alimentada pelo Cloro, Propileno e Benzeno, na qual o Bisfenol A é preparado pela condensação da acetona (por este motivo o sufixo A no nome do Bisfenol-A) com dois equivalentes de Fenol, que é tipicamente usado em excesso para assegurar toda condensação. Os quais são provenientes do processo do cumeno (Isopropil Benzeno), o qual converte duas matérias-primas relativamente baratas, benzeno e propeno, em dois outros mais valiosos, fenol e acetona.

A EPI (Epicloridrina) é por sua vez proveniente do cloreto de Alila, que é preparado da reação do cloro com o propileno.

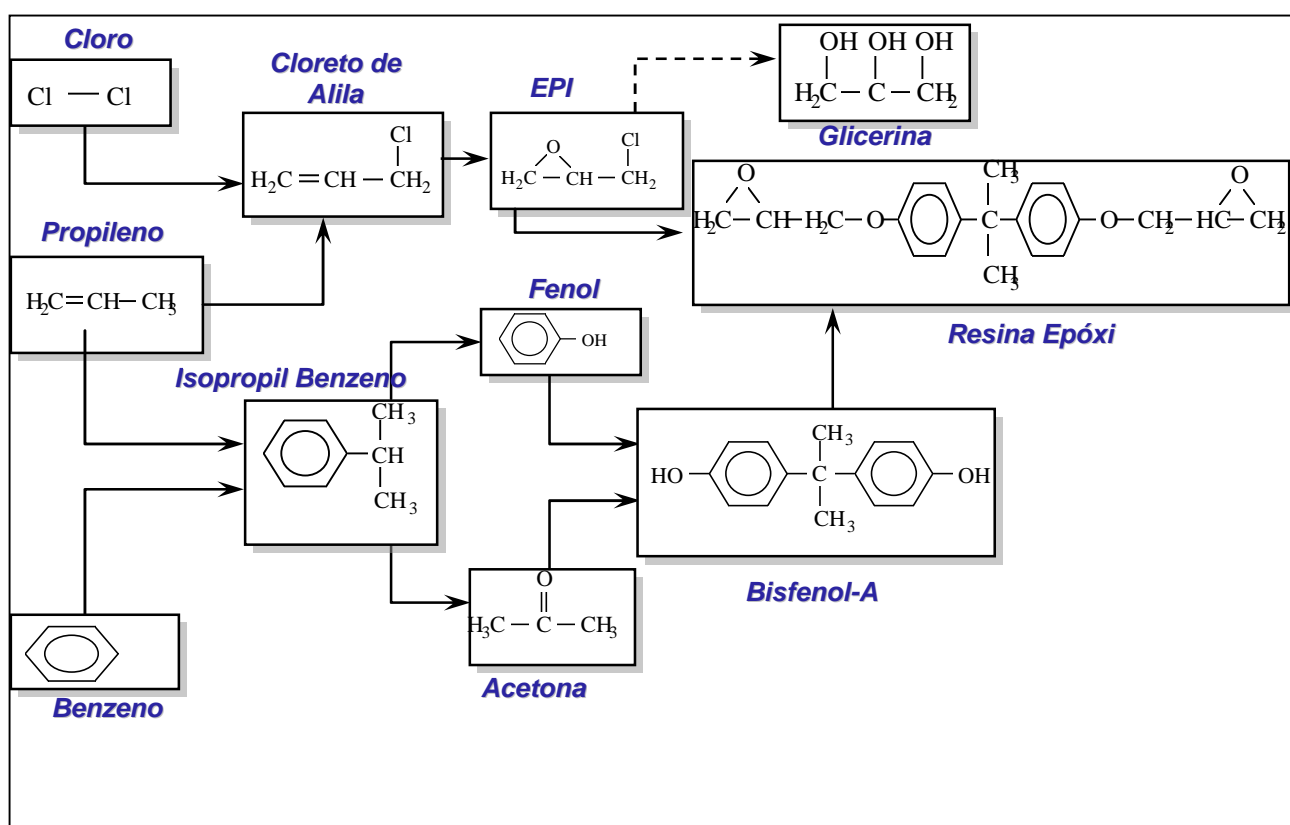


Figura 1.3: Diagrama em blocos da cadeia de suprimento para produção de resinas epóxi^{2, 3}.

1.3 Reação na produção da resina epóxi líquida

O primeiro passo na fabricação de qualquer resina epóxi tipo Bisfenol-A é a síntese do Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA) que está descrita na Figura 1.4. Este produto não é obtido puro. Ele contém certa concentração de outros produtos que são importantes na definição das características físico químicas do mesmo e dos produtos fabricados a partir deste.

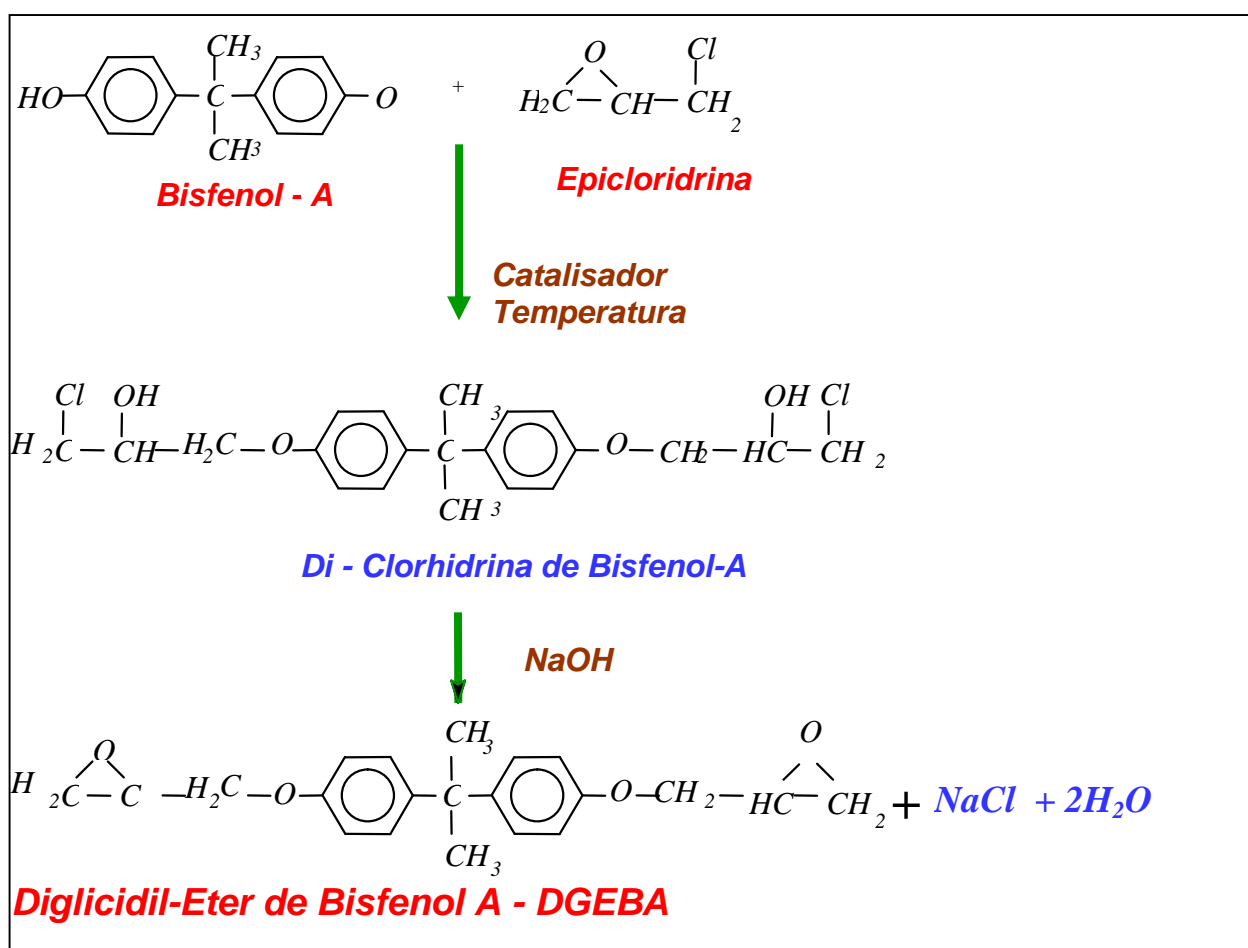


Figura 1.4: Reações de formação do DGEBA (Diglicidil-Eter de Bisfenol A)

1.4 Formação de grupos α -glicol – MHR (Resina Mono hidrolisada)

A Resina Mono hidrolisada é formada na reação de hidrólise da resina DGEBA conforme descrito na Figura 1.5, na qual as hidroxilas adicionadas são também conhecidas como grupo α -glicol.

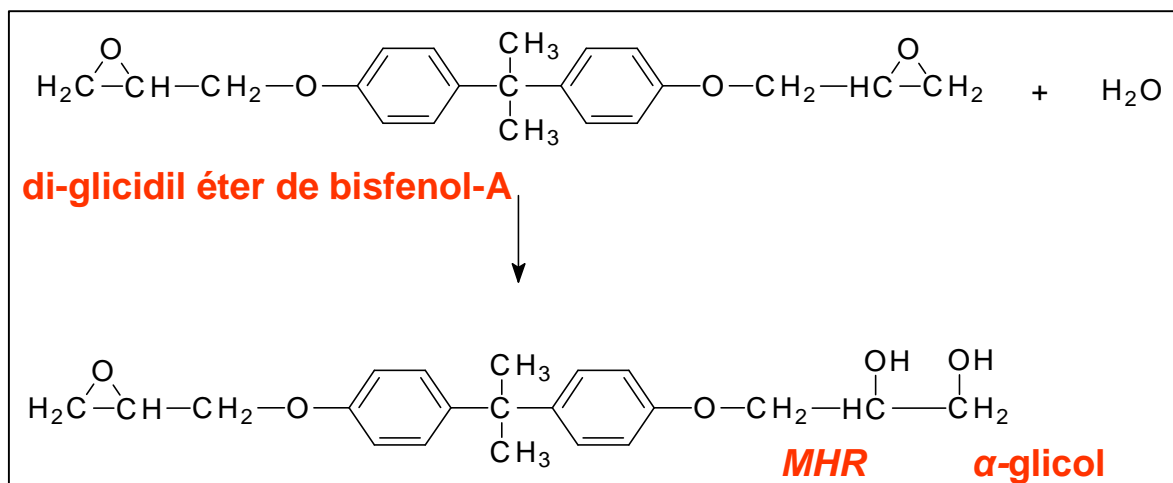


Figura 1.5: Reação de formação do MHR.

1.5 Agentes de Cura para Resinas Epóxi

A Resina Epóxi possui dois ou mais grupos epóxi, capazes de reagirem com outras funções químicas (Endurecedores) formando um material termo fixo com excelente balanço de propriedades de Adesão, Resistência Química, Mecânica e Térmica.

As resinas epóxi mais conhecidas e de maior importância comercial são as resinas tipo Bisfenol-A / Epicloridrina.

Um dos endurecedores aplicados na resina epóxi são os endurecedores amínicos e seus adutos como descrito nas reações de cura nas Figura 1.6 e 1.7.

Sendo que os adutos de aminas são o produtos da reação não estequiométrica de resina epóxi com aminas.

Adutos de amina alifática ou aromática são geralmente utilizados quando necessária cura a baixa temperatura, e Aminas terciárias em geral são utilizadas como acelerador. Entretanto, em condições apropriadas de tempo e temperatura, podem provocar a auto reticulação da resina epóxi.

Mecanismo de cura Epóxi - Amina (e seus adutos)

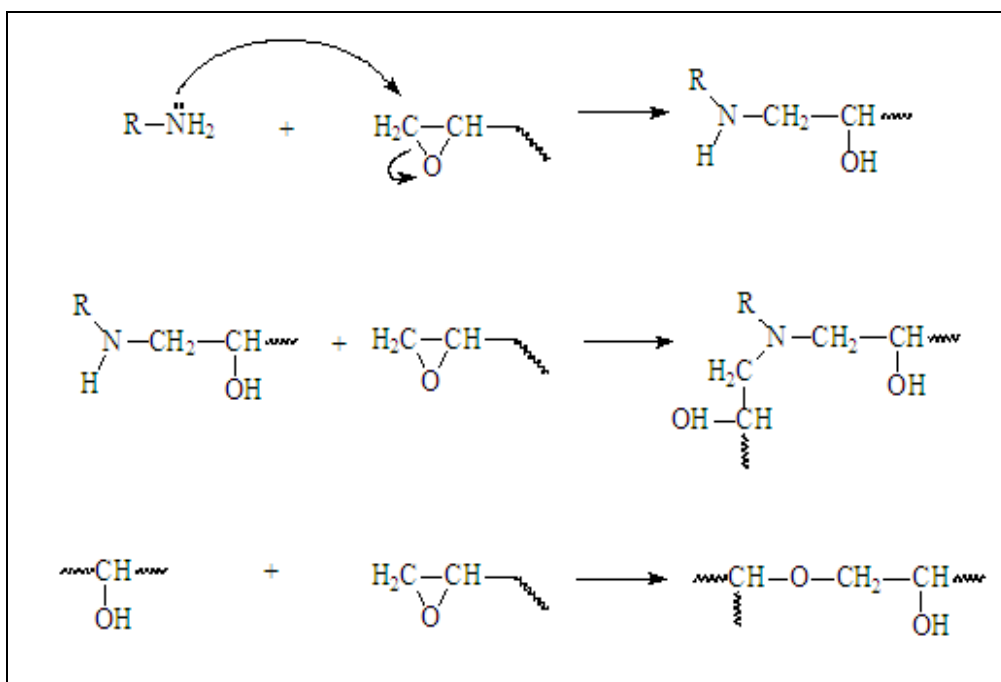


Figura 1.6: Mecanismo de cura Epóxi - Amina (e seus adutos)

Mecanismo de cura Epóxi - Amina Terciária

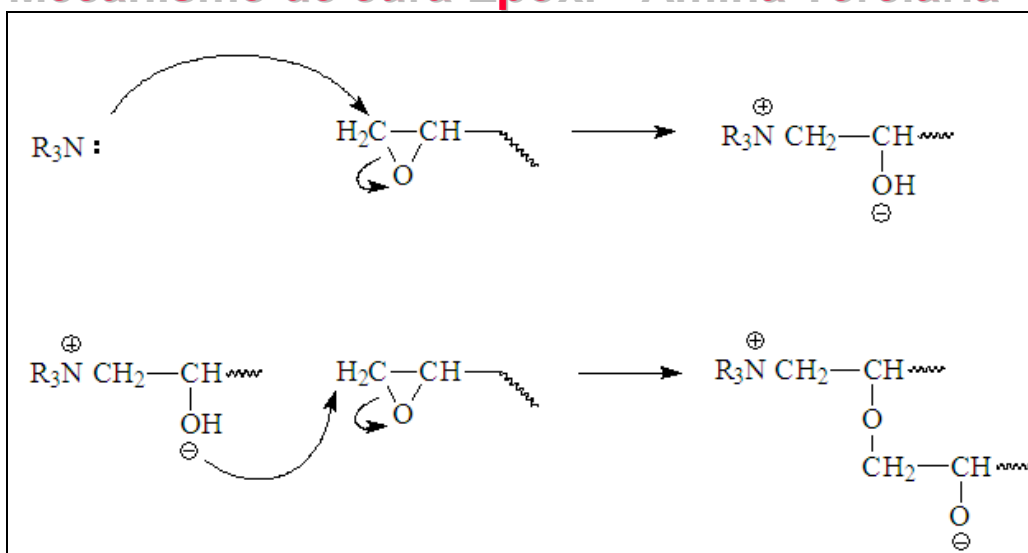


Figura 1.7: Mecanismo de cura Epóxi - Amina Terciária

1.6 Reticulação ou Cura ⁴

A cura ou reticulação é o processo de formação de uma rede tridimensional insolúvel e infusível, quando a resina é combinada com agentes reticulantes (ou agentes de cura), a fim de adquirir as características e propriedades finais inerentes especificamente à resina e agente de cura utilizada.

Uma vez estabelecido o tipo de aplicação desejada, as condições de realização do processo de cura e os agentes de cura utilizados deverão ser adequadamente selecionados ⁵.

Estes devem ser polifuncionais possibilitando deste modo a formação do retículo.

A funcionalidade das resinas epóxi é constituída por grupos epóxi e hidroxilas, fato que poderá fazer com que a mesma se altere dependendo do tipo de agente de cura utilizado ⁶. Por exemplo, na reação com agentes de cura que apresentem hidrogênio ativos como é o caso das aminas primárias, o grupo epóxido apresenta monofuncionalidade, enquanto que na reação com anidridos cíclicos, o grupo epóxido apresenta bi funcionalidade.

Logo, faz-se necessário que sejam usadas quantidades estequiométricas para que após a reação de cura não sobrem grupos epóxi reativos, pois neste caso existe maior probabilidade de que ocorram reações secundárias indesejáveis.

A cura de um polímero termofixo envolve duas etapas:

1º) Formação de um gel elástico (gelificação) – no início as moléculas reagem de forma linear e cadeias ramificadas. Isto resulta no aumento do peso molecular e conseqüentemente da viscosidade. Conforme o processo de reação de cura ocorre, muitas cadeias são interligadas, a qual resulta em um aumento nítido da viscosidade e peso molecular, que com o decorrer do tempo uma cadeia crosslinkada é formada, e então o material passa de um estado líquido viscoso para um gel elástico insolúvel. Este ponto é definido como ponto de gel e é caracterizado pela formação de cadeias crosslinkada de peso molecular infinito. Nesta etapa coexistem frações solúveis e insolúveis no material, mas a gelificação não inibi a reação e conforme a reação prossegue as frações solúveis reduzem.

2º) Formação de um sólido vítreo (vitrificação) - corresponde à etapa subsequente à gelificação. A vitrificação ocorre em consequência das reações intramoleculares da rede, tornando-a mais densa através da reticulação e formando deste modo um sólido vítreo.

Em sistemas de cura epóxi a temperatura de transição vítrea aumenta devido à redução das mobilidades segmental e ao aumento das pontes de hidrogênio que resultam da formação dos grupos hidroxilas.

Na temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea, o material é dito como vitrificado e se comporta como um sólido quebradiço. A vitrificação pode tomar o lugar antes ou após a gelificação, dependendo da temperatura de processo, do grau de cura e de temperatura de transição vítrea.

Tanto a gelificação como a vitrificação são etapas que exercem papel muito importante nas propriedades viscoelásticas apresentadas pelos materiais. O ponto de gelificação (P^2_{Gel}) expressa o valor da conversão a partir do qual o sistema apresenta as propriedades de gel elástico e pode ser calculado pela equação 1, obtida através da teoria descrita por Flory, ⁷.

$$P^2_{Gel} = \frac{1}{r'(f_A - 1)(f_E - 1)} \quad (1)$$

onde, f_A é a funcionalidade média do reticulante, f_E é a funcionalidade média da resina, r é a razão molar de grupos funcionais reativos, definida na equação 2,

$$r' = \frac{m_A}{m_E} = \frac{f_A N_A}{f_E N_E} \quad (2)$$

onde, N corresponde ao número de moles de reticulante e N_A corresponde ao número de moles de epóxi.

A literatura relata casos onde o valor teórico calculado do ponto de gelificação é menor do que o valor determinado experimentalmente, em virtude de que a teoria não considera a possibilidade de que possam ocorrer reações intramoleculares o que aumenta a ⁷ conversão do sistema e conseqüentemente a determinação do ponto de gelificação.

1.7 Mecanismo de Cura

O mecanismo da cura de resinas tem sido amplamente estudado ^{8, 9}, pois é importante saber o modo como a reação ocorre quando se deseja estabelecer relações entre as propriedades e a estrutura do sistema reticulado ou, também, quando se estuda a cinética da reação de cura.

As reações de cura são descritas através dos seguintes mecanismos:

a) Mecanismos onde a cura ocorre através da homopolimerização do epóxido. Em geral são usados como iniciadores ácidos de Lewis, como trihaletos de boro e pentóxido de fósforo ou bases de Lewis como aminas terciárias ¹⁰.

Na Figura 1.8 é mostrado o mecanismo inicialmente aceito usando como iniciador uma amina terciária. Na primeira etapa da reação ocorreria o ataque da amina terciária ao carbono menos impedido do anel epóxido formando um zwitterion. Na segunda etapa o zwitterion reagiria com o grupo hidroxila presente na resina formando o ânion alcóxido. A seguir, na terceira etapa o alcóxido atacaria o anel epóxido formando um novo ânion e na quarta etapa a propagação da cadeia seguiria através do ânion.

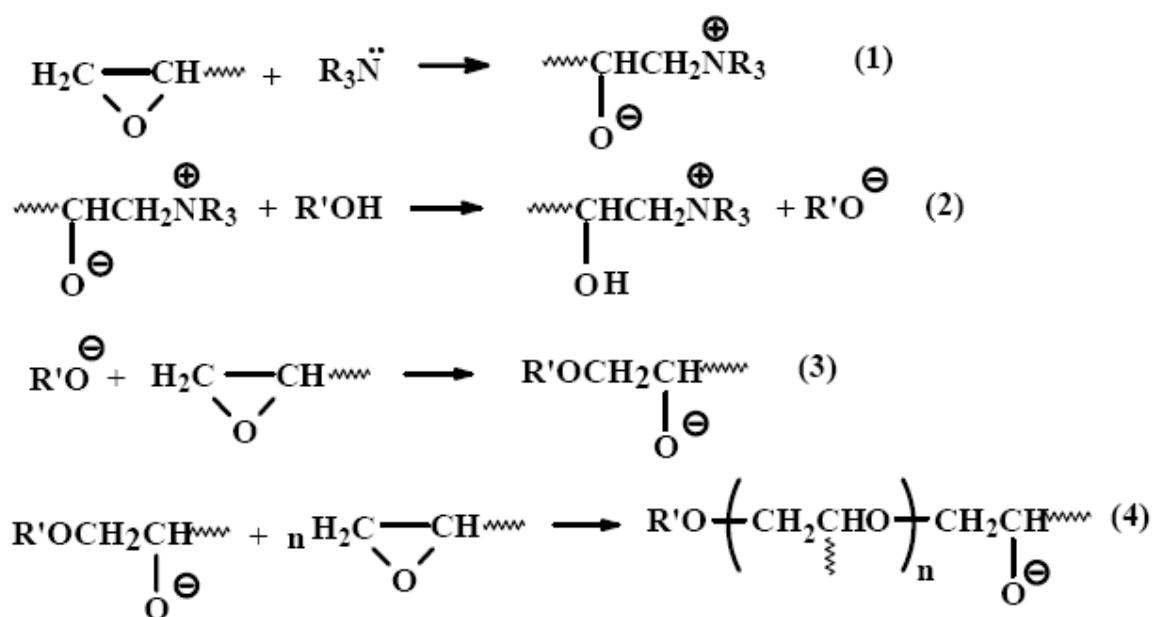


Figura 1.8 - Mecanismo da reação de cura proposto por Shechter usando base de Lewis como iniciador ¹¹.

No entanto, estudos posteriores ¹² demonstraram que o zwitterion formado na primeira etapa reage efetivamente com o epóxido na segunda etapa, a partir daí a polimerização segue através do ataque do íon alcóxido do grupo epóxido, conforme é mostrado na Figura 1.9.

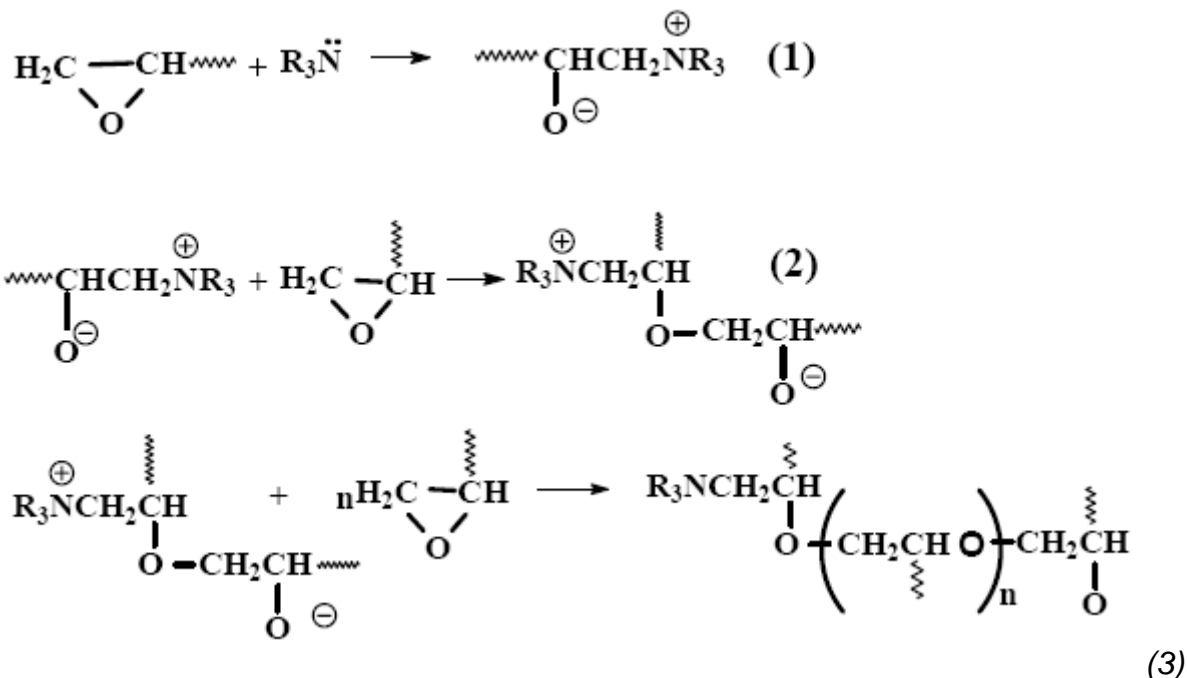
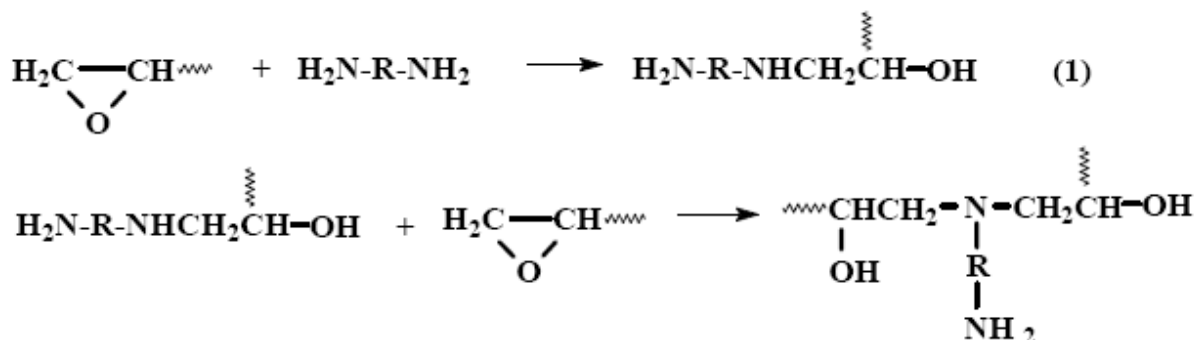


Figura 1.9 - Mecanismo de cura usando base de Lewis como iniciador.

b) Mecanismo onde os agentes de cura são co-reativos - os reagentes atuam como co-monômeros, em geral são usadas as imidazolas, aminas primárias ou secundárias ^{12,13} bifuncionais com cadeias alifáticas, como por exemplo, a etilenodiamina, e com cadeias condensadas, como a dietilenotriamina ^{12,14}.

O mecanismo da reação de cura do sistema epóxi-amina é apresentado na Figura 1.10.

Na primeira etapa ocorre a abertura do anel epóxido através do ataque da amina primária com formação de um grupo hidróxido e uma amina secundária. Na segunda etapa, a amina secundária reage com outro grupo epóxido resultando em uma amina terciária e dois grupos hidróxidos. A terceira etapa corresponderia à reação competitiva entre os grupos hidróxido e os epóxidos. Shechter ¹⁴ ao estudar este sistema em condições estequiométricas e com excesso de amina, não detectou reação competitiva entre o hidróxido e o epóxido. No entanto, Shim e colaboradores ¹⁵ estabeleceram que o excesso de grupos epóxi em relação à amina favoreceria a reação competitiva.



Reação competitiva entre os grupos hidroxila e o epóxido

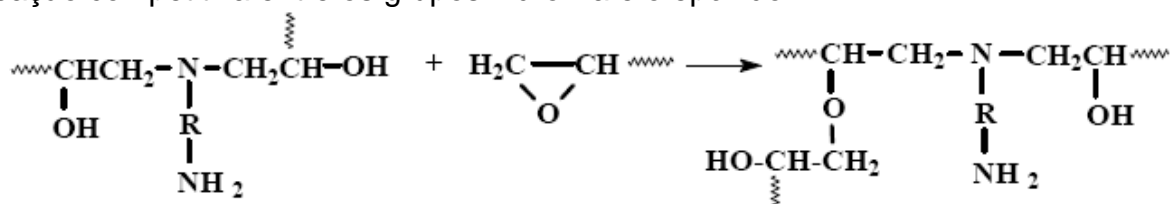


Figura 1.10 - Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi / amina primária. ¹³

Na continuação de seus trabalhos, Shechter ¹¹ estudou o efeito de grupos hidroxila na aceleração do sistema epóxi-amina. O mecanismo do sistema sugere que grupos hidroxila presentes na reação facilitariam a abertura do anel epóxido através da maior estabilidade causada pela solvatação dos íons, levando à formação de um estado de transição intermediário (Figura 1.11).

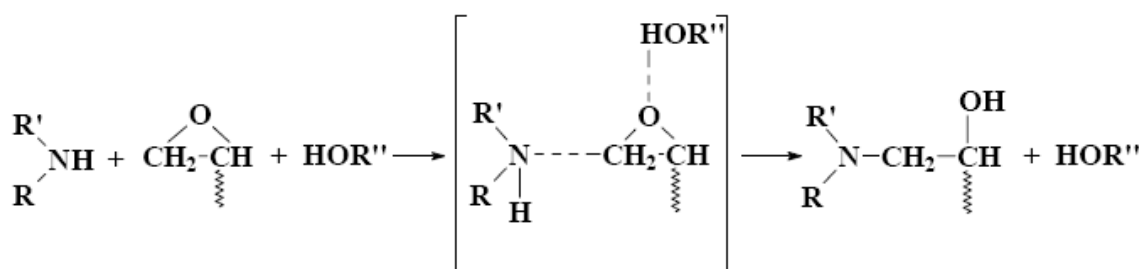


Figura 1.11 - Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi / amina na presença de grupos hidroxila ¹¹.

1.8 Agentes de Modificação de Resinas Epóxi ^{16, 17, 18}.

Através da adição de diluentes, cargas, agentes flexibilizantes e outros aditivos, as propriedades das resinas podem ser modificadas a fim de simplificar, reforçar e / ou melhorar seu desempenho.

a) Diluentes ^{19,20}

Os diluentes são utilizados principalmente para reduzir a viscosidade do sistema, e simultaneamente podem modificar algumas propriedades como resistência à chama, impacto, resistência química etc. No entanto, quando a cura requer temperaturas elevadas o controle da viscosidade deve levar em conta o efeito temperatura na fase “pré-gel” do processo de cura.

Eles são classificados em reativos e não reativos. Os primeiros são assim chamados pelo fato de apresentarem sítios reativos nas suas estruturas moleculares, por exemplo, moléculas monoepóxi como o n-butilglicidil éter, phenylglicidil éter ou ainda, moléculas di e tri-epoxy. Os segundos são constituídos, por estruturas do tipo phtalatos, di-oils etc. os quais matem-se aprisionados nos interstícios moleculares sem tomarem parte da reação de polimerização ou cura dos respectivos sistemas onde são utilizados. Outra categoria de modificadores de viscosidades são os solventes os quais obviamente devem ser posteriormente eliminados durante o processo de cura.

b) Cargas ¹⁹

As cargas são incorporadas em formulações de resinas epóxi para diminuir a flexibilidade e diminuir o coeficiente de expansão térmico, que pode ser modificado através da utilização de cargas com diferentes granulometrias. As cargas também podem ser utilizadas para reduzir o custo das formulações de resinas epóxi, permitindo que estas fiquem competitivas em aplicações em que o custo, de outra forma torna-las-ia proibitivas. Uma vez que uma determinada carga tenha sido escolhida para diminuir o custo ou para alterar as propriedades específicas como condutividade térmica, contração, densidade, propriedades adesivas, outros fatores devem também ser considerados. Dentro de cada família de cargas, existem produtos que proporcionam diferentes propriedades em função de variadas granulometrias, níveis de impurezas e métodos de preparação. As cargas mais comumente usadas são: carbonato de cálcio, alumina, silicato de lítio-alumínio, argila e sílica.

1.9 Técnicas de Caracterização das Resina Epóxi

Muitas são as informações buscadas por aqueles que trabalham com resinas epóxi. As mais frequentes ²¹ são: determinação da estrutura e propriedades físicas das resinas curadas e não curadas, análises de agentes de cura, cargas e flexibilizantes, controle do processo, determinação da extensão da reação de cura e a identificação de amostras de resinas epóxi desconhecidas. Através do domínio destas informações pode-se determinar a melhor forma de processamento e aplicação dada ao material produzido. Para isto existem inúmeras técnicas e métodos analíticos que possibilitam a caracterização das resinas epóxi.

As resinas epóxi não-curadas ¹⁰ freqüentemente são caracterizadas pelo número de grupos epóxi, viscosidade, cor, densidade, conteúdo total de cloretos, teor de cloretos hidrolisáveis, sódio e ponto de amolecimento.

Técnicas como cromatografia de permeação em gel (GPC) e cromatografia líquida de alta performance (HPLC) são utilizadas para determinação e distribuição da massa molecular. No entanto a maior dificuldade encontra-se em realizar estudos sobre as resinas curadas, pois sendo polímeros termofixos, faz-se necessário utilizar outras técnicas mais sensíveis às mudanças químicas e físicas ocorridas durante o processo de cura a fim de obterem-se informações sobre o desempenho da resina.

O desempenho da resina é fortemente influenciado por fatores provenientes da estrutura molecular do agente de cura, da natureza da ligação covalente entre o agente de cura e a resina, do grau de cura e da densidade de reticulação.

O processo de reticulação pode ser monitorado por métodos de análises físicas e químicas como técnica de inchamento por solventes ou titulação de grupos funcionais. O acompanhamento do consumo de grupos epóxi durante a reação pode ser realizado através de técnicas espectroscópicas ²² e por cromatografia líquida de alta performance (HPLC)²³.

As análises das propriedades térmicas ^{24, 25} e das propriedades mecânicas ²⁶ estão entre as mais utilizadas no estudo do grau de reticulação.

1.9.1 Análise Térmica

É um método analítico formado por um conjunto de técnicas que possibilitam medir as mudanças nas propriedades físicas e químicas de um composto em função da temperatura quando este é submetido a um programa controlado de temperatura ²⁷.

Existem duas técnicas que são mais freqüentemente usadas e que foram utilizadas neste trabalho, são elas: calorimetria diferencial de varredura (DSC), e análise termogravimétrica (TGA).

1.9.2 Análise Calorimétrica Diferencial da Varredura (DSC)

A técnica de DSC mede a quantidade de energia recebida (endotérmica) ou liberada (exotérmica) pelo material em função da temperatura ou tempo.

Através de um programa de controle de temperatura, a amostra e a referência são mantidas nas mesmas condições ($\Delta T = T_{amb} - T_{ref} = 0$). No momento em que a temperatura de algum evento térmico, que pode ocorrer na direção exotérmica ou endotérmica, é atingida, este é detectado no termograma. Os principais eventos térmicos são ilustrados na Figura 1.12:

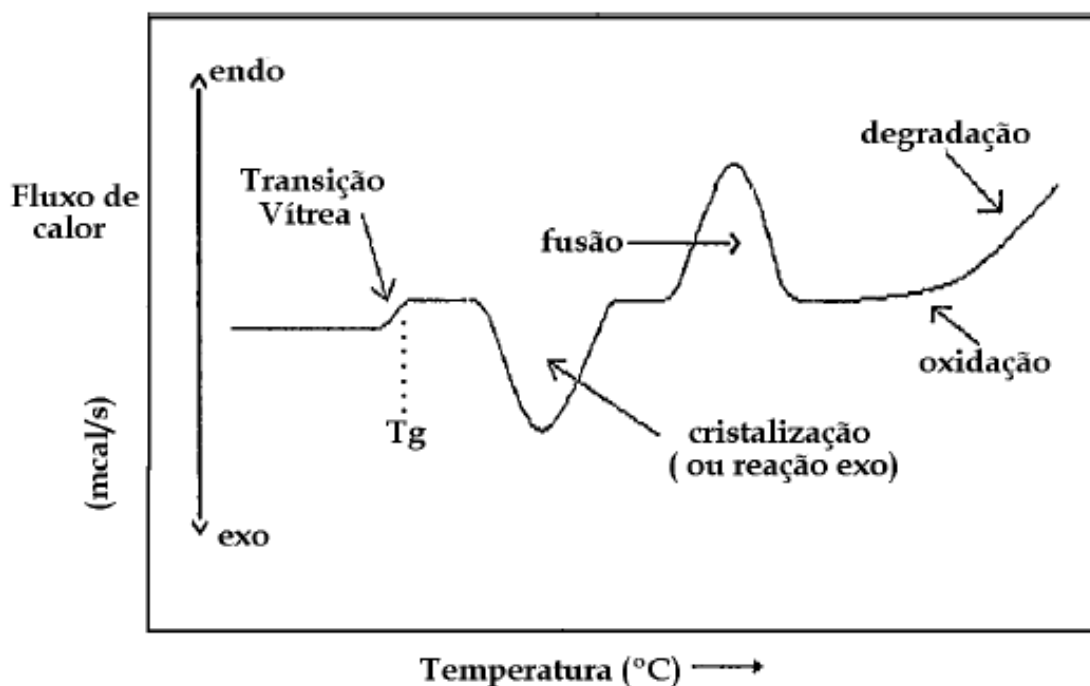


Figura 1.12 - Termograma genérico de uma análise por DSC.

Esta técnica fornece informações sobre temperatura de transição de fase, fusão, sublimação, reação de desidratação, etc. No estudo de resinas epóxi, a cura ocorre com liberação de calor que é observada, portanto, como um pico exotérmico na análise.

1.9.3 Estudo Cinético da Reação de Cura

A velocidade de uma reação homogênea pode ser acompanhada pela diminuição da concentração de reagentes ou aumento da concentração de produtos²⁸. A constante de velocidade (k), definida por Arrhenius em função da temperatura, é mostrada na equação 3,

$$k = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (3)$$

onde R é constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta em graus Kelvin, A₀ é o fator pré-exponencial ou fator de freqüência e Ea é a energia de ativação.

O estudo cinético através de DSC pode ser realizado medindo o grau de conversão (α) como função do tempo (t) à temperatura constante (isotérmico) ou como função da temperatura (T) (dinâmico) a uma velocidade de aquecimento constante. Neste trabalho serão abordados somente experimentos cinéticos utilizando o Rheometro Ares.

Os experimentos dinâmicos são realizados em uma única varredura, onde ocorre um aumento da temperatura estabelecido de acordo com um programa de aquecimento linear sendo possível de este modo relacionar o tempo (t) e a temperatura (T).

Quando se faz estudo cinético de uma reação através de DSC, é necessário supor que a energia envolvida no processo está relacionada com a extensão do consumo de grupos funcionais (α), definido pela equação 4,

$$\alpha = \frac{Z_t - Z_0}{Z_f - Z_0} \quad (4)$$

onde, Z é uma propriedade física indicada para representar um processo no instante (t) e nos estados iniciais (0) e final (f).

No caso em que a propriedade física é o calor envolvido na reação, a equação 4 terá a seguinte forma (equação 5),

$$\alpha = \frac{(H - H_0)}{(H_T - H_0)} \quad (5)$$

onde, H_T é o calor de reação total, H_0 é o calor inicial e H é o calor a uma temperatura T determinada.

A equação 5 demonstra que o calor parcial liberado na reação é proporcional à extensão da reação. Neste caso a expressão da velocidade pode ser escrita na forma da equação 6,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T).f(\alpha) \quad (6)$$

onde $f(\alpha)$ é função da extensão da reação e k é a constante de velocidade. Substituindo-se a equação 3 na equação 6, obtém-se a equação 7.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right).f(\alpha) \quad (7)$$

Em experimentos dinâmicos o grau de conversão pode ser relacionado com a velocidade de aquecimento através da equação 8.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} \quad (8)$$

Através da substituição da equação 7 na equação 8 obtém-se a equação 9.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A_0}{\Phi} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right).f(\alpha) \quad (9)$$

onde $\Phi = dT/dt$ é a taxa de aquecimento.

Se $f(\alpha)$ for considerada como $(1 - \alpha)^n$, onde n é a ordem da reação, obtém-se a equação,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A_0}{\phi} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (10)$$

a qual apresenta três variáveis A_0 , Ea e n podendo ser resolvida quando uma das variáveis é mantida constante.

Os equipamentos de DSC utilizam em seus programas para análise de cinética de reações modelos matemáticos baseados nas equações descritas acima.

1.9.4 Método de Barrett ^{4, 29}.

A cinética de cura de resinas epóxi tem sido estudada por diferentes métodos, tais como o de Freeman-Carroll ³⁰, Barrett ²⁹ e em múltiplas varreduras como Osawa ³¹, e Kissinger ³².

Nas reações de resinas epóxi a literatura apresenta valores para a ordem de reação de cura entre zero e dois, sendo que, na maioria dos casos considera a ordem de reação como unitária. O método de Barret é feito através de uma única varredura e pressupõe que a ordem da reação seja unitária. Por este método a constante de velocidade da reação de cura é dada pela equação 11,

$$k = \frac{dH / dT}{H_T - H} \quad (11)$$

onde, dH/dT corresponde à variação do calor envolvido e pode ser medido no eixo da ordenada no termograma de DSC, H_T e H são o calor total e o calor parcial a uma determinada temperatura.

Dividindo e multiplicando o denominador pelo calor total, na equação 11, obtém-se equação 12.

$$k = \frac{dH / dT}{H_T \cdot (1-\alpha)} \quad (12)$$

Neste método considera-se que a velocidade da reação é dependente da temperatura pela equação de Arrhenius e a seguinte equação da reta é obtida (equação 13):

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{Ea}{RT} \quad (13)$$

Logo, um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ fornece uma reta onde o coeficiente angular corresponde à razão $- Ea/R$ e o coeficiente linear ao $\ln A_0$.

1.9.5 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)³³

As propriedades fundamentais que fazem com que os polímeros sejam muito utilizados estão estreitamente relacionadas com as propriedades mecânicas apresentadas por eles ³⁴. Nelas estão incluídas as propriedades dinâmico-mecânicas que caracterizam os materiais quando submetidos à ação de forças periódicas, através dos módulos dinâmicos de armazenamento ou elástico (E'), de perda (E'') e a tangente de perda ($\tan \delta$).

O módulo de elástico corresponde à resposta elástica e está relacionado com a resistência à deformação oferecida pelo material quando uma força é aplicada. É muito importante quando se deseja definir tipos de aplicações estruturais. O módulo de perda corresponde à energia dissipada na forma de calor (movimentos moleculares) durante a deformação. É importante em aplicações industriais, pois está relacionado com a capacidade de amortecimento dos materiais.

A resposta dinâmica do material pode ser expressa através do módulo dinâmico ou complexo (E^* para flexão ou tensão e G^* para cisalhamento) definido através da equação 14,

$$E^* = E' + iE'' \quad (14)$$

onde E' é o módulo de elástico e E'' o módulo de perda correspondente.

A razão entre a energia perdida e a energia armazenada em um ciclo dinâmico é chamada de tangente de perda ($\tan \delta$), representada pela equação 15.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

(15)

Freqüentemente em ensaios dinâmicos aplicam-se tensões ou deformações periódicas e a determinação dos módulos E' e E'' é feita com o objetivo de caracterizar o comportamento viscoelástico do material em função da temperatura, tempo ou freqüência quando estes são submetidos a uma deformação oscilatória constante. Como exemplo citam-se a temperatura de transição vítrea, mudanças na cristalinidade, o grau de reticulação, mecanismos de relaxação e fenômenos de natureza mecânica.

1.9.6 Módulo de Elasticidade (G'), Modulus (G'') e Modulo Complexo (G^*)

As tensões viscosas e elásticas podem ser relacionados com as propriedades dos materiais através da razão do estresse de tensão, ou módulo. Assim, a relação entre o estresse elástica para tensão é referido como o armazenamento (ou elástica), módulo de elasticidade (G'), que representa a capacidade de um material para armazenar energia elástica. A relação entre estresse viscoso à tensão é referida como a perda (ou viscoso) modulus (G''), e é a medida da capacidade de um material para dissipar a energia. O módulo complexo (G^*) é uma medida da resistência total de um material à deformação.

1.9.7 Temperatura de Transição Vítrea (T_g)

O fenômeno da transição vítrea é caracterizado pela temperatura na qual o material passa do estado de um sólido vítreo para o estado sólido elástico³⁵.

A temperatura de transição vítrea é uma das características mais importantes dos materiais poliméricos ou não poliméricos, pois influencia diretamente nas propriedades finais e formas de processamento.

Vários estudos do comportamento dinâmico-mecânico de polímeros demonstraram que muitos apresentam mais do que uma relaxação estrutural, quando investigados em uma ampla escala de temperatura ou tempo. Contudo, a principal relaxação estudada corresponde à temperatura de transição vítrea (T_g) e é denominada de relaxação α . Outras transições ou movimentos moleculares também podem ser observados e ocorrem geralmente em temperaturas menores. Para polímeros amorfos, o pico à temperatura mais alta na curva da $\tan \delta$, é definido como relaxação α , os demais picos são considerados como transições secundárias e recebem a denominação β e γ de uma resina epóxi. Na Figura 1.13 são mostradas a transição primária a correspondente ao movimento da cadeia principal (T_g) e as transições secundárias β e γ , correspondentes aos movimentos de segmentos de grupos laterais, movimentos rotacionais de grupos terminais e grupos metila.

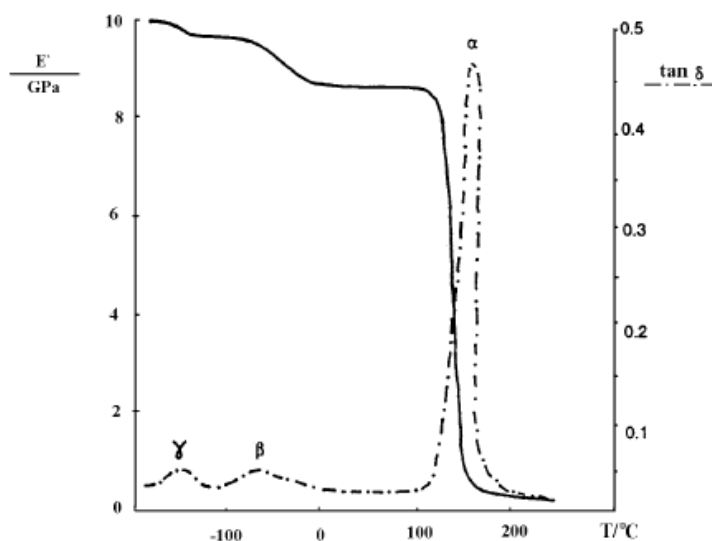


Figura 1.13 - Principais processos de relaxação para resinas epóxi.

A teoria da viscoelasticidade ³⁶ descreve o comportamento mecânico de polímeros amorfos e através de sua análise é possível distinguir as diferentes regiões nas quais um polímero pode existir, que são mostradas na Figura 1.14.

* Região vítrea - nesta região o módulo elástico é alto, cerca de $10^9 - 10^{10}$ MPa, uma vez que os movimentos da cadeia estão congelados em função da baixa temperatura, podendo ocorrer somente movimentos de curto alcance como por exemplo rotações e vibrações de grupos terminais e grupos metila;

* Região de transição vítrea - nesta região ocorre um aumento da temperatura e começam a ocorrer os movimentos da cadeia principal e o módulo elástico diminui bruscamente para 10^6 MPa;

* Região elástica - neste ponto o módulo elástico se mantém aproximadamente constante em $10^5 - 10^6$ MPa, os movimentos moleculares tornam-se complexos envolvendo um grande número de segmentos caracterizados principalmente pelos entrelaçamentos das cadeias. No entanto ao cessar a força aplicada o polímero recupera a forma original;

* Região do escoamento viscoso - somente polímeros não reticulados apresentam esta região, que corresponde a um deslizamento lento e irrecuperável de sua posição, visto que as cadeias são deslocadas em relação às cadeias vizinhas.

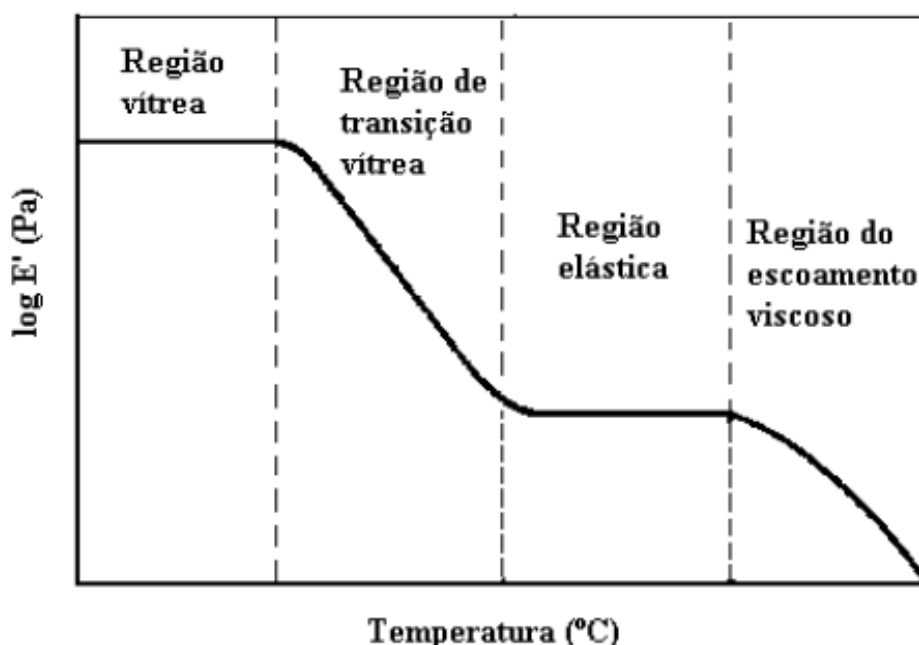


Figura 1.14 – Regiões do comportamento mecânico para um polímero amorfo.

1.9.8 Viscosidade Capilar ³⁷

A maioria dos viscosímetros capilares é projetada com um bulbo relativamente grande em ambas as extremidades capilar, como mostrado na Figura 1.15 é adicionado um volume constante no bulbo superior que é designado por duas linhas gravadas em cada extremidade do bulbo. O viscosímetro é usado medindo o tempo exigido para o nível de o líquido escoar de uma linha para a outra com o fluido

escoando através do capilar. Em tal aparelho, a diferença na altura das duas colunas de líquido é relativamente constante durante o tempo necessário para o fluxo. Geralmente, a única diferença de pressão através do líquido é devido ao peso do líquido. Sob estas condições, a Equação (16) pode ser escrita:

$$\eta = A\rho t \quad (16)$$

na qual a constante A incorpora todos os parâmetros que caracteriza o aparelho. A comparação dos tempos de fluxo de duas substâncias, uma conhecida (índice 1) e uma desconhecida índice 2), através do mesmo aparelho oferece uma maneira fácil de avaliar η para a substância desconhecida. Neste caso, a Equação (17) torna-se:

$$\eta_2 = \frac{\rho_2 l_2}{\rho_1 l_1} \eta_1 \quad (17)$$

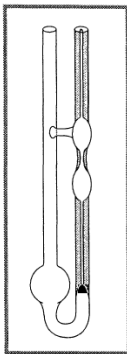


Figura 1.15: Representação esquemática de um viscosímetro capilar.

Para maior precisão, um termo adicional pode ser adicionado à equação (17) que corrige para a η para o fato de que a equação de Poiseuille não se aplica exatamente nas duas extremidades do capilar. Com esta correção para os efeitos finais, a equação (17) torna-se:

$$\eta = A\rho t - B\frac{\rho}{t} \quad (18)$$

onde $B = V / 8\pi$. Com essa correção incluída, ambos A e B pode ser considerado como constantes do instrumento e avaliados pela calibração do viscosímetro com

dois líquidos de densidade e viscosidade conhecidas. Viscosímetros capilares comercializados são geralmente concebidos para reduzir o efeito de correção, muitas vezes insignificante.

1.10 Aplicação Industrial do Epóxi

A partir de 2006, a indústria epóxi ascende a mais de E.U. \$ 5 bilhões na América do Norte e cerca de E.U. \$ 15 bilhões em todo o mundo. O mercado chinês está crescendo rapidamente, e as dimensões do mercado são superiores a 30% do total mundial. É constituído por cerca de 50-100 fabricantes de comodatos básicos ou resina epóxi e endurecedores dos quais os três maiores são Hexion (antiga Resolution Performance Products, anteriormente Shell Development Company; epóxi cuja marca é "Epon"), The Dow Chemical Company (" comercial "DER"), Huntsman Corporation e da Unidade de Negócios de Materiais Avançados (antiga Vantico, antiga Ciba Especialidades Químicas; comercial "Araldite"). Em 2007 a Huntsman Corporation concordou em fundir-se com a Hexion (propriedade do Apollo Group). A KUKDO Química é uma das maiores fabricantes epóxi na Ásia, e recentemente a sua capacidade foi aumentada para 210.000 MT / Y (Koréia 150000 MT / Y, China 60000 MT / Y) e será totalmente aumentada para 300000 MT / Y em 2009. A Nanya Plástica, tem também a capacidade de mais de 250.000 MT / Y (Taiwan e China), que é principalmente para uso cativo. Existem mais de 50 pequenos fabricantes epóxi produzindo principalmente epóxi regionalmente, apenas endurecedores epóxi, especialidades epóxi, epóxi ou modificadores.

Esses fabricantes de comodatos epóxi mencionados acima normalmente não vendem resina epóxi numa forma utilizável para pequenos usuários finais, pelo que há um outro grupo de empresas que compra matérias-primas provenientes de epóxi dos grandes produtores e, em seguida, produzem sistemas de compostos epóxi (mistura, modifica, ou de outra forma personaliza) a partir de matérias-primas. Estas empresas são conhecidas como "formuladoras". A maioria dos sistemas epóxi vendidos, é produzida por estes formuladores e eles compreendem mais de 60% do valor do dólar no mercado epóxi. Há centenas de forma que podem modificar estes formuladores epóxi; pode-se adicionar cargas minerais (talco, sílica, alumina, etc.), juntando flexibiladores, viscosidade redutoras, corantes, espessantes, aceleradores, promotores de aderência, etc. Estas modificações são feitas para reduzir custos,

melhorar o desempenho, e melhorar a transformação para cada uso ou conveniência. Como resultado, um típico formulador, vende dezenas ou mesmo milhares de formulações, cada uma adaptada às exigências de uma determinada aplicação ou mercado.

As aplicações dos materiais à base de epóxi são amplas e incluem revestimentos, adesivos, materiais compósitos, como os que utilizam fibra de carbono e fibra de vidro. A química do epóxi e da gama de variações comercialmente disponíveis permite através da cura dos polímeros, uma gama muito ampla de propriedades. Em geral, epóxi é conhecido pela sua excelente aderência, resistência química e térmica, e boa a excelentes propriedades mecânicas e muito boas propriedades de isolamento elétrico. Muitas das propriedades epóxi podem ser modificadas (como por exemplo, a prata-cheia epóxi com boa condutividade elétrica que também estão disponíveis, embora epóxi normalmente seja eletricamente isolante). Variações oferecendo alto isolamento térmico, a condutividade térmica ou combinada com alta resistência elétrica para aplicações eletrônica está em oferta.

1.11 Geradores Eólicos ³⁸

Existem, atualmente, mais de 30.000 turbinas eólicas de grande porte em operação no mundo, com capacidade instalada da ordem de 13.500 MW. No âmbito do Comitê Internacional de Mudanças Climáticas, está sendo projetada a instalação de 30.000 MW, por volta do ano 2030, podendo tal projeção ser estendida em função da perspectiva de venda dos "Certificados de Carbono", o qual foi estabelecido na Conferência de Kyoto, 1997, como Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), que permite que países industrializados invistam em projetos de países em desenvolvimento que promovam uma redução líquida nas emissões de gás carbônico. O Certificado de Redução das Emissões de Carbono, como foi nomeado, terá um valor monetário que pode ser comprado por países industrializados. Estima-se que o preço de cada tonelada de carbono, que deixa de ser emitida não está estabelecido, varie de US\$ 10 a US\$ 100.

Na Dinamarca, a contribuição da energia eólica é de 12% da energia elétrica total produzida; no norte da Alemanha (região de Schleswig Holstein) a contribuição eólica já passou de 16%; e a União Européia tem como meta gerar 10% de toda eletricidade a partir do vento até 2030.

No Brasil, embora o aproveitamento dos recursos eólicos tenha sido feito tradicionalmente com a utilização de cata-ventos multipás para bombeamento d'água, algumas medidas precisas de vento, realizadas recentemente em diversos pontos do território nacional, indicam a existência de um imenso potencial eólico ainda não explorado.

Grande atenção tem sido dirigida para o Estado do Ceará por este ter sido um dos primeiros locais a realizar um programa de levantamento do potencial eólico através de medidas de vento com modernos anemógrafos computadorizados.

Entretanto, não foi apenas na costa do Nordeste que áreas de grande potencial eólico foram identificadas. Em Minas Gerais, por exemplo, uma central eólica está em funcionamento, desde 1994, em um local (afastado mais de 1000 km da costa) com excelentes condições de vento.

A capacidade instalada no Brasil é de 20,3 MW, com turbinas eólicas de médios e grandes portes conectadas à rede elétrica. Além disso, existem dezenas de turbinas eólicas de pequeno porte funcionando em locais isolados da rede convencional, para aplicações diversas - bombeamento, carregamento de baterias, telecomunicações e eletrificação rural. A primeira turbina eólica comercial ligada à rede elétrica pública foi instalada em 1976, na Dinamarca. Daí em diante, houve uma grande expansão, sobretudo nos países desenvolvidos. Em 2003, o mundo inteiro tinha uma potência instalada de 39.434 MW, sendo 14.609 MW somente na Alemanha. Os Estados Unidos, a Espanha e a Dinamarca também são outros grandes usuários dessa nova energia, também encontrada na Índia, no Reino Unido, no Japão, na China, na França, na Argentina e na Tunísia.

1.12 O Processo e Equipamentos de infusão a vácuo VIP

O processo de infusão a vácuo (VIP) é uma técnica que utiliza pressão de vácuo para conduzir a resina em um laminado (Figura 1.16). Materiais são acondicionados á seco no molde e o vácuo é aplicado antes da resina ser introduzida. Depois que um completo vácuo é alcançado, a resina é literalmente sugada para dentro do laminado cuidadosamente, através de tubulação. Este processo é auxiliado por uma variedade de materiais e suprimentos.

Processo de Infusão

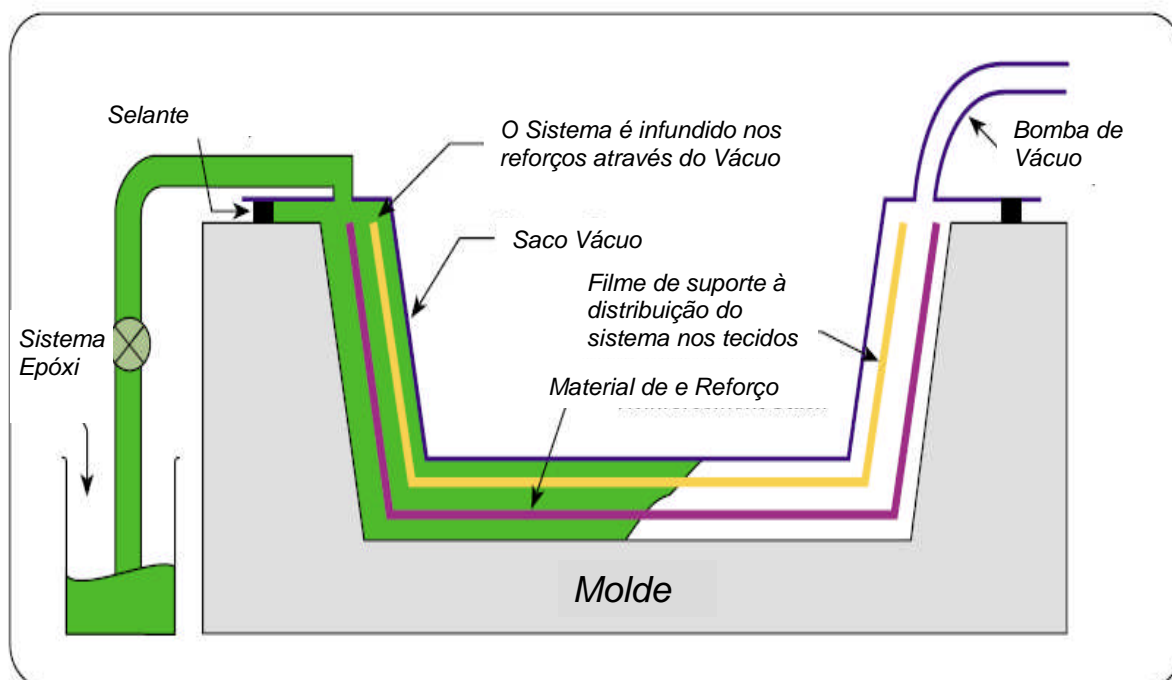


Figura 1.16: Processo de infusão típico.

Um problema freqüente que pode surgir no processo de vácuo em ensacamento, é o fator tempo. Muitas resinas possuem um Pot-life de cerca de 30 minutos, embora certamente existam alguns que ofereçam tempos de trabalho de até 2 horas. Mesmo assim, esse prazo é extremamente crítico em aplicações com processo de vácuo por ensacamento. Depois que a bolsa é aplicada, vazamentos pacientemente podem ser procurados. Se algo não estiver assentado corretamente, basta a liberação do vácuo e reajustar. Não há restrições de tempo até que se decida o início da infusão da resina. Até aquele momento, as mudanças podem ser feitas. No entanto, após o início da infusão da resina é necessário que o processo de infusão seja concluído antes que o processo de cura da resina possa prejudicar o processo de infusão, durante o qual podem ser criados vazios ou partes com molhabilidade incompletas, por questão do aumento excessivo da viscosidade criando barreiras à infusão do sistema epóxi.

Por este motivo é importante conhecer e prever o comportamento reocinético dos sistemas epóxi utilizados nos processos de infusão para assegurar o bom desempenho do sistema epóxi e as características inerentes ao processamento e propriedades mecânicas finais do termorrígido.

1.13 Estatística - Visão Geral

A estatística fornece a estrutura dos balanços e declarações de renda de conhecimento científico. A estatística é uma disciplina de contabilidade, mas em vez de contabilizar o dinheiro, ela é responsável por credibilidade científica. É a arte de pesagem e balanceamento de evidências observacionais. Conclusões científicas são baseadas em dados experimentais, na presença de incerteza, e a estatística é o mecanismo para julgar o mérito das conclusões, as análises estatísticas são como as auditorias de credibilidade³⁹.

Modelo Estatístico

Modelos Estatísticos é à análise de evidência, que ajuda a identificar padrões nos dados e a encontrar pontos que não se encaixam nestes padrões, com a finalidade de manter a pontuação nas evidências que suportam os modelos científicos.

O modelo estatístico é a equação matemática que prediz a resposta de uma variável em função de outras variáveis.

Para este estudo foi utilizado o software de estatística JMP, na qual foi utilizado a função “Fit Model” com a intenção de analisar as tendências e destrinchar os fenômenos, avaliando os dados através dos gráficos de resposta (Gráficos Leverage Plots) e os resumos numérico (Summary of Fit) para interpretação do modelo de regressão múltipla.

Gráficos Leverage Plots: são utilizados para visualizar a significância do modelo ou chamar a atenção se o efeito é significativo, e para exibir os dados do ponto de vista da hipótese para o efeito. Pode-se dizer que é uma imagem de raios-X que mostram o interior dos dados ao invés de uma visão superficial. Este tipo de visão dos dados é calculada para dar uma visão máxima em como os dados se ajustam.

O efeito de um modelo é testado pela significância⁴⁰, através da comparação da soma dos quadrados dos resíduos com a soma dos quadrados dos resíduos do modelo. A distância de um ponto para a linha de ajuste mostra o residual real. A distância do ponto à linha horizontal da média mostra como o erro residual seria sem o efeito no modelo como descrito na Figura 1.17. Em outras palavras, a linha média neste gráfico representa o modelo em que o valor hipotético do parâmetro (efeito) é restrito a zero⁴¹.

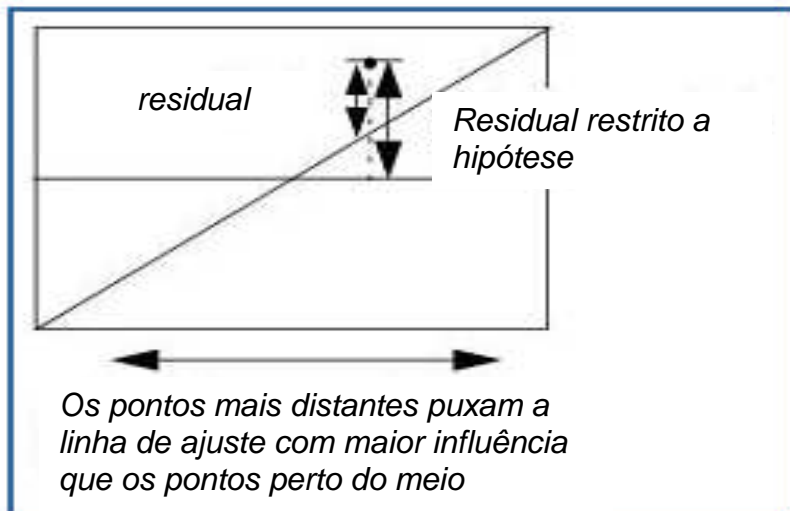


Figura 1.17: Ilustrativo Geral do Leverage Plots.

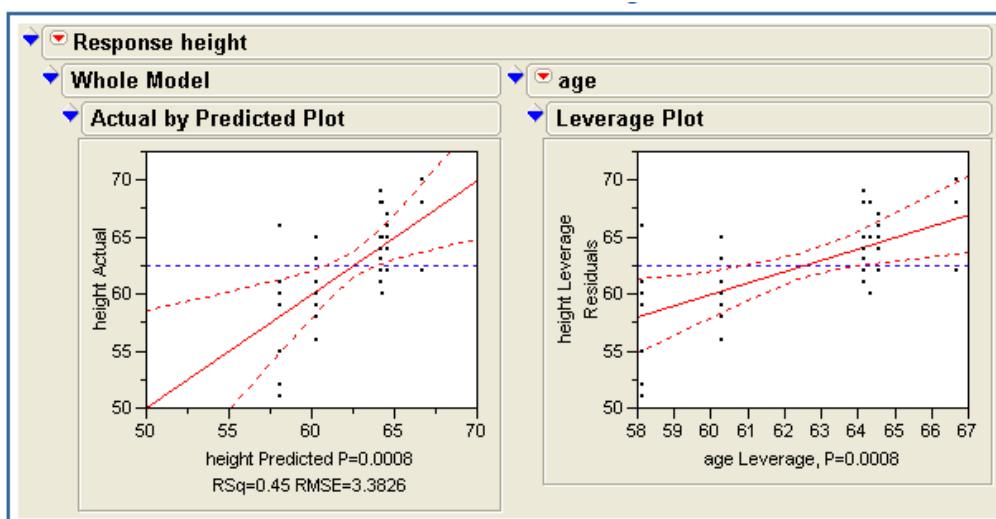


Figura 1.18: Gráfico ilustrativo de Leverage Plots ⁴².

Os Gráficos Leverage Plots (Figura 1.18) é um de vários efeitos, os pontos já não são os valores reais dos dados. A linha horizontal representa então um modelo parcialmente restrito, em vez de um modelo totalmente restrito a um valor médio. No entanto, a interpretação intuitiva Leverage Plots é a mesma, quer se trate de regressão simples ou múltipla. A idéia é avaliar se a linha de ajuste leva os pontos significativamente melhor do que a linha horizontal.

Curvas de Confiança ⁴³

O Gráfico Leverage Plots são mostrados com curvas de confiança. Eles indicam se o teste é significativo ao nível de 5%, mostrando uma região de confiança para a linha de ajuste. Se a região de confiança entre as curvas contém a linha horizontal, então o efeito não é significativo. Se as curvas de cruzam a linha, o efeito é significativo. Compare os exemplos na Figura 1.19. Neste estudo a mesma esta sendo utilizado como uma ferramenta para validar as tendências das variáveis do sistema em estudo.

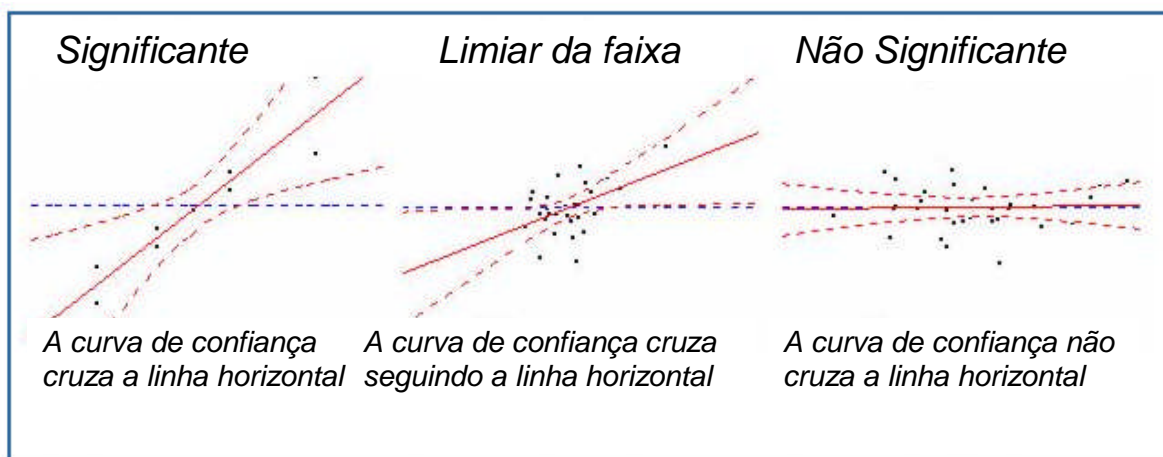


Figura 1.19: Comparação da Significância apresentada no Gráfico de Lavarege Plots.

Resumos Numéricos (Summary of Fit - Figura 1.20) mostra os seguintes resumos numéricos para o modelo de regressão múltipla:

R square: Estima a proporção da variação na resposta em torno da média que pode ser atribuído aos termos do modelo ao invés de erro aleatório. Utilização das quantidades correspondentes para a Análise de Variância da Tabela, R^2 que é calculado:

$$\frac{\text{Soma quadrada (Modelo)}}{\text{Soma quadrada (C Total)}}$$

É o quadrado da correlação entre o real e resposta prevista. Um R^2 de 1 ocorre quando há um ajuste perfeito (os erros são zero). Um R^2 de 0 significa que o ajuste que prevê a resposta não é melhor do que a resposta média global.

R square Adj: Ajustam R^2 para se tornar mais comparáveis em relação aos modelos com diferentes números de parâmetros usando os graus de liberdade no seu

cálculo. É uma relação de quadrados médios, em vez de somas de quadrados e é calculado: Média quadrada (Modelo)

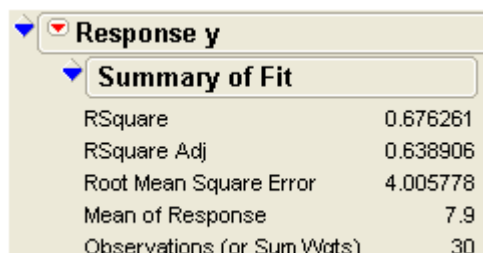
Média quadrada (C Total)

onde média quadrada do erro é encontrada na análise de variância e o quadrado médio para C. Total pode ser calculada como a soma dos quadrados C. Total dividido pelo respectivos grau de a liberdade.

Root Mean Square Error: São Estimativas do desvio-padrão do erro aleatório. É a raiz quadrada do quadrado médio do erro na análise de variância correspondente da Tabela, e é comumente denominado σ .

Mean of Response: É a média geral dos valores. É importante como um modelo base para a previsão, porque todos os outros modelos são comparados a ele. A variação em torno desta medida é a média total corrigida (C. Total) mean square na Tabela de análise de variância.

Observações (ou a soma dos pesos): Registros do número de observações usadas no ajuste. Se nenhum ponto foi excluído será o mesmo que o número de linhas na Tabela de dados.



Response y	
Summary of Fit	
RSquare	0.676261
RSquare Adj	0.638906
Root Mean Square Error	4.005778
Mean of Response	7.9
Observations (or Sum Wgts)	30

Figura 1.20: Tabela ilustrativa da Tabela Summary of Fit.

Análise da Tabela de Variância: A Análise de Variância da Figura 1.21 apresentam os cálculos de base para um modelo linear. O quadro compara o ajuste do modelo para um ajuste simples e uma média simples:

Source (Fonte): Enumera as três fontes de variação, chamada Model, erro e C. Total.

DF: Registra o grau de liberdade associados (DF) para cada fonte de variação.

Os graus C. Total de liberdade é para o modelo de média simples. Existe apenas um grau de liberdade utilizado (a estimativa do parâmetro média) no cálculo da variação de modo que o C. Total DF é sempre inferior ao número de observações.

O total de graus de liberdade é dividido no modelo pelos termos de erro:

O modelo de graus de liberdade é o número de parâmetros (exceto o intercepto) usado para ajustar o modelo.

O DF erro é a diferença entre o total de C. DF e do DF Model.

Soma dos Quadrados: São os registros da soma de quadrados associados (SS, para abreviar Sum of Squares) para cada fonte de variação.

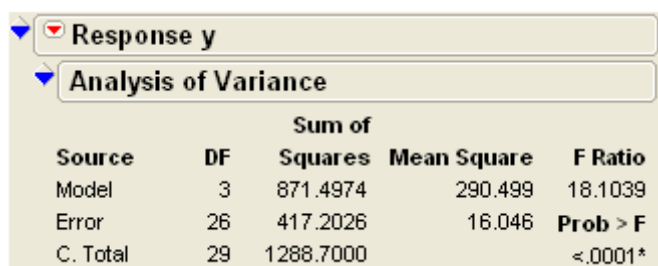
O total (C. Total) SS é a soma das distâncias ao quadrado de cada resposta da média da amostra. Esse é o modelo base (ou modelo de média simples) utilizada para a comparação com os outros modelos.

A SS do erro é a soma das diferenças ao quadrado entre os valores ajustados e os valores reais. Esta soma dos quadrados corresponde ao erro inexplicável (residual) após a montagem do modelo de regressão.

Mean Square: É a soma dos quadrados dividida pelos seus graus de liberdade associados. Este cálculo converte a soma dos quadrados para uma média (mean square).

F Ratio: É o modelo quadrado médio dividido pelo quadrado médio do erro. Ele testa a hipótese de que todos os parâmetros de regressão (exceto o intercepto) são zero.

Prob > F: É a probabilidade de obter um maior valor de F, na qual se o modelo especificado não se encaixa melhor do que a resposta média global, as probabilidades de significância de 0,05 ou menos são considerados como evidência de que há pelo menos um factor de regressão significativa no modelo.



Response y				
Analysis of Variance				
		Sum of		
Source	DF	Squares	Mean Square	F Ratio
Model	3	871.4974	290.499	18.1039
Error	26	417.2026	16.046	Prob > F
C. Total	29	1288.7000		<.0001*

Figura 1.21: Tabela ilustrativa Analysis of Variance.

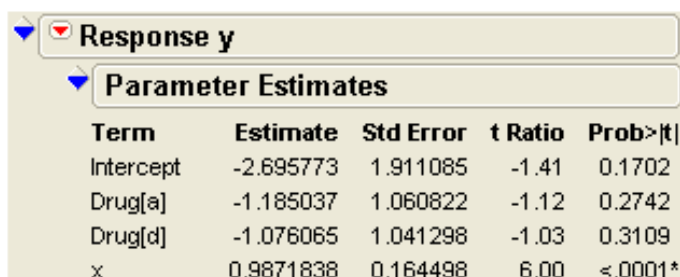
Parâmetros estimados: O parâmetro Estimado (Figura 1.22) apresenta as estimativas dos parâmetros do modelo linear e uma t-teste para a hipótese de que cada parâmetro é zero, onde regressores contínuo simples têm apenas um parâmetro. Modelos com efeitos de classificação complexa ter um parâmetro para cada grau de liberdade antecipada.

Term: nomes do parâmetro estimado. O primeiro parâmetro é sempre o intercepto. Estimado: enumera as estimativas dos parâmetros para cada termo. Eles são os coeficientes do modelo linear encontrado por mínimos quadrados.

Std. Error: é o erro padrão, uma estimativa do desvio padrão da distribuição da estimativa do parâmetro. Ele é usado para construir t-teste e intervalos de confiança para o parâmetro.

Ratio t: é uma estatística que testa se o parâmetro real é zero. É a relação entre a estimativa para o erro padrão e tem uma distribuição t de Student, sob a hipótese dadas as suposições usuais sobre o modelo.

Prob> | t | : é a probabilidade de obter um maior t-estatístico (em valor absoluto), dada a hipótese de que o parâmetro é zero. Este é o teste bicaudal e as alternativas em cada sentido. Probabilidades menores que 0,05 são muitas vezes consideradas como evidências significativas de que o parâmetro não é zero.



The image shows a screenshot of a software interface. At the top, there is a dropdown menu labeled 'Response y'. Below it, another dropdown menu is labeled 'Parameter Estimates'. Underneath, there is a table with five columns: 'Term', 'Estimate', 'Std Error', 't Ratio', and 'Prob>|t|'. The table contains four rows of data.

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	-2.695773	1.911085	-1.41	0.1702
Drug[a]	-1.185037	1.060822	-1.12	0.2742
Drug[d]	-1.076065	1.041298	-1.03	0.3109
x	0.9871838	0.164498	6.00	<.0001*

Figura 1.22: Tabela ilustrativa Parameters Estimates.

2 OBJETIVO

O resultado esperado e o interesse da companhia neste projeto foram, essencialmente, conseguir um melhor entendimento e compreensão do comportamento dos sistemas epóxi, nos diversos segmentos deste mercado, resultando na otimização de recursos dedicados à manutenção de negócios existentes e desenvolvimento de novas oportunidades.

Neste trabalho, foi desenvolvido um estudo do comportamento reocinético, propriedades de temperatura de transição vítrea (T_g) e viscosidade, de um sistema epóxi para processos de infusão na indústria de plástico reforçado. Mais especificamente, este trabalho tem a finalidade de avaliar a influência das variáveis de teores de água e MHR (Resina Mono hidrolisada) presentes na resina epóxi utilizado para a fabricação do Componente "A" do Sistema Epóxi (Resina Epóxi modificada com Diluentes Reativos). Avaliando-se a correlação destas variáveis nas propriedades de viscosidade da própria resina epóxi e também na viscosidade da resina Epóxi modificado (Componente "A"). Na sequência, avaliou-se o impacto destas variáveis na entalpia, T_g , e no comportamento reocinético do sistema epóxi final. (Mistura dos 2 componentes "A+B" do sistema epóxi em estudo).

A viscosidade é uma importante propriedade no processo de infusão deste material, cujo destino é a fabricação de pás de geradores eólicos onde a velocidade da evolução da viscosidade do sistema epóxi é impactada pela variação da concentração de água e de resina mono hidrolisada. Por exemplo, a alta viscosidade pode prolongar o tempo de infusão, dificultando a molhabilidade do material de reforço e prejudicar a adesão do sistema epóxi nas fibras de vidro, o que poderá resultar em uma perda de propriedades mecânicas. Por este motivo é muito importante entender os fatores que influenciam a viscosidade da resina epóxi contribuindo para uma predição correta da evolução da viscosidade do sistema epóxi nas condições de processamento da técnica de infusão. O tempo de evolução da viscosidade em função da reatividade do sistema epóxi, é uma variável que tem que atender as condições e limitações do processo de infusão em planta.

Já o modelo matemático para viscosidade de resinas epóxi durante a cura não é uma tarefa simples. Durante a cura o material passa por uma imensa mudança química e reológica. No início, as moléculas reagem de forma linear e depois são formadas ramificações, que resultam no aumento do peso molecular e da viscosidade. Conforme a reação de cura avança, várias ramificações são geradas

com um aumento rápido da viscosidade e peso molecular. Com o decorrer do tempo previsto para a formação natural de ligações cruzadas das ramificações, o material transforma-se de líquido viscoso para um gel insolúvel elástico. Este momento da reação de cura é definido como ponto de gel. A gelificação não inibe a reação. Conforme a reação acontece às frações solúveis diminuem. Com o avanço da cura do sistema, a temperatura de transição vítrea como previsto pela redução da mobilidade segmental ocorre o aumento das pontes de hidrogênio resultantes da formação dos grupos hidroxílicos. Nas temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, o material é tido como vitrificado, com o comportamento de um sólido quebradiço. A vitrificação pode ser observada antes ou depois da gelificação, através da temperatura de processo, do grau de cura e da temperatura de transição vítrea. O comportamento de cura pode ser convenientemente representado plotando o diagrama de transformação levando em conta o tempo e a temperatura.

Para este estudo entre reações de cura e mudanças de viscosidade em relação à temperatura e tempo, foram utilizados os estudos reológicos, nos quais pode ser aplicável para maioria dos sistemas epóxi.

3 DESCRIÇÕES DO PROJETO

O presente projeto tratou de um estudo da influência das variáveis teores de água, e MHR (% Resina Mono hidrolisada) da resina Epóxi utilizado na fabricação da Resina Epóxi do Sistema, no tocante ao comportamento reocinético, das propriedades de temperatura de transição vítrea, Entalpia e viscosidade de sistemas de resinas epóxi, e avaliar o impacto destas variáveis na processabilidade deste sistema no processo de infusão a vácuo.

O sistema epóxi avaliado foi composto por uma resina Epóxi modificada (Resina Epóxi modificada com Diluentes Reativos - Componente "A") e um agente de cura (Componente "A") projetado para o processo de moldagem por infusão a vácuo (ver propriedades na Tabela 4.1).

Nesta foi utilizada a resina Epóxi do Sistema que é uma resina epóxi de bisfenol-A modificada com um diluente reativo. O uso desse diluente é responsável por reduzir a viscosidade, com impacto moderado nas propriedades térmicas da resina curada. Esta resina pode ser usada em processos de moldagem de compostos em plásticos reforçada com fibra de vidro, onde a baixa viscosidade é um importante parâmetro do processo, como nos processos de Moldagem por Transferência de Resina (RTM) e Moldagem por infusão de Resina (RIM).

Para este estudo foi utilizado o endurecedor AIRSTONE 786H (ver propriedades na Tabela 4.1) que proporciona uma vida útil, pot life e resposta de cura adequada à maioria das aplicações por infusão sem a necessidade de ajuste de reatividade do componente endurecedor.

Estes sistemas são aplicáveis na manufatura de compósitos estruturais para a fabricação de geradores eólicos onde a precisão da mistura deste sistema conforme Tabela 4.2, é essencial para atingir o total desempenho.

E, ainda conforme a necessidade da aplicação pode-se criar sistemas mais rápidos ou mais lentos; no entanto, para isto deve-se estudar qual a proporção ideal levando em conta as propriedades mecânicas exigidas para estrutura em questão. Para isto foi proposto este trabalho, o qual será útil na predição de dados para desenvolvimento de novas gerações, resultando na otimização de recursos dedicados à manutenção de negócios existentes e desenvolvimento de novas oportunidades.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foi realizado um estudo da influência do teor de água e MHR da resina epóxi não modificada de um sistema epóxi, utilizada em compósitos estruturais, na cinética de cura deste sistema.

A partir de uma resina epóxi não modificada com baixa concentração de água e MHR (700 ppm e 0,1%) foi analisado o EEW e viscosidade da mesma, a qual foi modificada em laboratório, variando sua concentração do teor de água e MHR (conforme Tabela 4.3 sugerido pelo programa estatístico de experimento), e novamente foram analisadas as variáveis de Viscosidade da resina modificada, e foi verificado a correlação existente.

Foram utilizadas as amostras de resina epóxi e diluídas na mesma proporção em massa com diluente reativo utilizado na produção da resina do sistema, e foram medidos a viscosidade, teor de água da resina, com a finalidade de avaliar a correlação existente e o impacto das variáveis dos teores de água e MHR da resina não modificada na produção da resina do Sistema.

Na sequência foram utilizadas as resinas do Sistema Epóxi produzidas, misturando-as com o endurecedor Airstone 786H, com a proporção conforme definida na Tabela 4.2, durante o mesmo intervalo de tempo, e foram realizadas as análises de Tg e entalpia no DSC e Delta Viscosidade através do Reometro Ares (ocorrida em condição isotérmica).

4.1 PARTE EXPERIMENTAL

4.1.1 Materiais

Resina base

A resina epóxi utilizada é a baseada em éter diglicidílico do bisfenol-A (DGEBA), da Dow Brasil, mostrada na Figura 4.1.

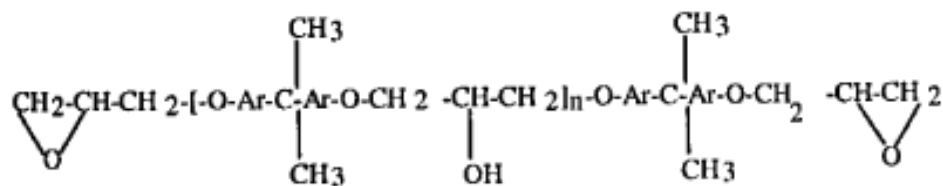


Figura 4.1 Formula Estrutural da resina DGEBA.

Diluyente reativo

O diluyente reativo utilizado será um diluyente reativo di-funcional utilizado na produção da resina epóxi do Sistema Epóxi. O uso desse diluyente é responsável por reduzir a viscosidade, com impacto moderado nas propriedades térmicas da resina curada.

Agente de cura

Para este estudo será utilizado será utilizado o endurecedor AIRSTONE 786H que proporciona uma vida útil e resposta de cura propícia para a maioria das aplicações, sem a necessidade de ajustar a reatividade da mistura.

A Tabela 4.1 lista as principais características físicas deste agente de cura. A Tabela 4.1 lista a proporção da mistura resina endurecedor.

Propriedades *	Resina do Sistema Epóxi	Airstone 786H
Viscosidade @25C (mPa.s) ASTM D-445	1400	11
Densidade @25C (g/cc) ASTM D-4052	1.15	0.94

*Estes são valores típicos e não podem ser considerados como especificação.

Tabela 4.1 Propriedades do Sistema Epóxi dados obtidos na ficha técnica destes produtos Airstones, comercializados pela Dow⁴⁴.

Produtos Resina do Airstone 786H
Sistema Epóxi

Partes em massa	100	31
Partes em Volume	100	38

Tabela 4.2, Tabela de Blenda e Mistura dados obtidos na ficha técnica destes produtos Airstones, comercializados pela Dow⁴⁴.

4.1.2 Preparação das formulações

Foram avaliadas a variação dos teores de água e MHR na resina, utilizando neste estudo uma resina Epóxi com baixo teor de MHR e outra com alto teor, sendo que foi mantido o mesmo lote da mistura inicial para garantir que outras variáveis como distribuição oligomérica, Cloretos hidrolisáveis e Cloretos Iônicos não interferissem na correlação das variáveis estudadas.

As formulações foram preparadas em laboratório, na qual à resina DGEBA com 700 ppm de água e baixo valor de MHR foi aquecida sob agitação à temperatura de 60°C, adicionada à água e misturada com a mesma resina DGEBA hidrolisada, cuja continha 390 ppm de água e 5,69% de MHR, em quantidade ponderada para atingir as especificações propostas na Tabela 4.3, que foram analisados em duplicata os valores finais de Viscosidade.

	Padrão	ÁGUA (ppm)	MHR %	Viscosidade
1	0	1100	0.7	.
2	--	700	0.1	.
3	½ +	1100	1.5	.
4	-+	700	1.5	.
5	+ ½	1500	0.7	.
6	+ -	1500	0.1	.
7	++	1500	1.5	.

Tabela 4.3: Programação dos testes a serem realizados.

Todas as formulações foram preparadas em frascos de alumínio, com tampa de pressão (conforme Figura 4.2), nos quais foram adicionados à resina não hidrolisada, cuja foi adicionada em quantidades ponderadas à água e a resina hidrolisada conforme Tabela 3, e em seguida foram submetidas à temperatura de 60° C em estufa por 1h (Figura 4.2) e adicionadas à uma mesa agitadora por 2 horas para garantir a homogeneização da amostra. Então às amostras foi analisado viscosidade, MHR, Água e EEW, e foram adicionadas à mesma quantidade em massa do diluente

reativo, seguindo o mesmo processo de aquecimento e homogeneização da amostra, e avaliado a viscosidade e água final da resina.

. À resina diluída também foi adicionada o agente de cura, endurecedor, em quantidade estequiométrica 100 de resina para 31 de endurecedor m/m, e misturado em um Becker de 100 ml durante 5 minutos, no ato da realização de cada teste de Tg, entalpia de formação durante a cura da resina pelo DSC e avaliados o comportamento da viscosidade via Reometro Ares.



Figura 4.2 Frasco de alumínio, Estufa, Mesa agitadora

4.1.3 Descrição dos Experimentos Propostos

4.1.3.1 Método de Análise de Viscosidade Cinemática @ 25 °C, ASTM D445 ⁴⁵

À amostra foi condicionada até temperatura de 25 °C, transferida para o tubo viscosímetro (Canon - Fenske), o qual foi mantido no banho equalizador (Figura 4.3) por 15 minutos e realizado o teste conforme descrito no item 1.9.6.

Todos os instrumentos utilizados neste experimento estavam calibrados com padrões rastreáveis.



Figura 4.3 Banho térmico, cronômetro e viscosímetro.

4.1.3.2 Método de Análise de % Epóxi e PESO EQ.EPOXI (EEW), ASTM D1652 ⁴⁶

Para definir a resina foi determinado o EEW, para esta análise foi utilizado o titulador Automático 716 DMS da metrohn (Figura 4.6).

O equivalente epóxi (eew) corresponde à massa de resina que contenha um mol de grupos epóxidos. A % de epóxi corresponde à massa de um mol de grupos epóxidos dividido pelo equivalente epóxi e multiplicado por 100 conforme exemplificado na Figura 4.4.

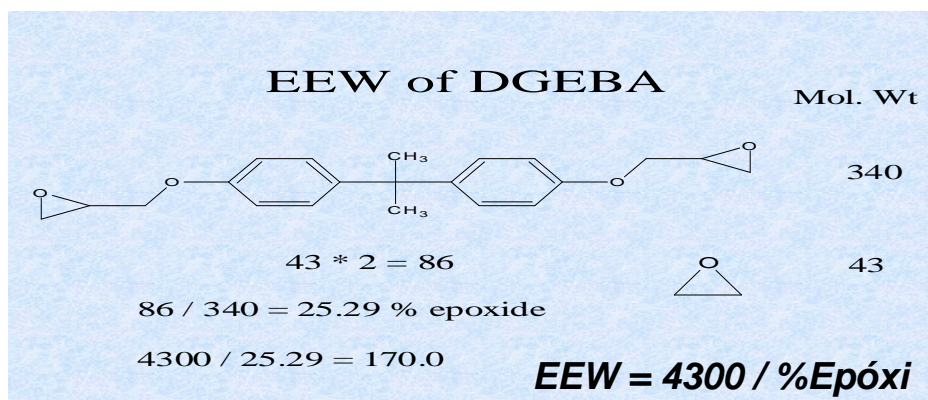


Figura 4.4: Descrição do cálculo do EEW do DGEBA.

O grupo Epóxi reage estequiometricamente com o Ácido Bromídrico gerado na reação do Ácido Perclórico com o Brometo de Tetra Etil Amônio conforme descrito na Figura 4.5. O ponto de final da titulação é medido através da inflexão da curva de milivoltagem medida pelo titroprocessador (Figura 4.6).

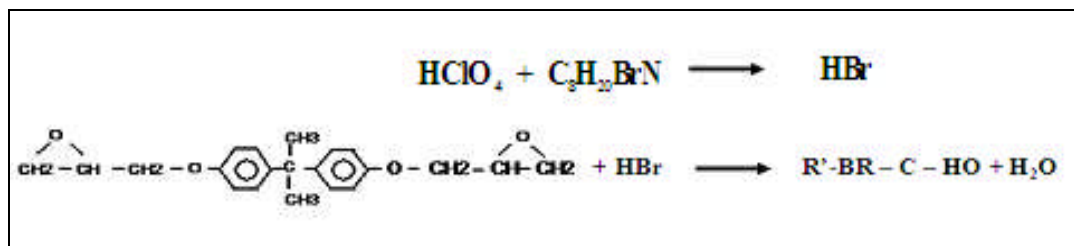


Figura 4.5: Equação da reação do HBr (gerado da reação do $\text{HClO}_4 + \text{C}_8\text{H}_{20}\text{BrN}$) com o anel epóxi do

DGEBA.



Figura 4.6: Titulador Automático 716 DMS Titrino, calibrado

4.1.3.3 Método de Análise de %MHR (Resina Monohidrolizada)

Análise de Resina Monohidrozada por HPLC ^{48, 49}.

À amostra de resina líquida foi dissolvida em acetonitrila e separada por cromatografia líquida de alta pressão de fase reversa (Figura 4.8), onde é feita a separação de seus componentes, conforme a polaridade.

Após, passar por um detetor de UV com comprimento de onda de X nm no qual se obtém a absorbância. Este envia um sinal para a Chemstation onde são integrados os picos, o tempo de retenção e as porcentagens da área de cada componente.

A quantificação da forma alfa-glicol do éter diglicidil (Figura 4.7) de bisfenol A é obtida por normalização de área, utilizando um padrão com quantidades conhecidas de alfa-glicol. Deve ser utilizado um programa de gradiente nos solventes, água e acetonitrila para eluir os oligômeros de alto peso molecular.

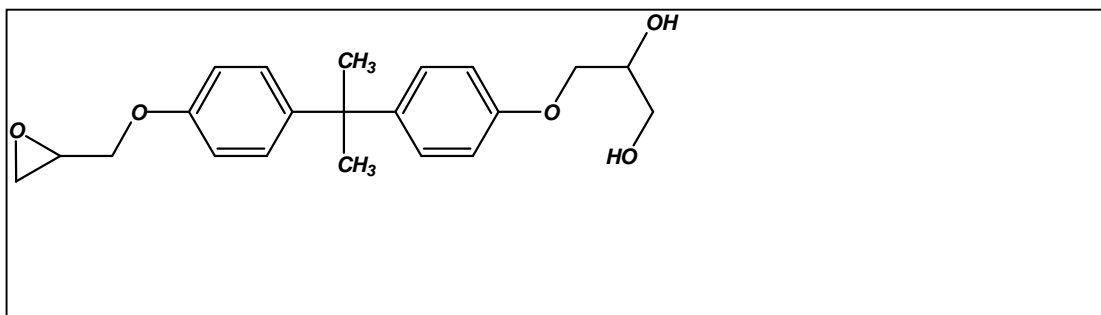


Figura 4.7: Fórmula estrutural do Alfa Glicol - DGEBA Mono Hidrolisado.



Figura 4.8: Cromatografo Líquido de Alta Pressão de Fase Reversa

4.1.3.4 Método de Análise de %ÁGUA, ASTM E203⁵⁰

Para determinar a umidade contida na resina e nas formulações foi utilizado o método Karl-Fisher, em titulador automático 716 DMS Titrino (Figura 4.6), pesando-se 500 mg da resina. Para determinar a percentagem de umidade contida nas amostras utiliza-se a equação 18:

$$\% \text{ÁGUA} = \frac{\text{volume gasto do reagente de Karl-Fisher} \times \text{FC}}{\text{Massa da amostra (mg)}} \times 100$$

FC = Fator de correção do reagente de Karl-Fisher (18)

4.1.3.5 Método de Análise de Experimento com DSC

A formulação foi misturada em uma forma de alumínio durante 5 minutos e imediatamente submetida à análise de DSC (Diferencial Scanning Calorimetry). Para o teste de DSC foi usado o Q1000 DSC da T.A. Instruments (Figura 4.9), programado conforme descrito abaixo:

Sequência

- 1-Equilibrar à 20°C;
- 2-Rampa 5°C / min. Até 250°C;
- 3- Rampa 5°C / min Baixar para 20°C;
- 4-Estabilizar por 2 minutos;
- 5-Rampa 5°C / min. Até 250°C.
- 6- Rampa 5°C / min Baixar para 20°C;

Atmosfera

-Fluxo de Nitrogênio à 1Kgf/cm² de pressão.



Figura 4.9: DSC Q1000 da T.A. Instruments

4.1.3.6 Método de Análise do Experimento Reológicos

A medida da viscosidade foi realizada no Rheometro ARES (Advanced Rheometric Expansion System, SN 50001481) da T.A. A rampa de temperatura do teste foi realizada na frequência de 1 hertz, 100% stripe, na temperatura de 40 °C, módulos e viscosidade. Todas as amostras sofreram uma força estática inicial de 5g na amostra e o máximo de torque permitido de 1000 g-cm, e o mínimo torque permitido de 0.5g-cm a um stripe de ajuste de 15% do stripe corrente. Conforme Apêndice 1 que descreve os parâmetros imputados no ARES Rheometer Equipment, para realização dos testes deste estudo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise da Correlação Existente entre a Viscosidade da Resina Epóxi Líquida em Relação à Variação dos Teores de Água e MHR.

A viscosidade da resina epóxi é uma importante propriedade do material no ponto de vista de processabilidade. A viscosidade pode também afetar as propriedades do produto final. Por exemplo, a viscosidade muito alta pode reduzir a molhabilidade e adesão do material que pode resultar em propriedades mecânicas pobres. Por este motivo é muito importante entender os fatores que influenciam a viscosidade.

Conforme resultados encontrados (tabela 5.1) foi avaliada a correlação entre as variáveis, e o modelo estatístico foi validado, conforme Figura 5.1, 5.2 e dados da Tabela 5.2, na qual a análise de variância teve a probabilidade $F > 0 = 0,021$ considerada significativa:

<i>Padrão</i>	<i>ÁGUA (ppm)</i>	<i>MHR %</i>	<i>Delta Viscosidade (Viscosidade Inicial - Final) cps</i>
+-	1535	0.1	-811.45
1/2 -	1095.2	0.1	-422.45
--	667	0.09	0
- 1/2	755	0.83	341.6
-+	747	1.6	702
++	1529	1.6	391
0	958.5	0.82	343

Tabela 5.1: Resultados de Análise das amostras da Resina Epóxi preparadas para realização do estudo.

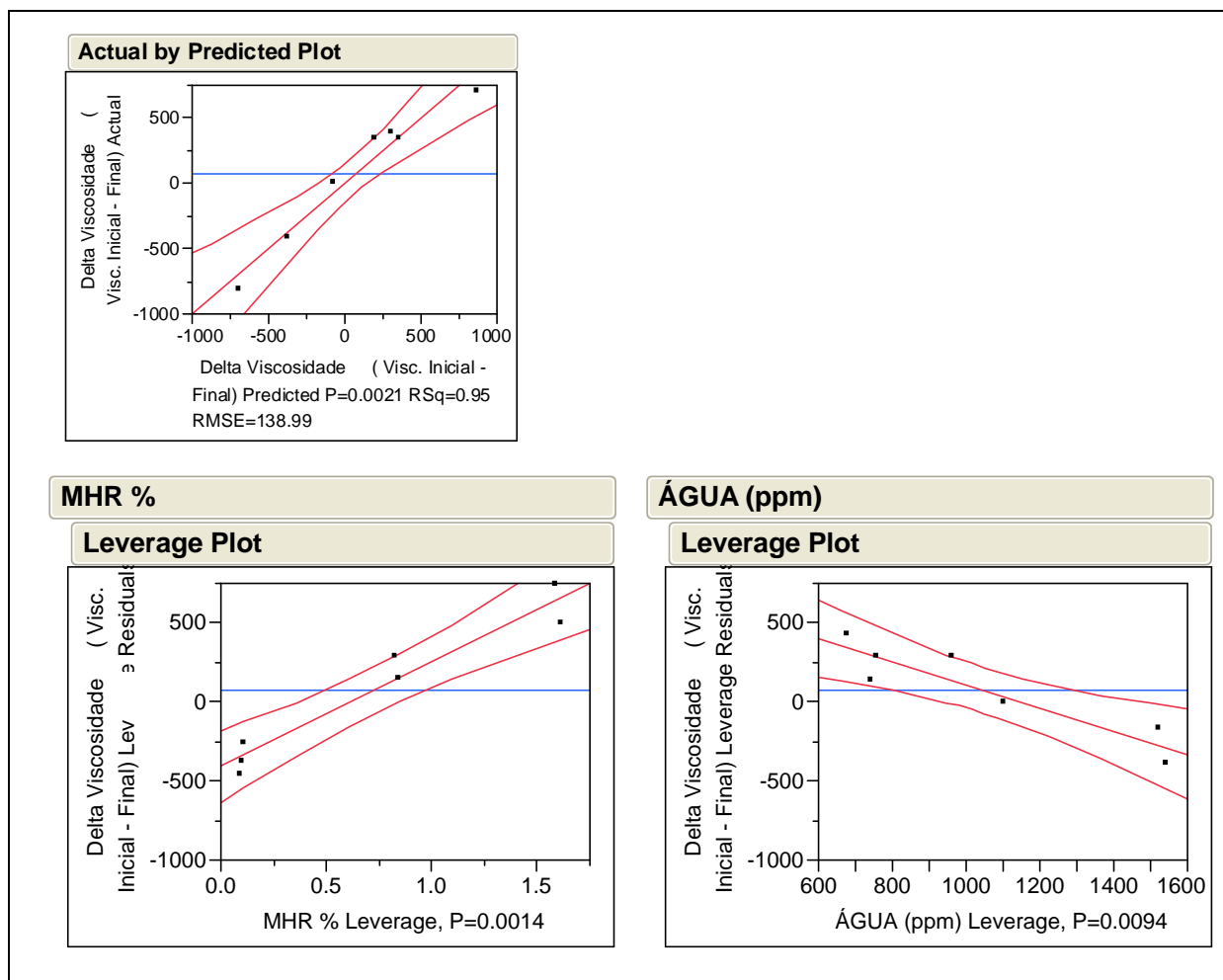


Figura 5.1: Gráfico de predição estatística da viscosidade da resina base em relação aos teores de água e MHR.

Summary of Fit

RSquare	0.953856
RSquare Adj	0.930784
Root Mean Square Error	138.9945
Mean of Response	77.67143
Observations (or Sum Wgts)	7

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	2	1597431.8	798716	41.3425
Error	4	77277.9	19319	Prob > F
C. Total	6	1674709.7		0.0021*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	350.21621	179.9554	1.95	0.1235
MHR %	661.91856	84.0575	7.87	0.0014*
ÁGUA (ppm)	-0.728735	0.155423	-4.69	0.0094*

Tabela 5.2: Resumo estatístico da viscosidade da resina base em relação aos teores de água e MHR.

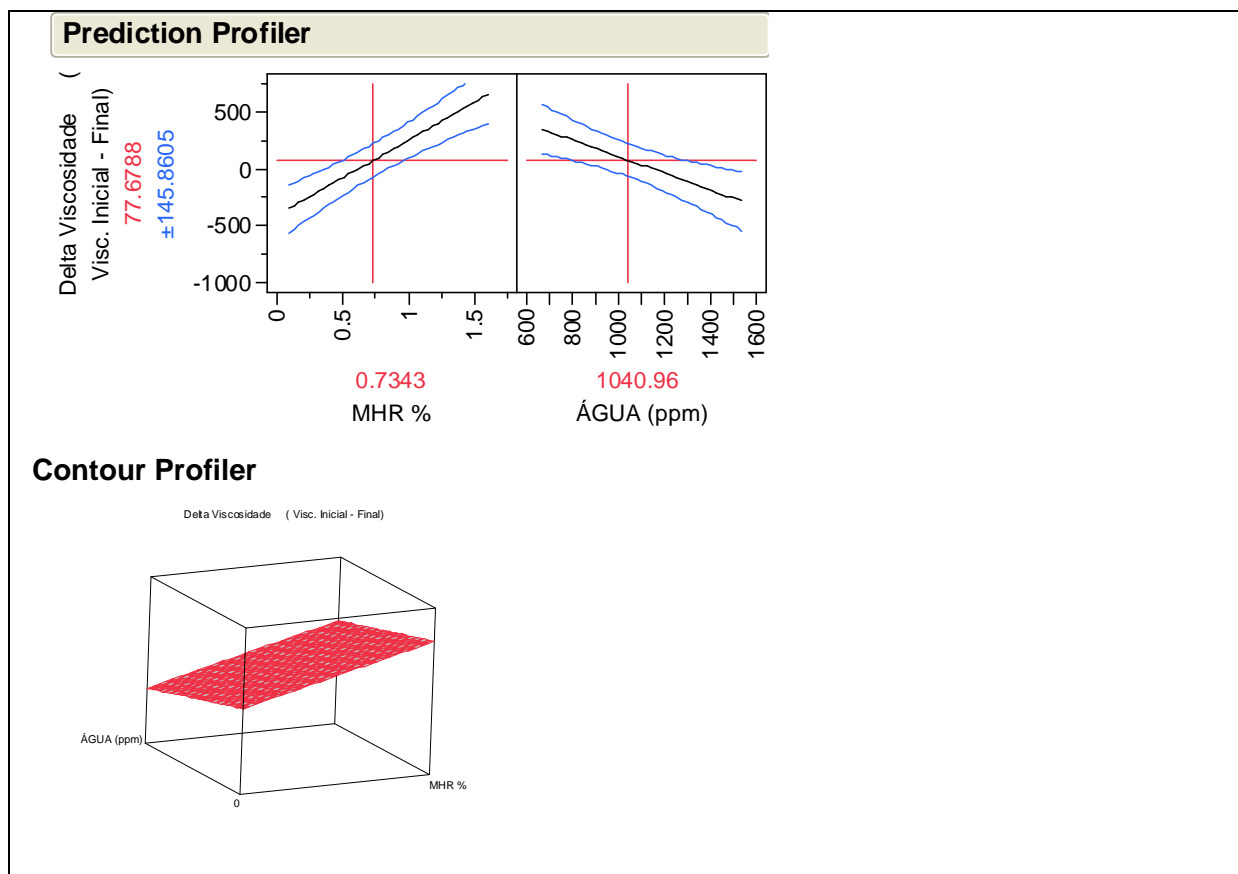


Figura 5.2: Gráfico do Modelo estatístico da viscosidade da resina base em relação aos teores de água e MHR.

Os resultados demonstraram que a viscosidade da resina é inversamente proporcional ao aumento do teor de água na resina (Figura 5.1), uma vez que a viscosidade da água é muito inferior à viscosidade da resina (1 cps na temperatura ambiente⁵¹).

E podemos observar na Figura 5.2 que a viscosidade da resina é diretamente proporcional ao acréscimo da % de MHR na mesma, devido as ligações de hidrogênio oriundas das hidroxilas do MHR³⁶.

5.2 Análise da Correlação existente entre a Viscosidade da Resina Epoxi do Sistema em relação à variação dos Teores de Água e MHR.

Com o mesmo intuito de avaliar as correlações da viscosidade com os teores de MHR e Água nas amostras da resina epóxi, foram adicionadas às amostras preparadas para o estudo anterior na mesma quantidade proporcional m /m do mesmo diluente reativo (Tabela 5.3), e foram avaliados a variação das propriedades

de viscosidade em relação da variação dos teores de água e MHR da resina base na resina final do sistema. Para esta formulação foi utilizado um recipiente fechado, pois foi observado durante o estudo, que em recipiente aberto quando o mesmo era aquecido para homogeneizar a amostra, este absorvia umidade do ar aumentando a quantidade de água do sistema, para eliminar este efeito foram utilizados frascos de alumínio com tampa de alta pressão e realizado a preparação em sistema fechado. Os resultados apresentados na Tabela 5.4 demonstraram uma pequena correlação existente no sistema entre os teores de água e MHR, no entanto, não tão significativa como no primeiro caso:

Padrão	MHR Inicial %	Viscosidad e Inicial cps	ÁGUA da Resina Epoxi do Sistema ppm	Viscosidade da Resina Epoxi do Sistema cps
--	0.09	9651	763	1298.73
- 1/2	0.1	9228.55	1119	1270
+ -	0.1	8839.55	1530	1244.99
1/2 -	0.83	9992.6	717	1340.56
- +	1.6	10353	689	1492.39
++	1.6	10042	1530	1297.47

Tabela 5.3 Resultados das análises de viscosidade e água da Resina Epoxi do Sistema formulada no laboratório.

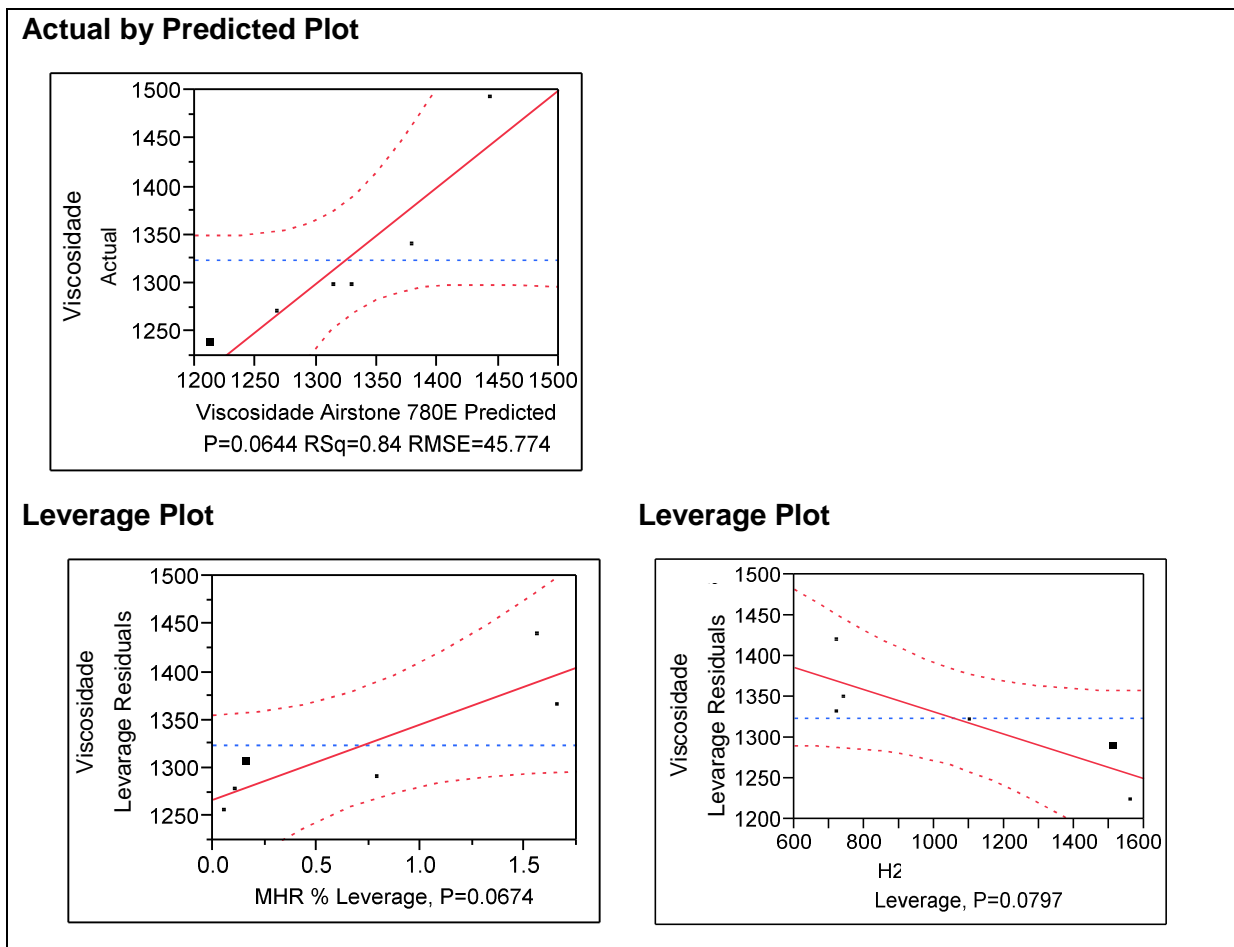


Figura 5.3: Gráfico de predição estatística da viscosidade da resina Epoxi do Sistema em relação aos teores de água e MHR.

Summary of Fit

RSquare	0.839366
RSquare Adj	0.732277
Root Mean Square Error	45.77359
Mean of Response	1324.023
Observations (or Sum Wgts)	6

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	2	32844.751	16422.4	7.8380
Error	3	6285.666	2095.2	Prob > F
C. Total	5	39130.416		0.0644

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	1410.4386	62.2132	22.67	0.0002*
MHR %	78.015104	27.7748	2.81	0.0674
ÁGUA Airstone 780E	-0.13477	0.05164	-2.61	0.0797

Prediction Expression

$$= 1410.43862490472 + 78.0151041822596 * \text{MHR}\% + -0.134769533632 * \text{H2C}$$

Tabela 5.4 Resumo estatístico da da viscosidade da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR.

Na qual os resultados demonstraram o mesmo comportamento de viscosidade da resina Epoxi inicial que em relação ao aumento dos teores de água e MHR conforme Figura 5.4:

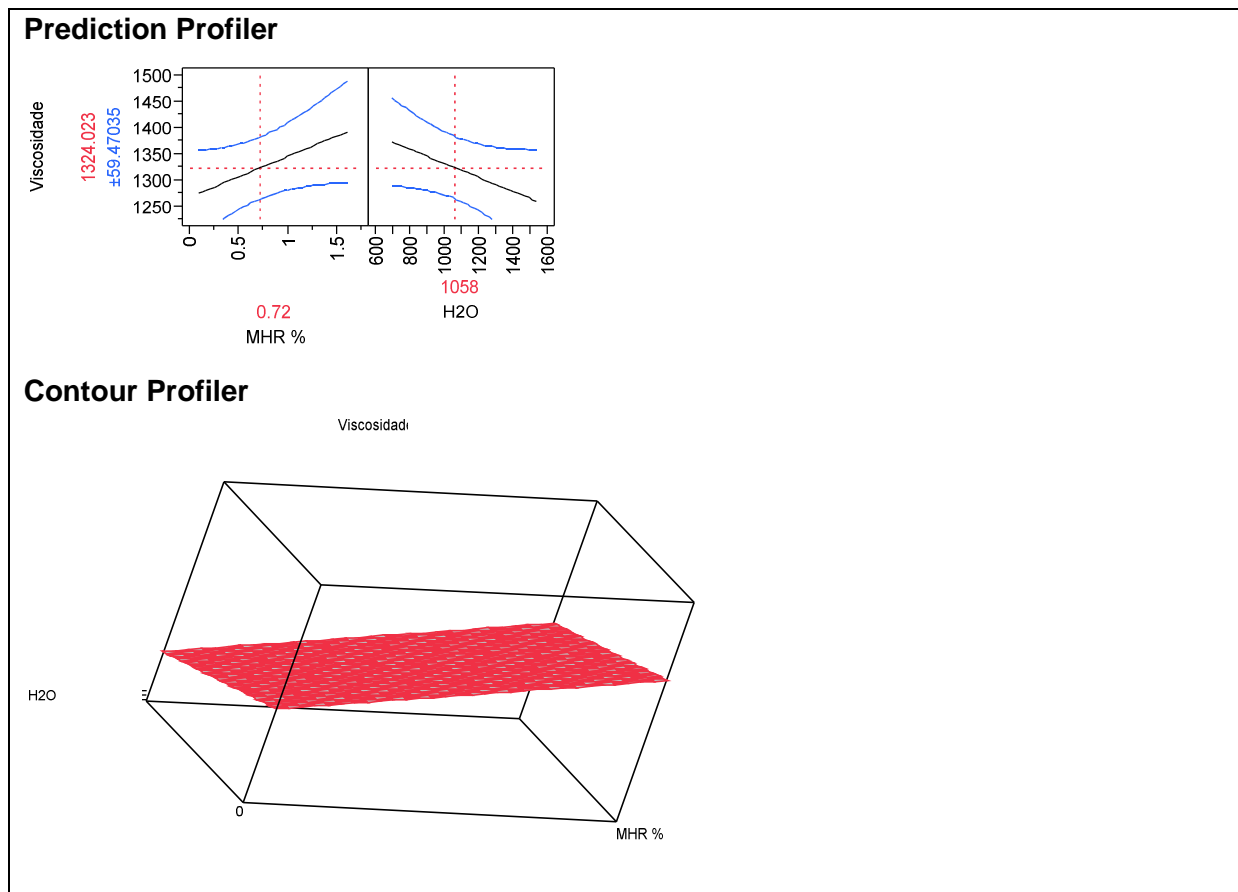


Figura 5.4: Gráfico do modelo estatística da viscosidade da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR.

Observamos nas Figuras 5.3 e 5.4 para o comportamento da viscosidade em relação á viscosidade e água, uma influência maior da variação da viscosidade em relação á variação do teor de MHR e que segue a equação descrita na Tabela 5.4. Sendo que a viscosidade inicial de 9651 cps da resina base foi diluída para 1298.7 cps e a resina com a mesma concentração inicial de água e com o máximo de MHR reduziu a viscosidade de 10357 cps para 1492 cps. Ou seja, a concentração de MHR na resina inicial impacta significativamente na viscosidade da resina final, apesar que esta viscosidade ainda será diluída bruscamente quando à esta resina for incorporado o agente de cura do sistema epoxi em questão, no entanto, como a especificação da resina deste sistema é máximo 1500 cps este item é importante na preparação deste sistema, pois não se pode aumentar a quantidade de diluente na

resina além de determinado limite, sob o risco de comprometer as propriedades mecânicas do sistema epoxi após a cura.

E no tocante à variável do teor de água, observamos através da equação contida na Tabela 5.5 que a água reduz a viscosidade. Este item parece favorecer a processabilidade reduzindo a viscosidade, mas é importante comentar que é conhecido que a água pode aumentar a reatividade da resina⁵² e conseqüentemente encurtar a janela de tempo de utilização do sistema pelo efeito na aceleração do aumento da viscosidade por reação. Neste sentido, foram realizadas análises com DSC e Reometro para avaliar o comportamento reocinético do sistema. A água também pode advir do agente de cura não contemplado neste estudo.

5.3 Estudo Calorimétrico da Reação de Cura

O acompanhamento calorimétrico da reação de cura para este sistema estudado foi realizado através da Calorimetria Diferencial de Varredura, o qual foi utilizado para determinar a Tg e Estalpia das amostras em estudo.

5.3.1 Estudo da Temperatura de Transição Vitrea

Os parâmetros do estudo de transição Vitrea estão apresentados na Tabela 5.6, estes dados foram determinados com base nos resultados experimentais visando a obtenção de um filme homogêneo e a cura completa da resina. Foi verificado através do experimento de DSC que as misturas preparadas, após serem submetidas a um segundo aquecimento, não apresentavam mais um pico de exotérmico, concluindo que a cura foi completa, conforme apresentado no apêndice 2 através da figura ilustrativa de um termograma.

Conforme resultados das amostras Tabela 5.5 observou-se que o desvio padrão dos resultados de Tg foi de 0,63 °C e que a diferença entre o valor mínimo e máximo foi de 1,4 °C, ou seja considerando o desvio intrínscio da análise podemos dizer que não foi observado interferência dos teores de água e MHR na complementação da cura do sistema.

E no tocante á temperatura onset notamos uma similaridde nos resultados tendo a temperatura mínima 73,7 °C e máxima de 77,45 °C, na qual não observamos correlação das variáveis em estudo com este quesito.

Padrão		ÁGUA da Resina do Sistema ppm	MHR da Resina Inicial %	Onset Temperature °C	Tg °C
+-	1	1530	0.1	73,6	99,8
1/2 -	3	1119	0.1	77,08	98,5
--	2	763	0.09	77,45	98,4
- 1/2	4	717	0.83	76,14	98,7
-+	5	689	1.6	74,37	99,8
++	6	1530	1.6	74,76	99,2

Tabela 5.5 Resultados de Tg através do DSC da Resina do Sistema em relação aos teores de água e MHR.

5.3.2 Estudo da variação da Entalpia

A determinação dos parametros de ΔH foi realizada através de um programa que acompanha o equipamento. Inicialmente foi traçada uma linha base (LB) a partir da qual determinou-se a temperatura inicial (Ti) e a temperatura final (Tf) do processo de cura exotérmico. A integração do pico exotérmico representa o calor total (ΔH_T), envolvido na reação podendo ser expresso em $J.g^{-1}$, kJ por EEW. Devido a dificuldade de se definir o inicio e final da reação desprezou-se 5% da área inicial e final das curvas do termograma do DSC, conforme indicado no apêndice 3 através da figura ilustrativa do termograma com a indicação do espaço da área inicial desprezada.

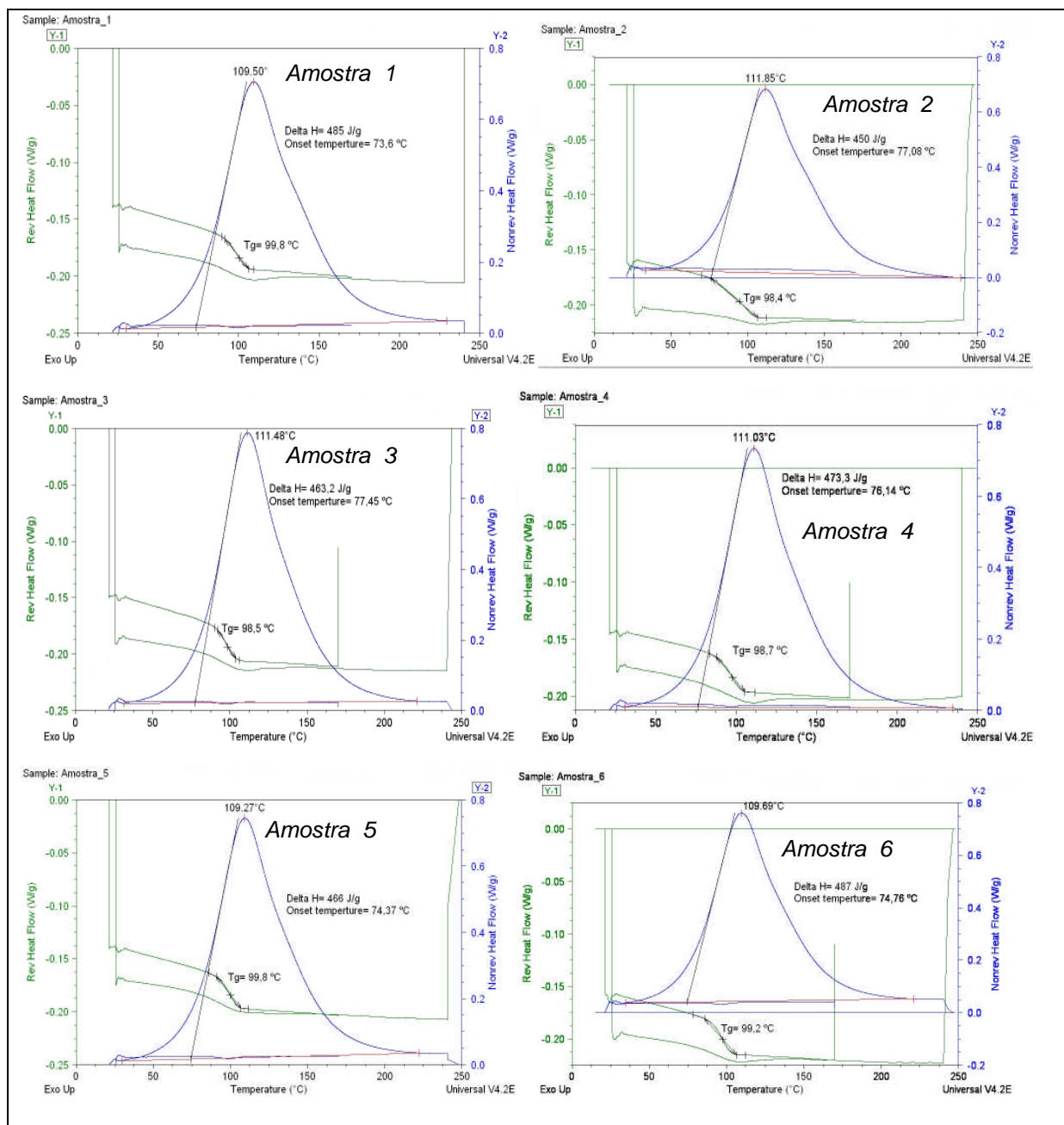


Figura 5.5: Termograma das amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6 da Resina do Sistema em relação aos teores de água e MHR.

Utilizando os dados dos termogramas da Figura 5.5 criou-se a Tabela 5.6, a qual apresentou uma variação no valor da entalpia de 37 J/g entre o valor máximo e mínimo, sendo o de menor valor foi de 450 J/g, sendo o resultado da amostra que continha a menor concentração de água e de MHR, e o de maior valor foi de 487 J/g o da amostra que continha maior concentração de água e MHR:

Padrão		ÁGUA Resina do Sistema ppm	MHR da Resina Inicial %	Onset Temperature °C	Tg °C	Delta H J/g
+-	1	1530	0.1	73,6	99,8	485
1/2 -	3	1119	0.1	77,08	98,5	463,2
--	2	763	0.09	77,45	98,4	450
- 1/2	4	717	0.83	76,14	98,7	473,3
-+	5	689	1.6	74,37	99,8	466
++	6	1530	1.6	74,76	99,2	487

Tabela 5.6 Dados entalpia das amostras da resina do sistema com endurecedor Airstone 786H em relação aos teores de água e MHR.

Apesar da diferença entre as amostras não serem grandes observou-se estatisticamente uma correlação existente entre as variáveis MHR e água da resina base com a variável entalpia. A correlação entre os dados foram validados pelos dados apresentados na Figura 5.6 e Tabela 5.7.

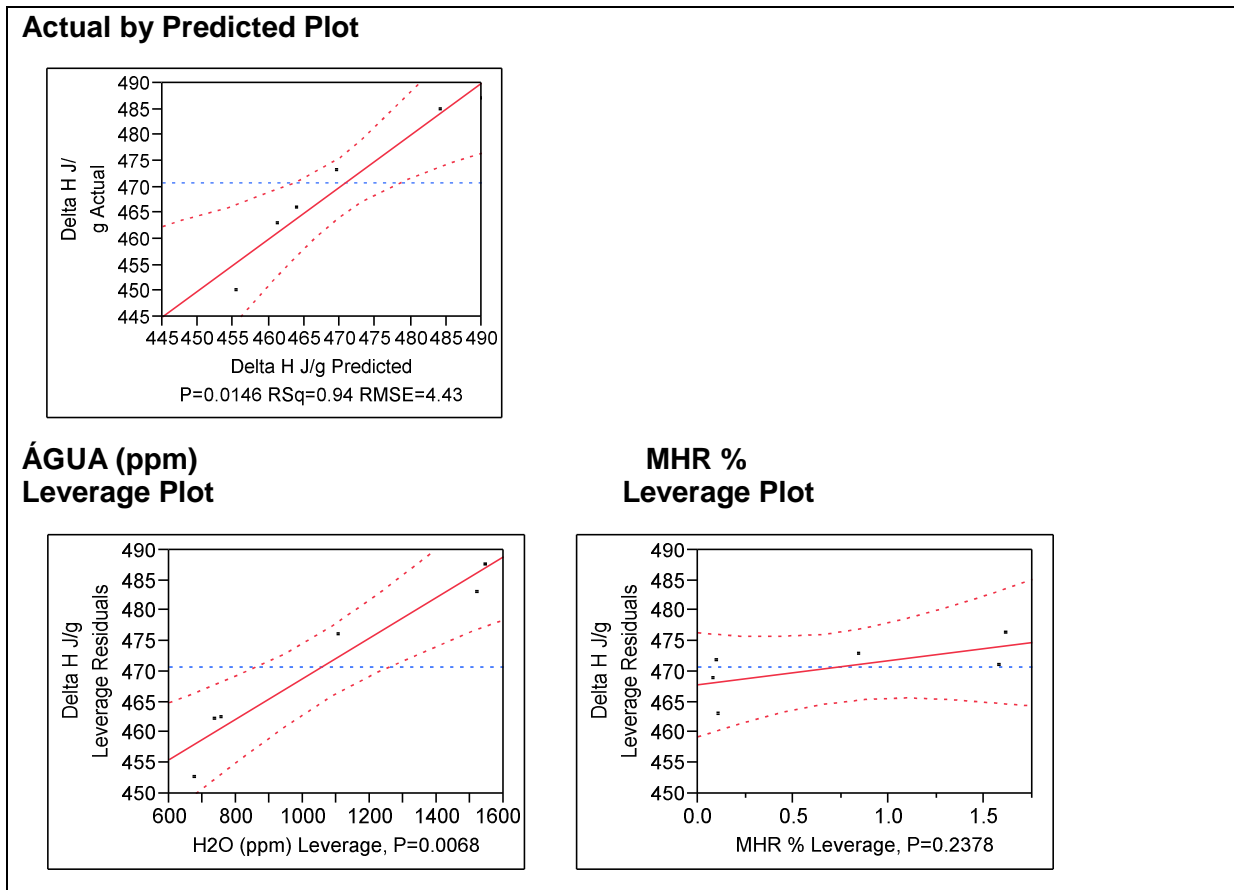


Figura 5.6: Gráfico de predição estatística da Entalpia da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR.

Summary of Fit

RSquare	0.940337
RSquare Adj	0.900562
Root Mean Square Error	4.430041
Mean of Response	470.7167
Observations (or Sum Wgts)	6

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	2	927.93255	463.966	23.6413
Error	3	58.87579	19.625	Prob > F
C. Total	5	986.80833		0.0146*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	432.79518	5.839314	74.12	<.0001*
ÁGUA (ppm)	0.0332608	0.004979	6.68	0.0068*
MHR %	3.9463089	2.683615	1.47	0.2378

Tabela 5.7 Resumo estatístico da Entalpia da resina Do Sistema em relação aos teores de água e MHR.

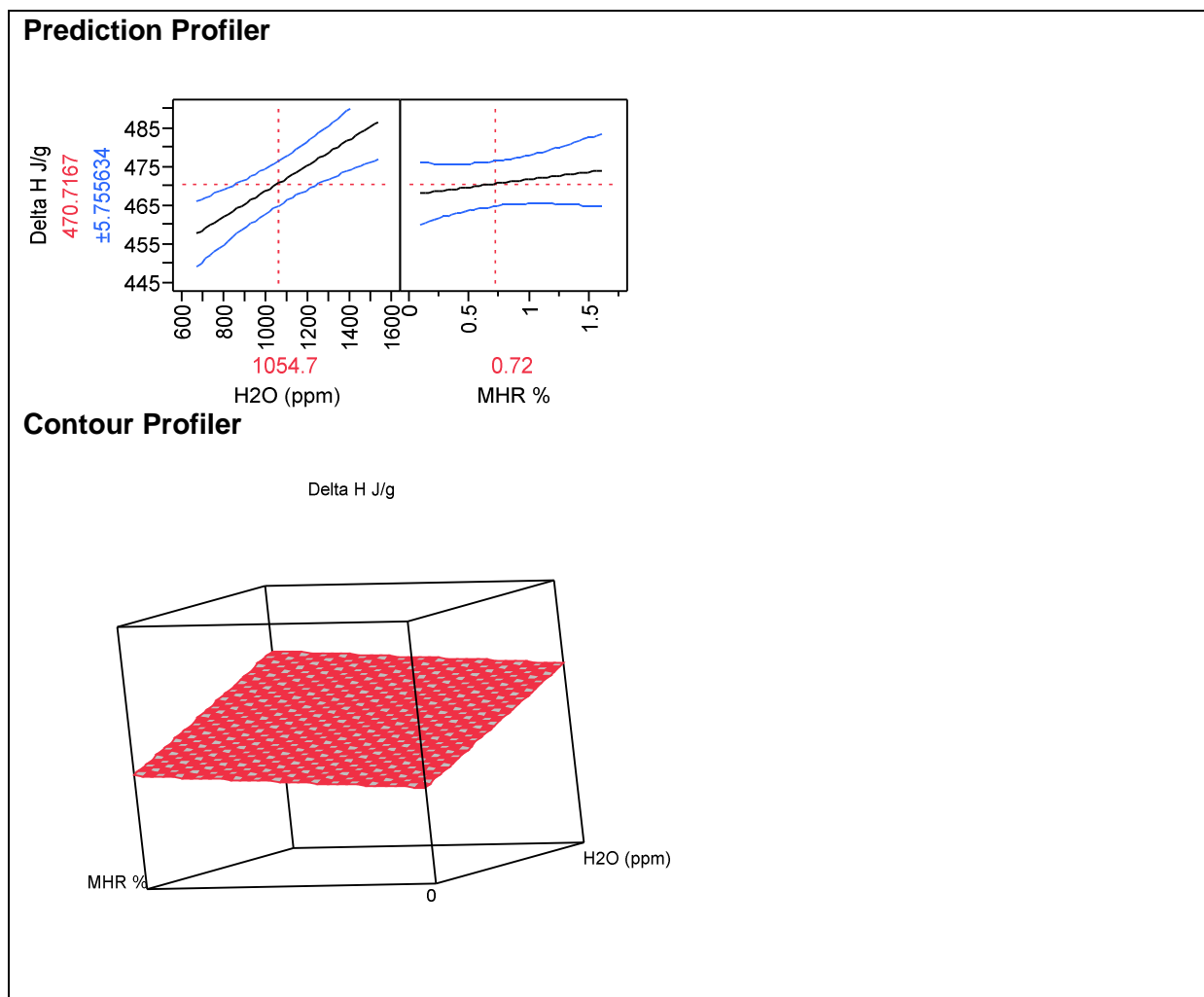


Figura 5.7: Gráfico do modelo estatística da Entalpia da resina do Sistema em relação aos teores de água e MHR.

Conforme dados da Figura 5.7 podemos observar um aumento do valor da entalpia proporcional ao aumento do teor de água, provavelmente devido ao fato do endurecedor poder complexar com duas moléculas de água em processo exotérmico. Já no caso do aumento do teor de MHR observamos um aumento, mas não tão acentuado. Como neste estudo foram utilizados valores de água com máximo 1550 ppm, apesar de que o limite de especificação máximo é de 800 ppm, não foi possível observar uma variação dos valores de entalpia tão expressiva. No entanto, é interessante observar que mesmo em concentrações como esta em estudo, apresentou a tendência, na qual a água apresentou maior impacto no aumento da entalpia.

5.4 Estudo do Comportamento Dinâmico Mecânico

Para o estudo do comportamento Dinâmico Mecânico do sistema Epoxi foi utilizado o Rheometro ARES, com os parâmetros imputados no ARES Rheometer Equipamento, conforme descrito na Tabela 4.4 para realização dos testes deste estudo.

Para uma melhor visualização do impacto das variáveis água e MHR oriundos da resina Epóxi utilizada neste sistema, foi utilizado um sistema lento com o endurecedor Airstone 786H, e as amostras foram submetidas aos mesmos parâmetros de testes, incluindo mesma temperatura de isoterma, na qual a temperatura foi mantida em 40 °C conforme apresentado na Figura 5.8, com um desvio de 0,078 °C entre os limites superior e inferior. Esta temperatura é similar á temperatura de aplicação, e é uma temperatura na qual pode-se observar o comportamento do sistema avaliando o impacto das variaveis em estudo.

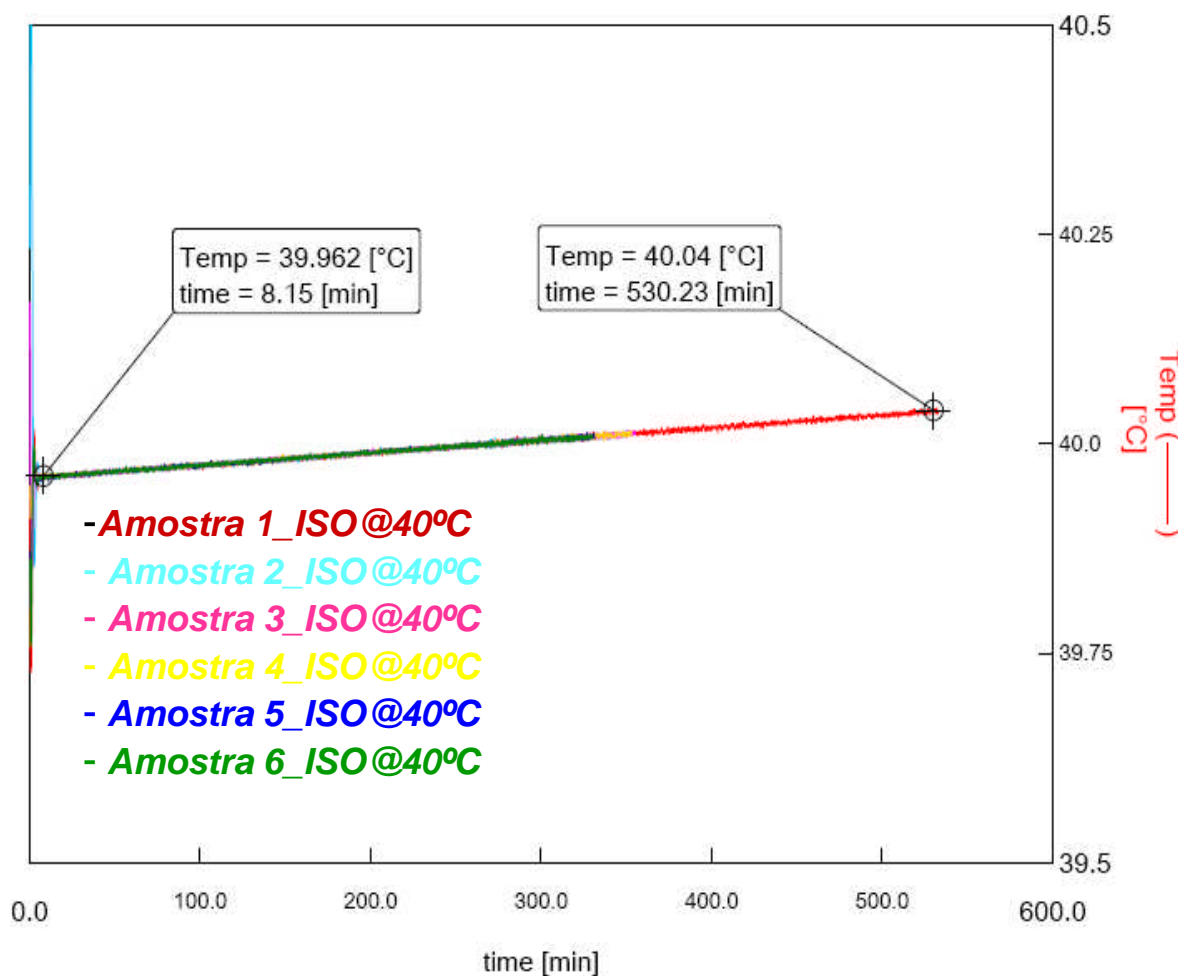


Figura 5.8: Gráfico da temperatura em relação ao tempo das amostras 1 a 6 resina do sistema, os quais foram realizados no Rheometro Ares.

5.4.1 Estudo do Comportamento Dinâmico Mecânico – Tempo de Gel

Através do estudo de DMA foi observado o comportamento do tempo de Gel ($G'G''$) conforme Tabela 5.8, na qual pode-se observar uma correlação da concentração de MHR em relação ao tempo de Gel, sendo que as amostras com maior concentração em MHR (amostras 5 e 6) apresentaram menor tempo de Gel 330.88 e 329.36 minutos respectivamente.

Padrão		ÁGUA (ppm)	MHR %	$G'G''$ (min)
		Resina do Sistema	Resina Epóxi	
+-	1	1530	0.1	359.38
1/2 -	3	1119	0.1	353.82
--	2	763	0.09	348.73
- 1/2	4	717	0.83	352.64
-+	5	689	1.6	330.88
++	6	1530	1.6	329.36
N ($G'G''$)	Min. ($G'G''$)	Max. ($G'G''$)		
6	329.36	359.38		

Tabela 5.8 Resultados de tempo de gel encontrados nas amostras 1 a 6 da resina do Sistema, os quais foram realizados no Rheometro Ares.

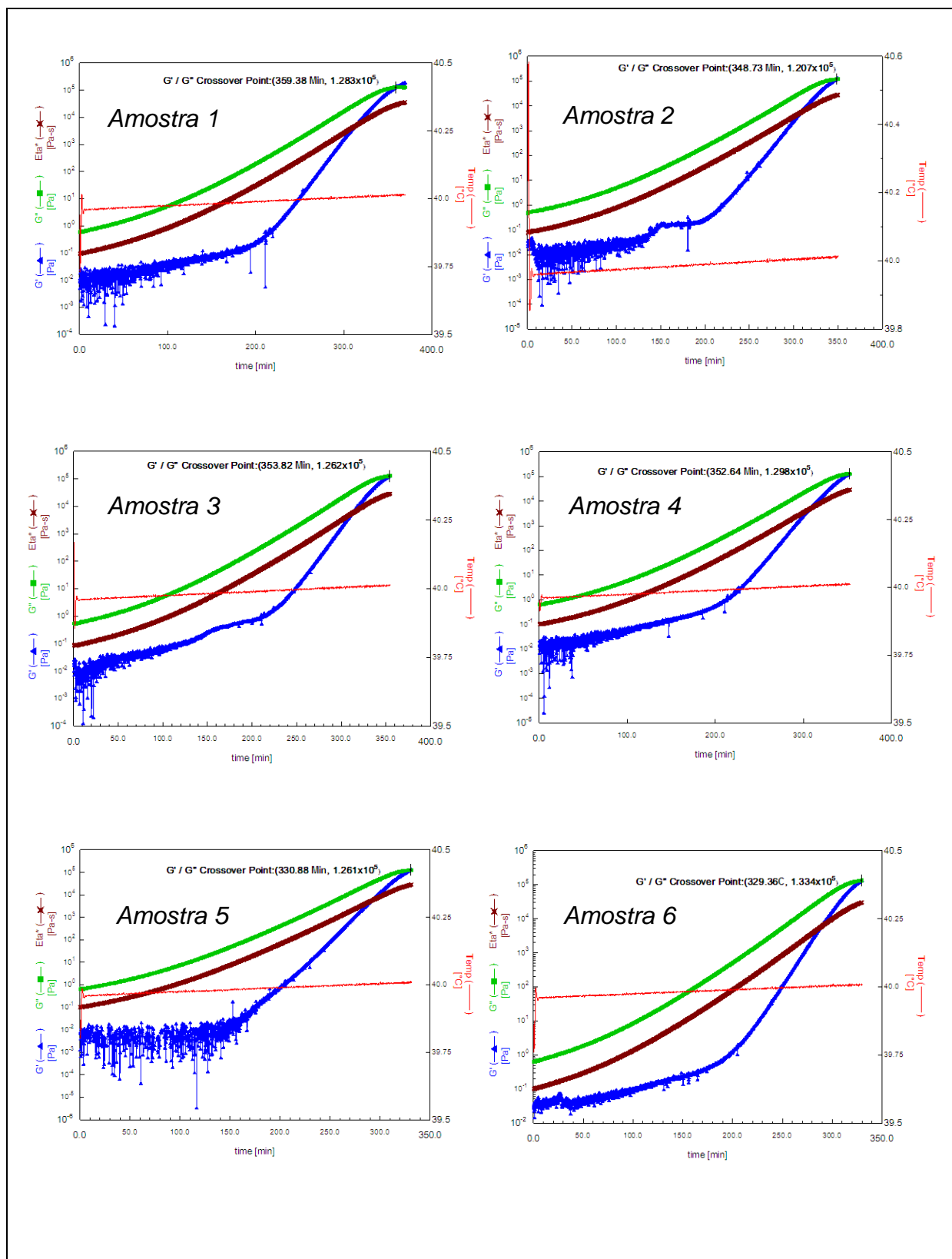


Figura 5.9 : Gráficos obtidos com o auxílio do Rheometro Ares em Isoterma de 40° C plotando as variáveis Eta^* $G'G''$ em função do tempo, para às amostras de 1 a 6 do sistema Airstone. O ponto de Gel é definido pelo cruzamento entre as linhas G' e G'' , e a viscosidade Eta^* é expressa em Pas-s.

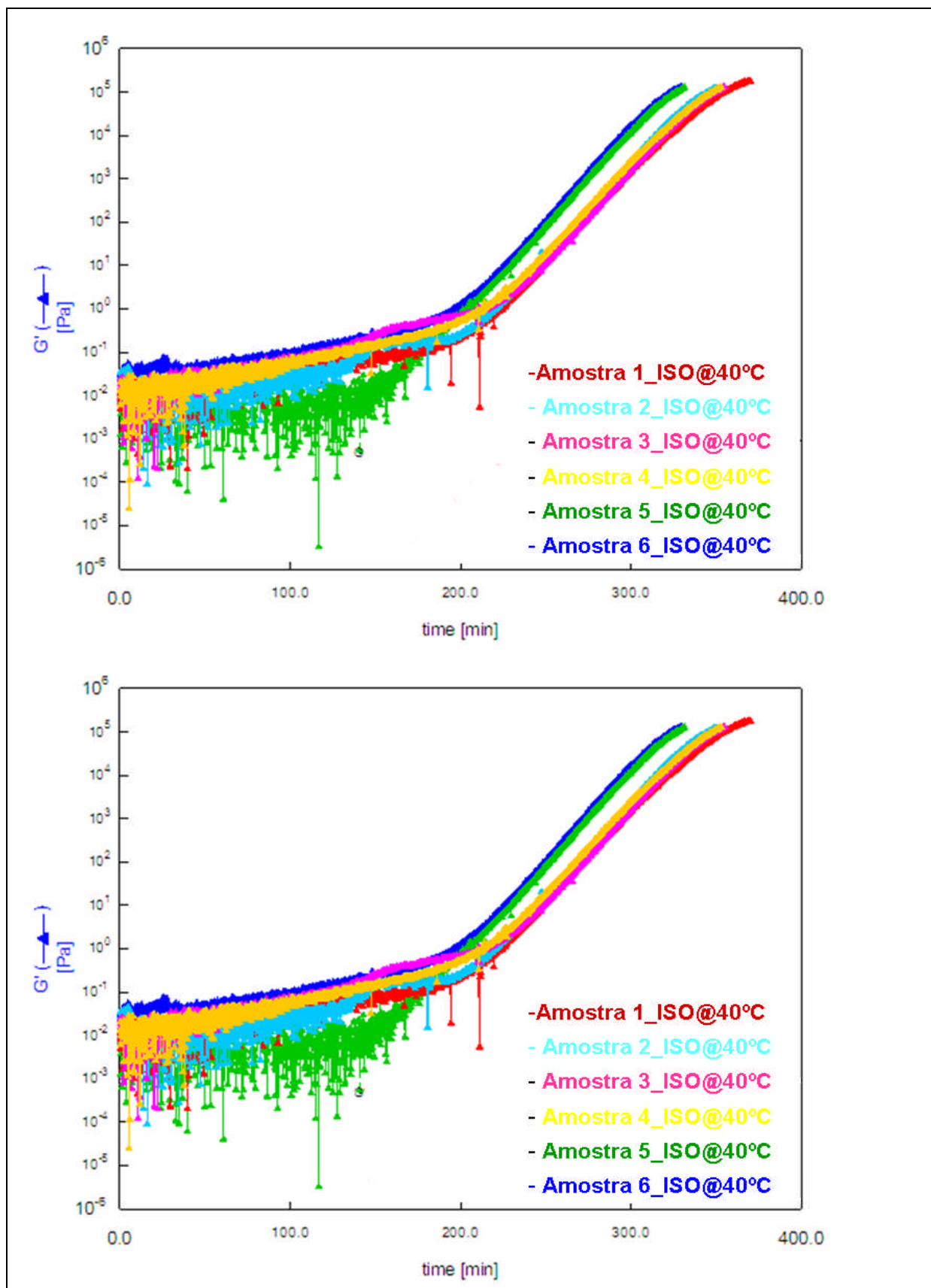


Figura 5.10: Compilação das curvas G' e G'' referente às amostras de 1 a 6 da resina do sistema, os quais foram realizados no Rheometro Ares. Analisando os dados através das Figuras 5.9 e 5.10 observa-se que as curvas das amostras 5 e 6 referente às com concentração maior de MHR se separaram do

grupo das demais amostras. Apesar que as amostras 1 a 4 apresentarem alguma correlação quando comparadas por grupo, como por exemplo, quando se compara o grupo das amostras com mínimo de água, no entanto os resultados de tempo de Gel da Tabela 5.8 não apresentaram uma boa correlação estatística, conforme Figura 5.11 e Tabela 5.9.

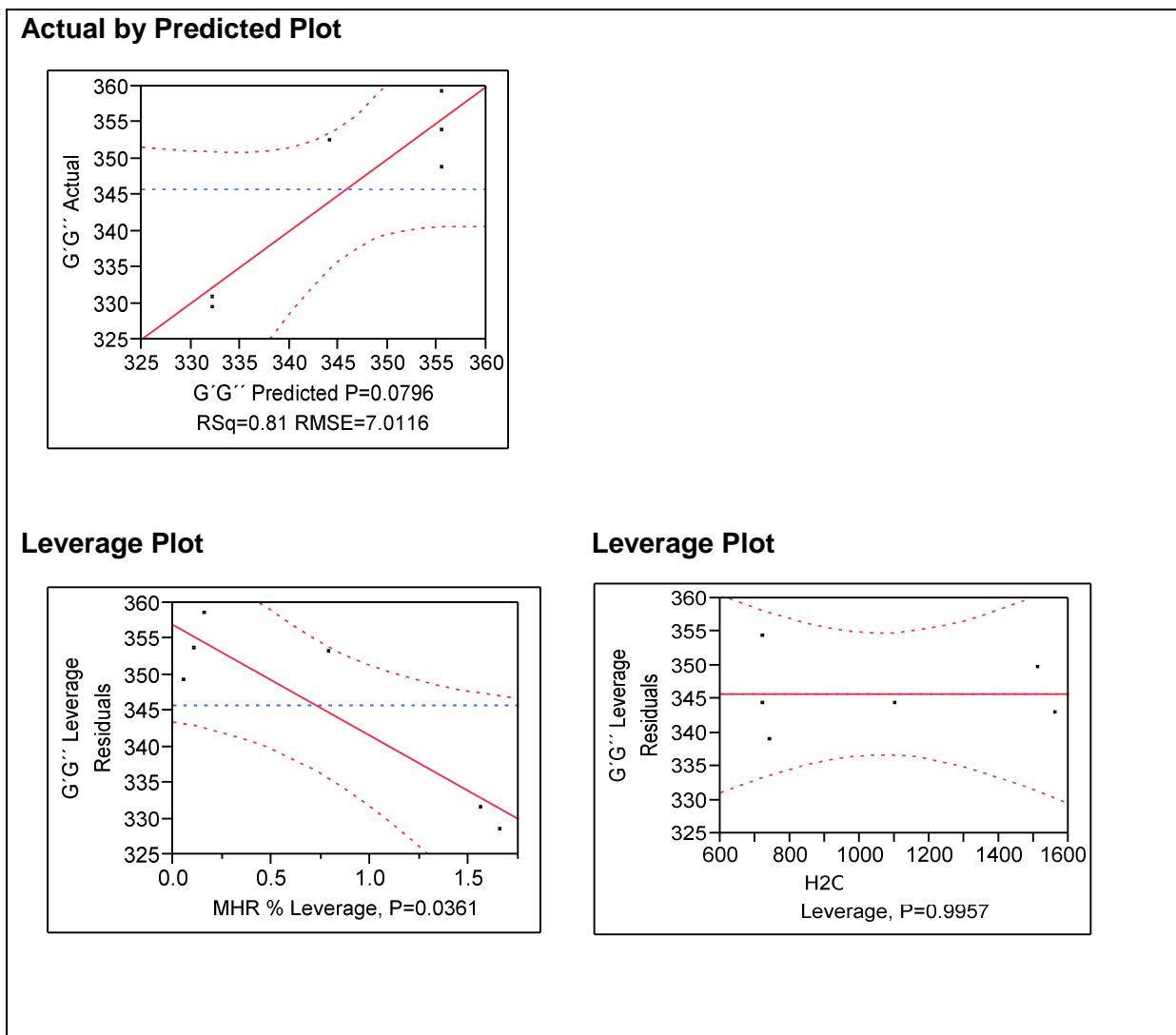


Figura 5.11: Gráfico de predição estatística do tempo de Gel G'G'' da resina do Sistema em relação aos teores de água e viscosidade da resina base.

Summary of Fit

RSquare 0.814943
 RSquare Adj 0.691572
 Root Mean Square Error 7.011612
 Mean of Response 345.8017
 Observations (or Sum Wgts) 6

Analysis of Variance

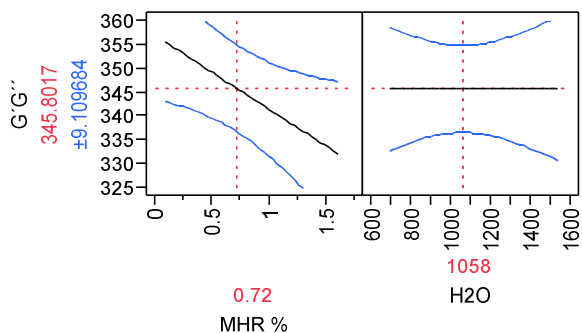
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Model	2	649.49919	324.750	6.6056	
Error	3	147.48809	49.163		0.0361*
C. Total	5	796.98728			0.0796

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	356.86443	9.529834	37.45	<.0001*
MHR %	-15.43244	4.254551	-3.63	0.0361*
ÁGUA	4.5933e-5	0.00791	0.01	0.9957

Tabela 5.9 Resumo estatístico da correlação da água e MHR x G'G'' da resina Do Sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.

Prediction Profiler



Contour Profiler

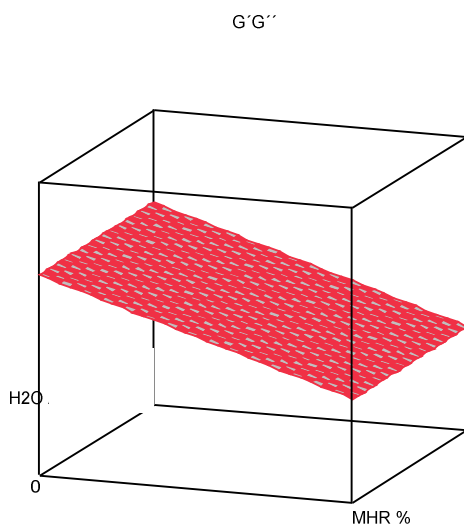


Figura 5.12: Gráfico do Modelo estatística do tempo de Gel G'G'' da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.

Analisando os dados das Figuras 5.12, 5.13 e Tabela 5.9 notam que variação do teor de água não apresentou variação no tempo de gel, quando comparadas com a variação referente à variação impactada pelo teor de MHR, a qual apresentou uma correlação inversamente proporcional ao aumento do tempo de Gel.

Este comportamento passa ser interessante para o processo de infusão a vácuo, se o mesmo ocorrer após o tempo de infusão, pois a partir deste tempo o interesse do processo passa a ser um tempo menor de cura, para liberação da peça resultante do processo para fase de acabamento. Mas se este comportamento ocorrer dentro do tempo de infusão, este passa a ser prejudicial ao processo, pois se o produto começa a gelificar antes, isto significa um aumento da viscosidade o que dificultaria a infusão.

Observando a Figura 5.10, notamos um aumento significativo da viscosidade a partir do gráfico de tempo de Gel no tempo de 100 min., ou seja, após o tempo de infusão esperado para este processo é entre 60 e 90 min.. Mas para completar este estudo foi avaliado o comportamento reológico do processo de cura observando os valores de viscosidade versus tempo conforme descrito no item seguinte.

5.4.2 Estudo do Comportamento Dinâmico Mecânico – Viscosidade

Através do estudo de DMA também foi estudado o comportamento da viscosidade, na qual as amostras foram submetidas as mesmas condições e avaliado o comportamento da propriedade viscosidade nos intervalos de 65, 90 e 300 min..

Conforme resultados obtidos na Tabela 5.10 pode se avaliar o comportamento da resina durante os intervalos de tempo da reação, os mesmos foram plotados e avaliados através dos dados iniciais 65, 90 e 300 minutos.

Padrão		ÁGUA da Resina do Sistema (ppm)	MHR (%) Resina Inicial	Viscosidade. (Cps) 1min	Viscosidade (Cps) 65 min.	Viscosidade (Cps) 90 min	Viscosidade (Cps) 300 min
+-	1	1530	0.1	96.5	331.5	631.3	2640.9
1/2 -	3	1119	0.1	79.1	295.7	576.7	3731.2
--	2	763	0.09	89.0	306.1	588.7	3140.1
- 1/2	4	717	0.83	115.4	352.9	684.4	3457.6
-+	5	689	1.6	102.1	408.9	848.3	8223.3
++	6	1530	1.6	102.6	449.6	959.1	9899.6

Tabela 5.10 Dados de Viscosidade no Rheometro Ares, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema, realizados na temperatura de 40C, e nos intervalos de Tempo inicial, 65, 90 e 300 minutos.

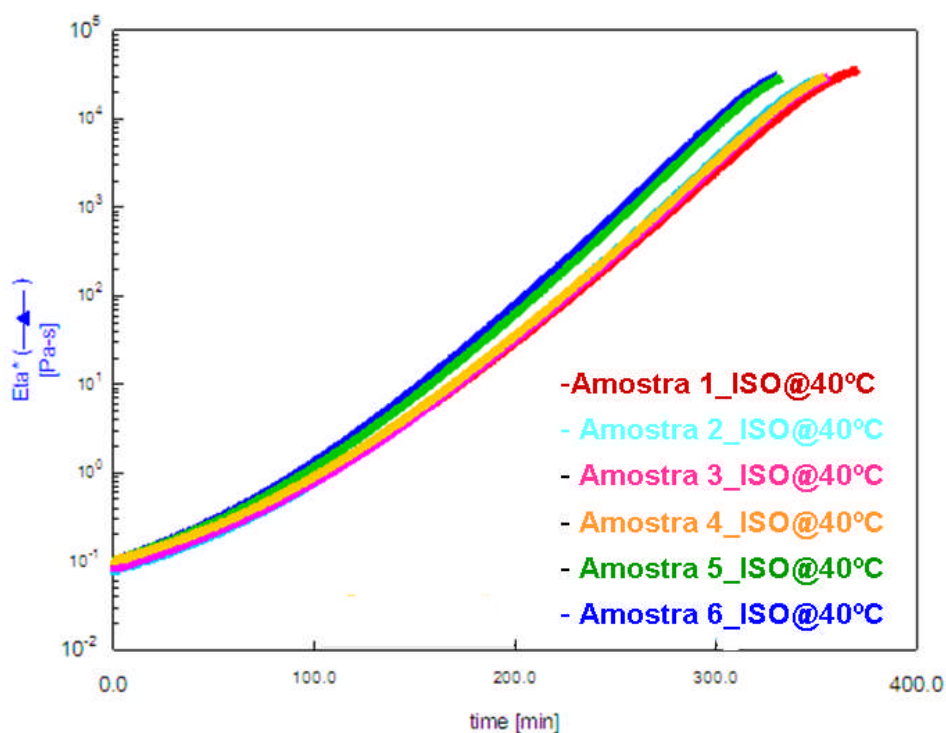


Figura 5.13: Gráfico de Viscosidade da resina do sistema versus o tempo no intervalo de tempo de 0 a 400 minutos.

No gráfico apresentado na Figura 5.13 podemos verificar o perfil total da reação na qual as amostras 5 e 2 apresentaram maior aumento de viscosidade em relação ao tempo, e são estas as amostras com maior concentração de MHR, conforme já observado na análise dos resultados de Gel time.

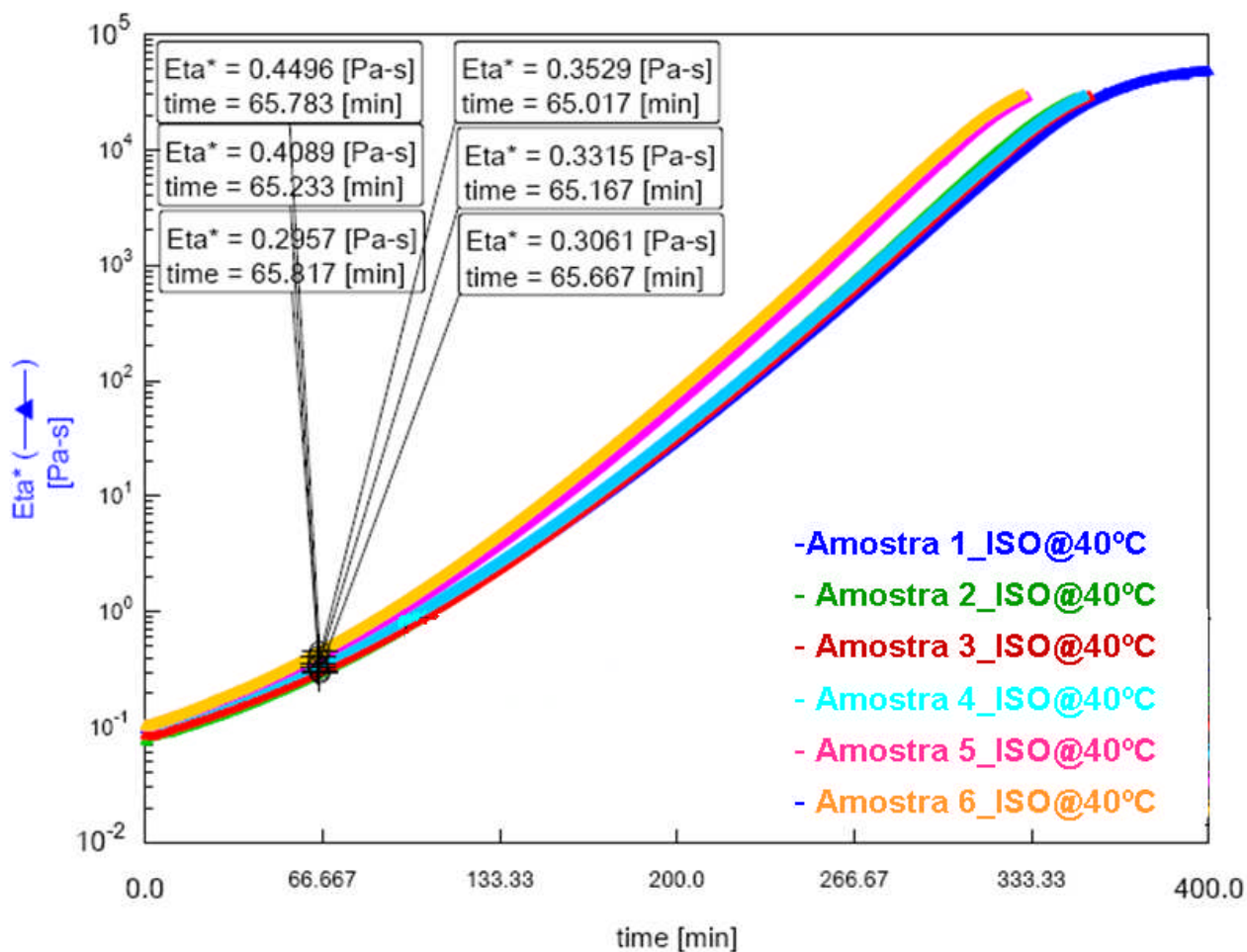


Figura 5.14: Gráfico de viscosidade de 65 minutos, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema, plotados no intervalo de tempo total de 0 a 400 minutos.

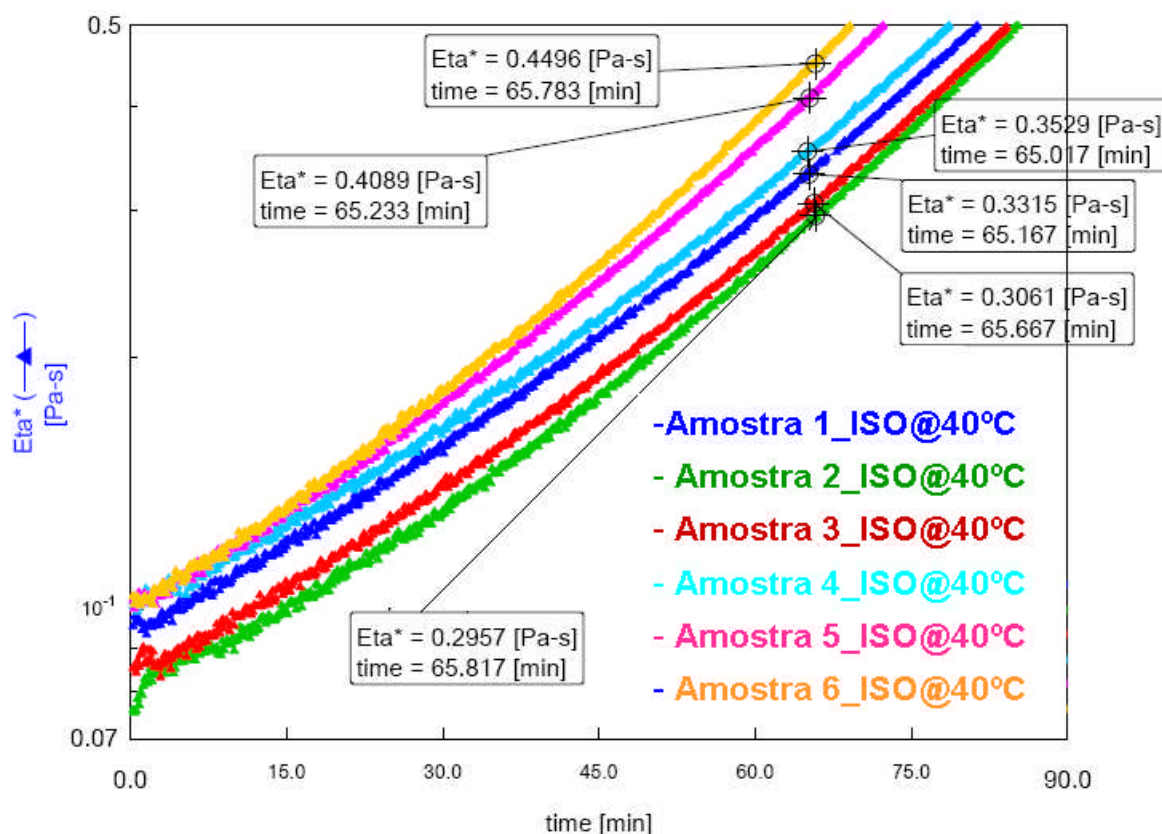


Figura 5.15: Gráfico de viscosidade no tempo de 65 minutos, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema, plotados no intervalo de tempo total de 0 a 90 minutos.

O tempo de 65 min. é o tempo ideal para completar o processo de infusão, notamos conforme Figuras 5.14 e 5.15 que as amostras 5 e 6 (com maior concentração de MHR) atingiram maior viscosidade 409 e 450 cps respectivamente dentro deste intervalo de tempo. Observa-se um pequeno incremento na amostra 6 o que pode ser explicado pela maior quantidade de água, a qual é mais atuante no início da reação, devido ao efeito catalítico da mesma ⁴⁶.

Entretanto no aspecto de aplicação o impacto do teor de MHR na evolução da viscosidade é predominante em relação à água.

Os dados foram plotados e apresentaram a seguinte correlação significativa no gráfico no tempo de 65 min. com $\text{Prob} > 0,0040$, mas não tão significativa no tocante ao comportamento da água $\text{Prob} > |t|: 0,0644$ conforme Figura 5.16, 5.17 e Tabela 5.11.

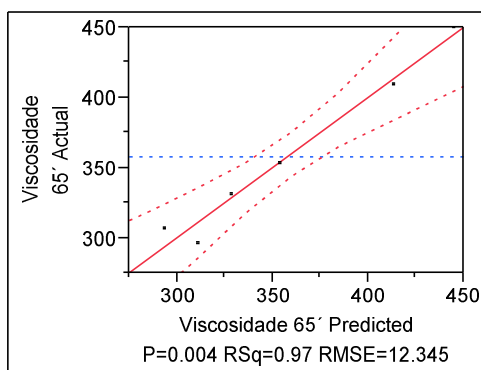
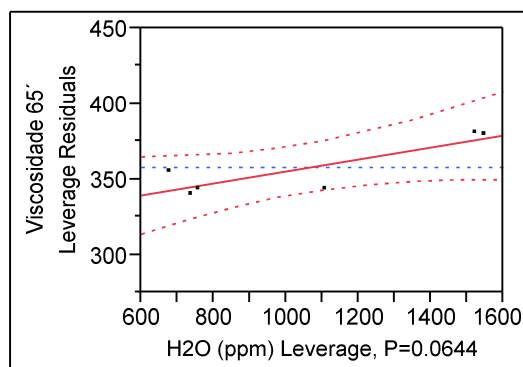
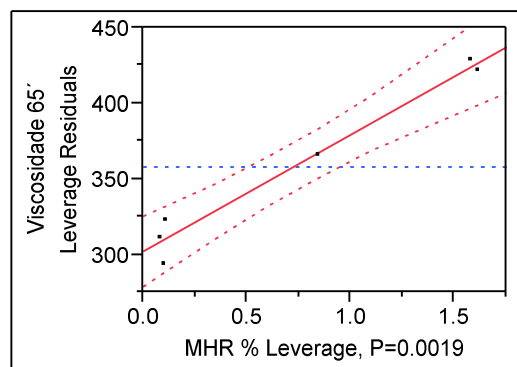
Actual by Predicted Plot**ÁGUA (ppm)
Leverage Plot****MHR %
Leverage Plot**

Figura 5.16: Gráfico de predição estatística do tempo versus a viscosidade no tempo de 65 minutos, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.

Summary of Fit

RSquare	0.974991
RSquare Adj	0.958318
Root Mean Square Error	12.34548
Mean of Response	357.45
Observations (or Sum Wgts)	6

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	2	17825.482	8912.74	58.4784
Error	3	457.233	152.41	Prob > F
C. Total	5	18282.715		0.0040*

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	259.77307	16.2728	15.96	0.0005*
ÁGUA (ppm)	0.0397326	0.013875	2.86	0.0644
MHR %	77.459663	7.478604	10.36	0.0019*

Tabela 5.11 Resumo estatístico do tempo versus a viscosidade no tempo de 65 minutos, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.

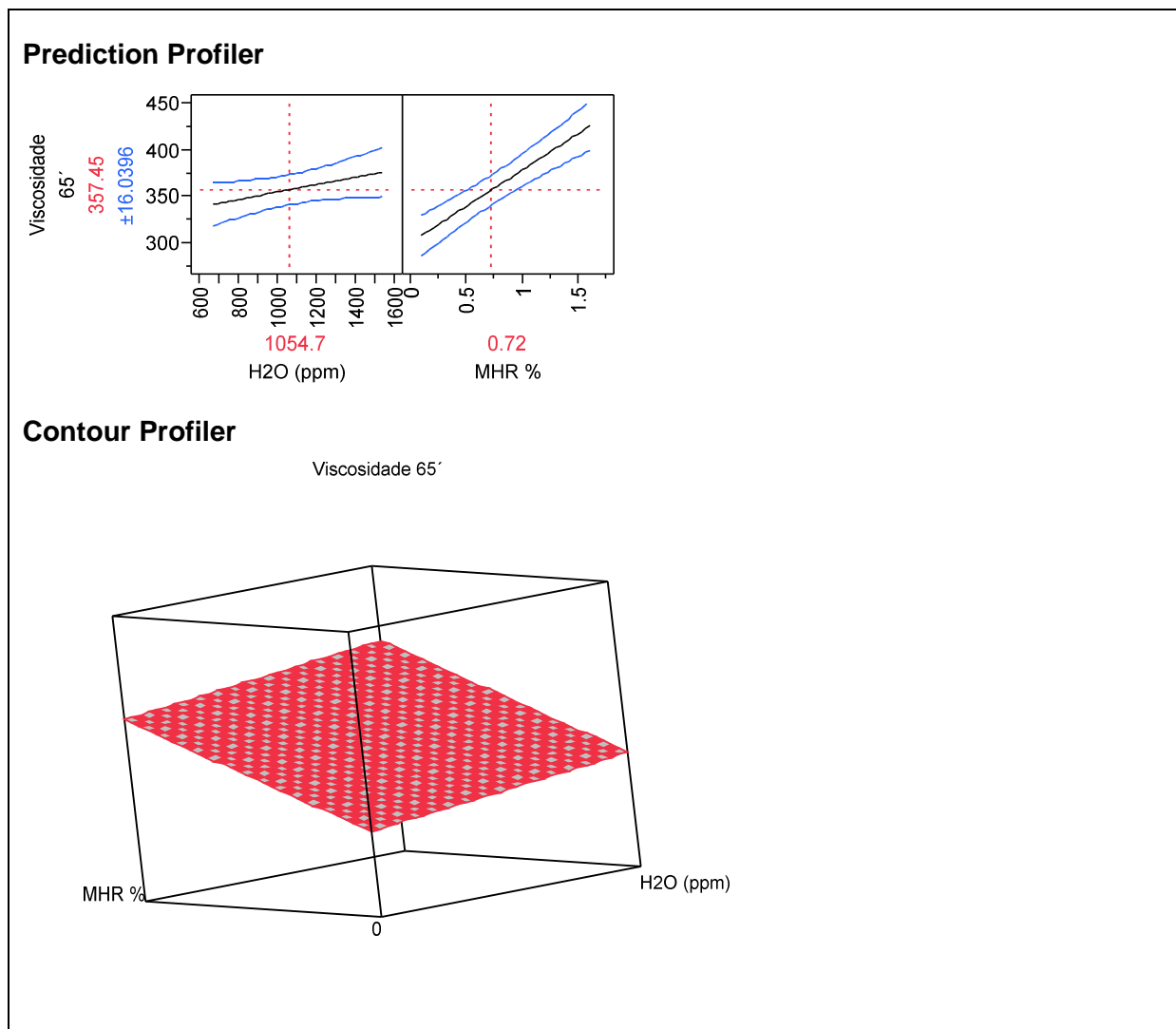


Figura 5.17: Gráfico do Modelo estatístico do tempo versus a viscosidade no tempo de 65 minutos, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.

Através da Figura 5.17 podemos observar o comportamento do aumento da viscosidade proporcional ao aumento do teor de MHR e água, no entanto com um impacto maior no quesito MHR.

Sendo que o mesmo comportamento foi observado no tempo de 90 min., mas com uma correlação mais significativa do que no tempo de 65 min., conforme demonstrado nas Figuras 5.18, 5.19 e Tabela 5.12.

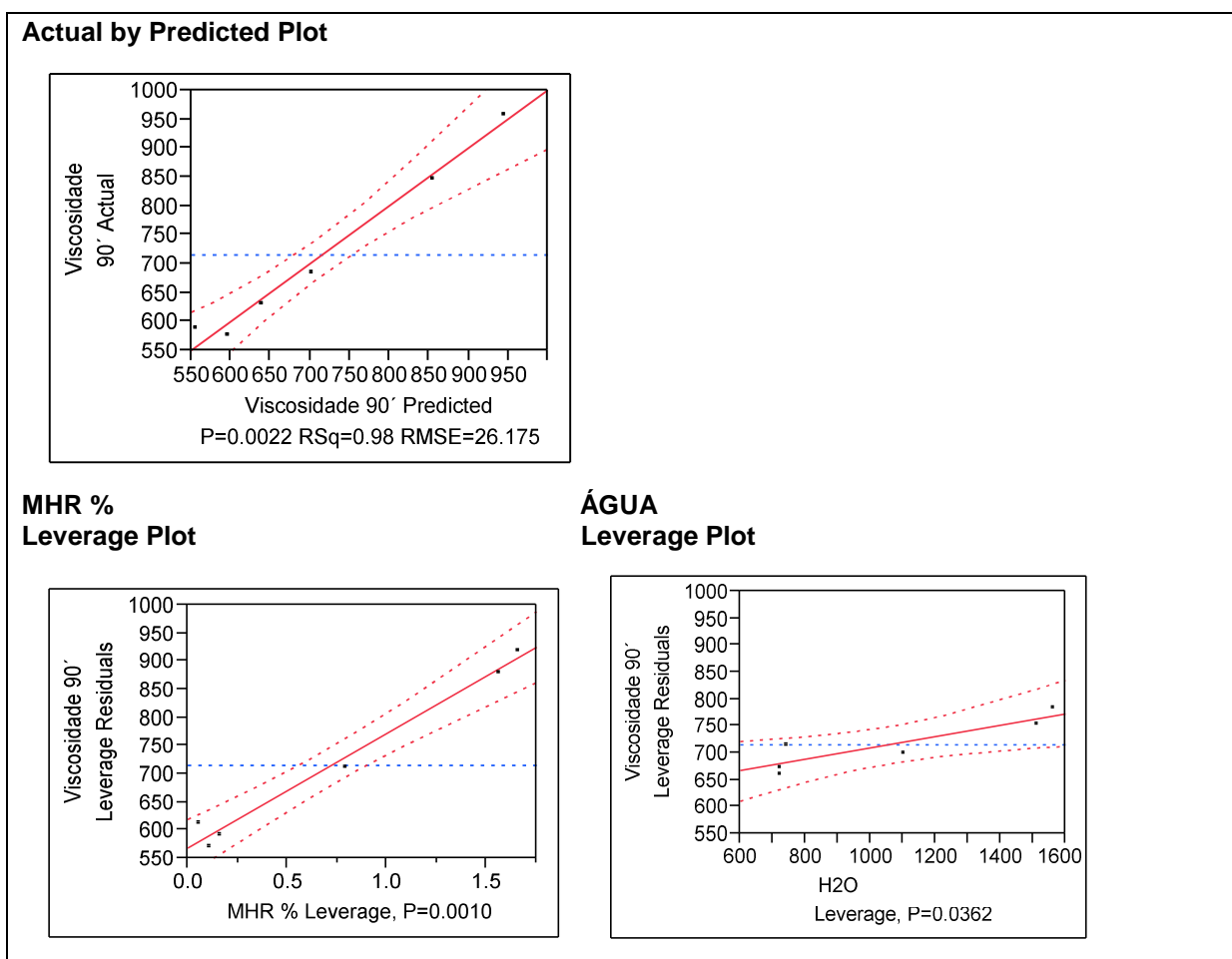


Figura 5.18: Gráfico de predição estatística da viscosidade no tempo de de 90 minutos amostras de 1 a 6 da resina Do Sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.

Summary of Fit				
RSquare				0.982925
RSquare Adj				0.971542
Root Mean Square Error				26.17515
Mean of Response				714.7283
Observations (or Sum Wgts)				6
Analysis of Variance				
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	2	118320.58	59160.3	86.3479
Error	3	2055.42	685.1	Prob > F
C. Total	5	120375.99		0.0022*
Parameter Estimates				
Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	454.80655	35.57596	12.78	0.0010*
MHR %	203.83447	15.88273	12.83	0.0010*
ÁGUA	0.1069574	0.02953	3.62	0.0362*

Tabela 5.12 Resumo estatístico da viscosidade no tempo de de 90 minutos amostras de 1 a 6 da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.

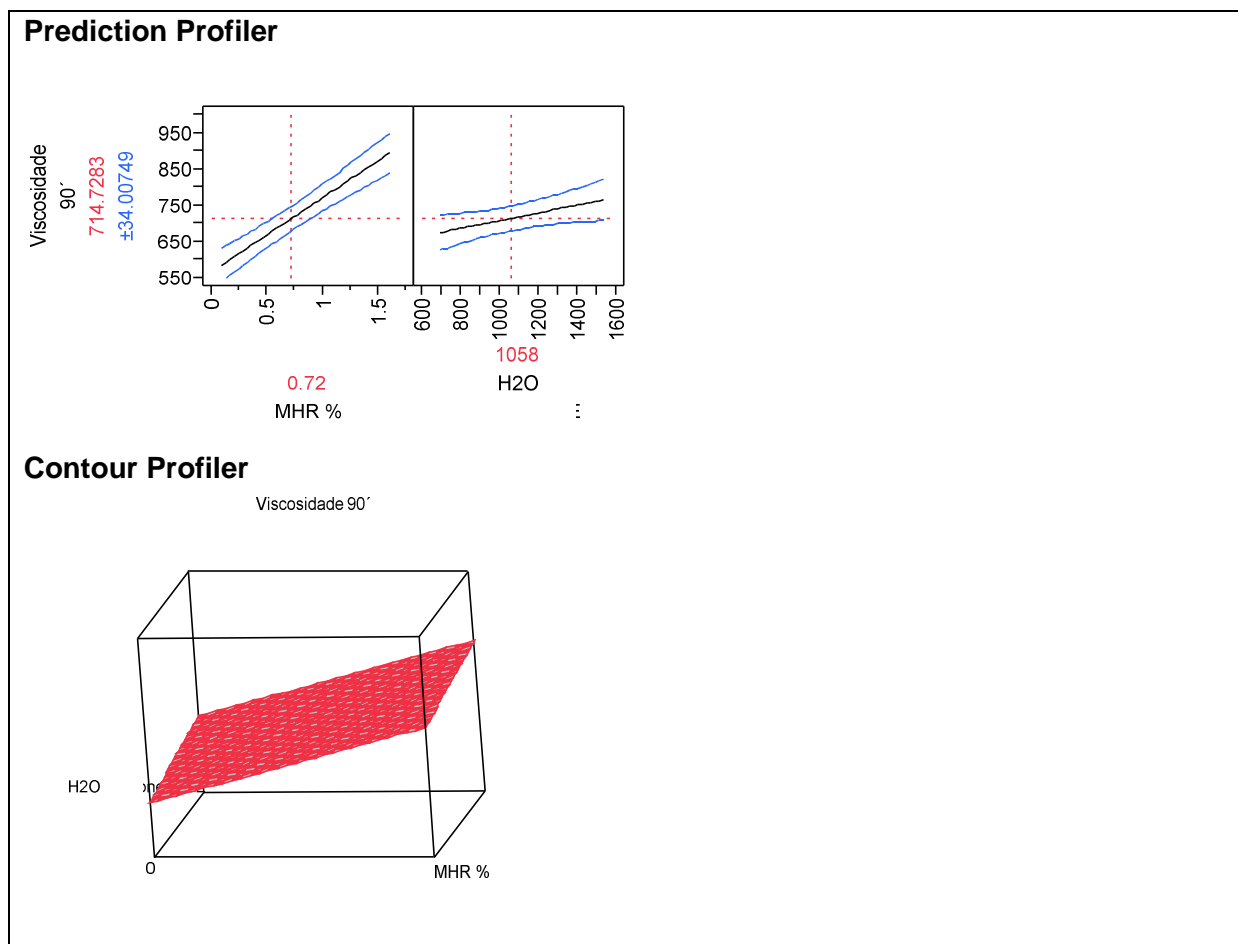


Figura 5.19: Gráfico do Modelo estatístico de tempo versus viscosidade há 90 minutos na resina do sistema em relação aos teores de água e viscosidade da resina base.

Através das Figuras 5.18, 5.19 e Tabela 5.12, podemos observar um impacto maior da variável MHR nos valores de viscosidade, onde ao analisamos à amostra 5 e 6, as quais possuem o maior valor de viscosidade, notamos que as mesmas apresentaram a maior concentração de MHR (1.6% cada), no entanto, à amostra 6 que continha maior teor de água e MHR obteve maior viscosidade que à amostra 5 que continha maior teor de MHR e menor de água, na qual observamos uma contribuição do teor de água no aumento da viscosidade.

E no tocante às amostra 1, 2 e 3 que possuíam o menor teor de MHR (0.1 %) obtiveram os menores valores de viscosidade. Sendo que amostra 2 que contém menor quantidade de ambas variáveis obteve o menor resultado de viscosidade nos tempos 65 e 90 min. com uma diferença de 153.9 cps no tempo de 60 min. e de 382.3 cps no tempo de 90 min., ou seja conforme mencionamos anteriormente o teor de água apesar de não ser predominante é um item contribuinte na evolução do aumento da viscosidade durante à reação deste sistema.

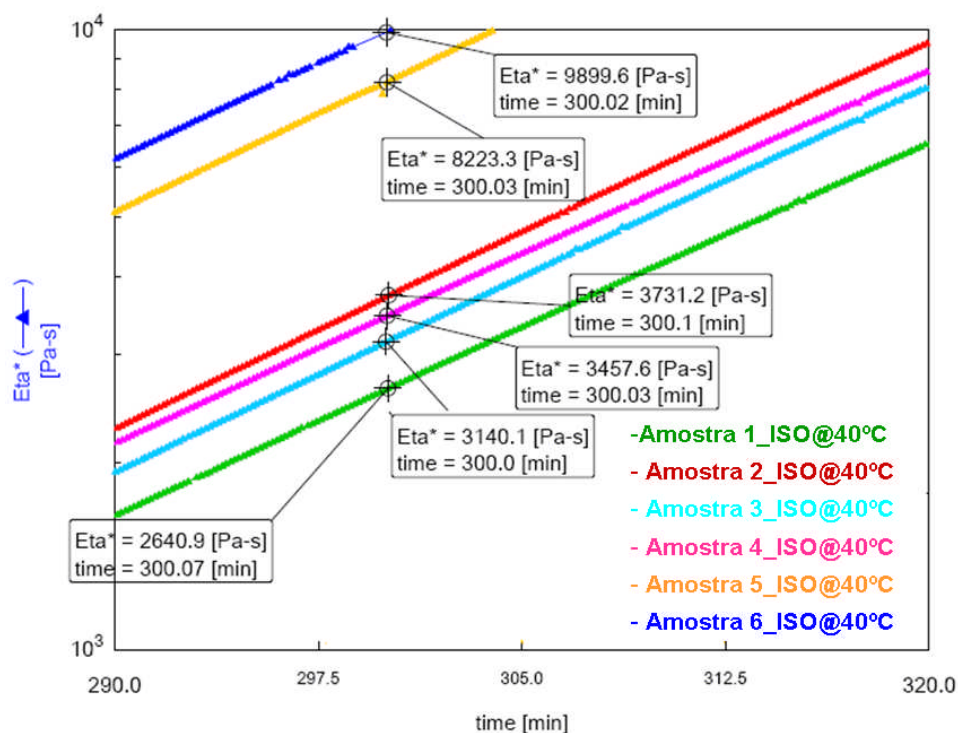


Figura 5.20: Gráfico de viscosidade no tempo de 290 a 320 minutos, das amostras de 1 a 6 da resina do sistema em relação aos teores de água e MHR da resina base.

No tempo de 300 min. (Figura 5.20) o material já estava quase no tempo de Gel e os valores de viscosidade são apenas informativos sem correlação com $\text{Prob} > F : 0.0366$, conforme dados abaixo nas Figuras 5.21, 5.22 e Tabela 5.13, uma vez que neste tempo o processo de infusão já foi encerrado, sendo que neste momento o mais interessante seria um menor tempo de cura, para liberação das pás para as demais fases da linha de produção. E neste estudo conforme já verificado nos tempos de 60 e 90 min. apenas as amostras 5 e 6 apresentaram valores diferenciados das demais amostras.

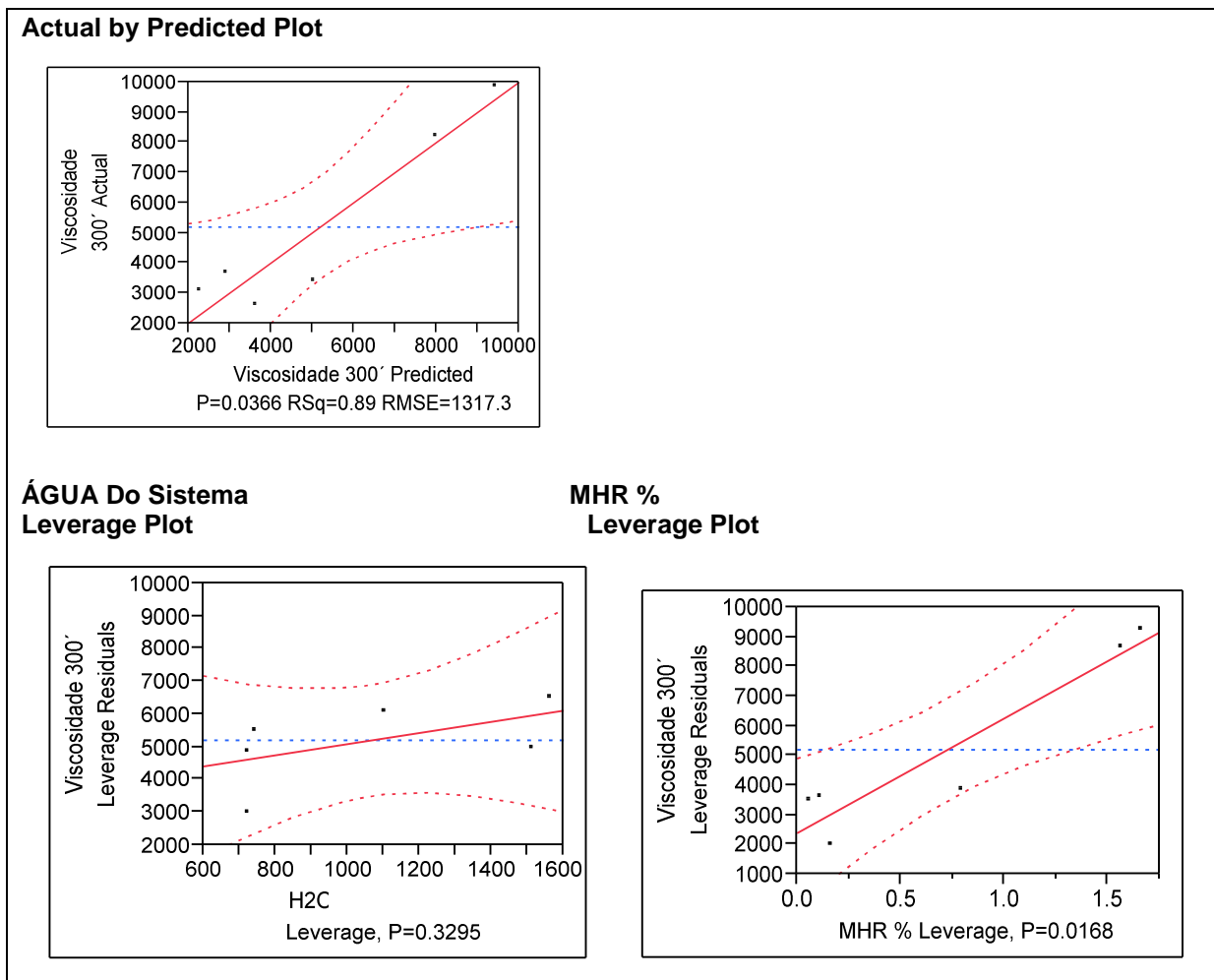


Figura 5.21: Gráfico de predição estatística da viscosidade a 300 minutos nas amostras de 1 a 6 da resina Do Sistema em relação aos teores de água e viscosidade da resina base.

Summary of Fit				
RSquare				0.889737
RSquare Adj				0.816228
Root Mean Square Error				1317.262
Mean of Response				5182.117
Observations (or Sum Wgts)				6
Analysis of Variance				
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	2	42004636	21002318	12.1038
Error	3	5205541	1735180.2	Prob > F
C. Total	5	47210176		0.0366*
Parameter Estimates				
Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	568.48115	1790.358	0.32	0.7717
ÁGUA	1.7257058	1.486098	1.16	0.3295
MHR %	3871.9983	799.297	4.84	0.0168*

Tabela 5.13 Resumo estatístico da viscosidade a 300 minutos nas amostras de 1 a 6 da resina do sistema em relação aos teores de água e viscosidade da resina base.

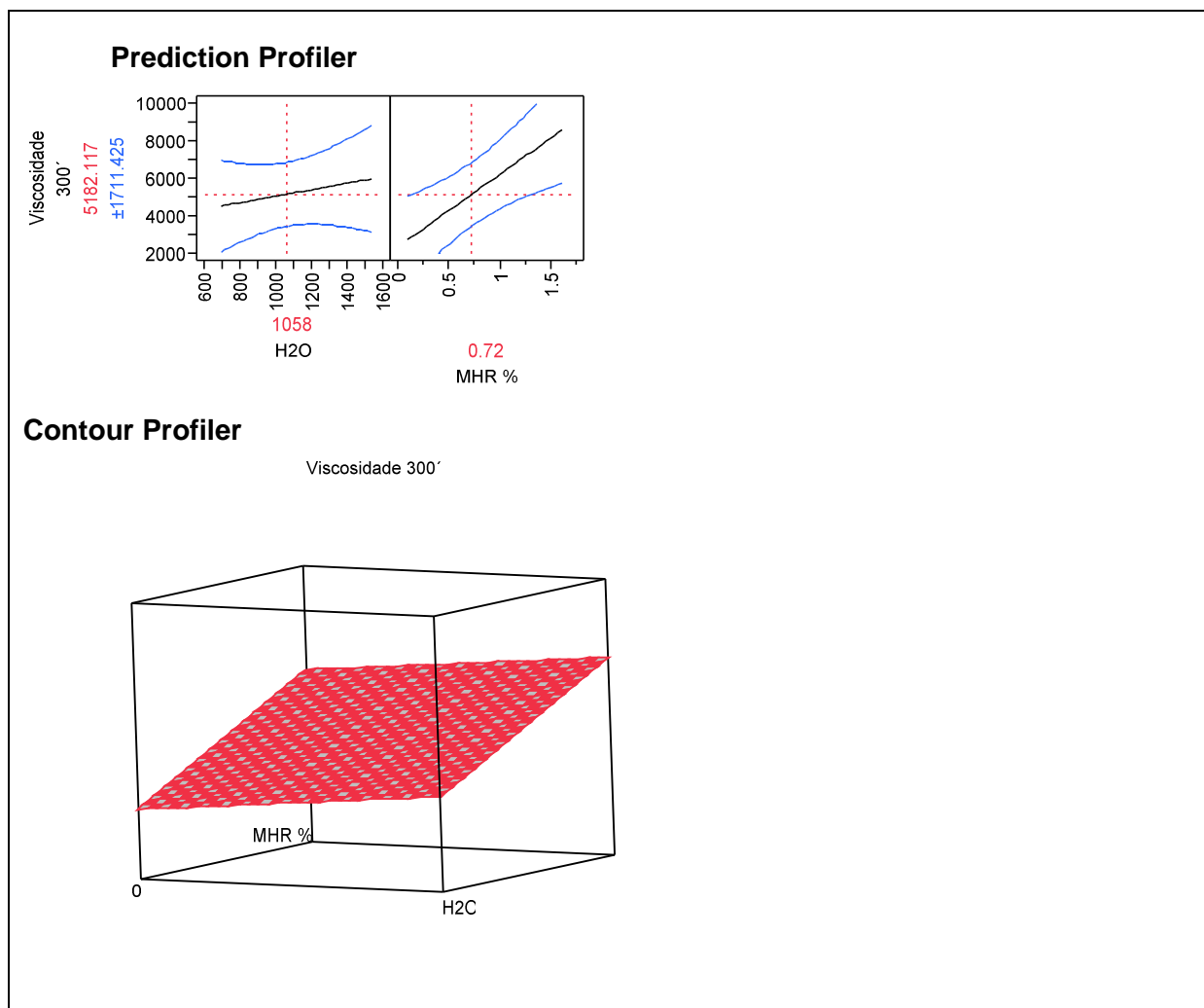


Figura 5.22: Gráfico do Modelo estatístico de tempo versus viscosidade a 90 minutos na resina do sistema em relação aos teores de água e viscosidade da resina base.

Neste caso os gráficos acima demonstram um Impacto maior da concentração de MHR na viscosidade durante a cura no tempo de 300 min.. No entanto, como neste estágio está quase no tempo de $G' = G''$, estes dados não conseguem ter uma correlação clara, pois passou para outra forma de líquido viscoso para gel e a medida de viscosidade perde o seu valor na medição.

5.5 Discussão Geral.

Assim como foi comentado anteriormente a viscosidade da resina epoxi é uma importante propriedade do material no ponto de vista de processabilidade no processo de infusão. Com o objetivo de melhor entender esta variável, estudamos a correlação dos teores de água e MHR na viscosidade da resina Base, e seu impacto na resina modificada, bem como o impacto das mesmas no processo de cura (DSC) e infusão (Comportamento Reocinético) deste sistema.

Observou-se que a viscosidade da resina base e da formulada são diretamente proporcionais ao teor de MHR e inversamente proporcionais ao teor de água.

As análises de DSC mostraram que a diferença entre os resultados de Tg assim como a Temperatura onset não foram significativas, ou seja não foram impactadas pela variação dos teores de água e MHR. Já as análises de entalpia apresentaram estatisticamente a existência de uma correlação entre as variáveis MHR e água da resina base, sendo que o teor de água foi mais significativo.

O estudo reológico em isoterma de 40 °C, mostrou uma correlação do tempo de Gel com a variável MHR, com uma correlação não significativa com o teor de água.

No estudo do comportamento da evolução da viscosidade, observamos um impacto maior da variável MHR, e um pequeno incremento da viscosidade no tocante ao aumento do teor de água.

6 Conclusões

Através deste estudo foi constatado uma correlação dos teores de água e MHR com a viscosidade da resina Base, e na resina formulada, na qual a viscosidade da resina base e da formulada são diretamente proporcional ao teor de MHR e inversamente proporcional ao teor de água. Estas variáveis dentro dos limites deste estudo não impactaram na Tg do material curado. As análises de estalpia apresentaram uma correlação diretamente proporcional com o teor de água, porém sem impacto significativo. Esses ensaios somados aos dados reocinéticos mostraram que o teor de água, apesar de reduzir a viscosidade da Resina base assim como da formulada, aumenta a reatividade inicial do sistema acelerando a evolução da viscosidade.

O estudo reológico em isoterma de 40 °C, mostrou uma correlação direta entre a evolução da viscosidade e o teor de MHR, e impacto marginal com relação ao teor de água.

Considerando-se que este estudo está vinculado à fabricação de pás para geradores eólicos através do processo de infusão, e tendo como requisitos básicos deste processo a utilização de um sistema de resina com baixa viscosidade e reatividade, concluiu-se que a utilização de resina base com os valores mínimos dos teores de MHR e água asseguram baixa viscosidade e reatividade à resina formulada e portanto o melhor desempenho do processo de infusão.

7 REFERÊNCIAS

1. May, C. A. Epoxy Resins Chemistry and Technology ; Decker, M., (Ed.); New York, **1988** , p 3.
2. Lee, H. and Neville, K. "Handbook of Epoxy Resin". McGraw-Hill, Plenum Press, USA (1967).
3. Costa, M. L., Estabelecimento de Parâmetros de Processamento de Compósitos Estruturais Via Análises Térmicas e Viscosométrica, CTA/ITA, 1998.
4. Costa, A. P. O., Estudo do Comportamento Cinético e Mecânico – Dinâmico de Resinas Epóxi a Base de Óleo de Soja Epoxidado, Tese de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 1998, p35.
5. Miranda, M. I. G., Reticulação de Sistemas Epóxi: Avaliação de Métodos Cinéticos e Caracterização , Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 1998 .
6. Minesota Mining and Manufaturing Companhy, invs: Wear, R. L.; Bowman, R. L. U.S. 3,052,650 1962.
7. Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry ; Cornell University Press: New York, 1953 , p 347.
8. Tanaka, Y.; Kakiuchi, H.; J. Appl. Polym. Sci. 1963, 7, 1063.
9. Matejka, I.; Lövy, J.; Pokorný, S.; Bouchal, K.; Dusek, K.; J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem. 1983, 21, 2873.
10. Mark, H. F.; Kroschwitz, J. I.; Emulsion Polymerization to Fibers, Manufacture. ; Wiley, J. & S.,(Ed.); New York, 1985 , p 421.
11. Shechter, L.; Wynstra, J.; Kurkijy, R. P.; Ind. Eng. Chem. 1956, 48, 94

12. Hodd, K.; Step Polymerization ; Eastmond, G. C., Ledwith, A., Russo, P., Sigwalt, P., (Eds.); São Paulo, **1989** , p 667.
13. Bouillon, N.; Pascault, J.; Tighzert, L.; J. Appl. Polym. Sci. **1989**, 38, 2103.
14. Shechter, L.; Wynstra, J.; Ind. Eng. Chem. **1956**, 48, 86.
15. Shim, J. S.; Lee, W.; Jang, J.; Polym. Bull. **1991**, 25, 669.
16. Gannon, J.; A. High Performance Polymers: Their Origin and Development ; Kirshenbaum, G.S., Seymour, R.B., (Eds.); New York, 1986, p299.
17. Panchaipetch, P.; Ambroggi, V.; Giamberini, M.; Brostow, W.; Carfagna, C.; D'Souza, N. A.; Polymer **2001**, 42, 2067.
18. Sewell, G. J.; Billingham, N. C.; Kozielski, K. A.; George, G. A.; Polymer **2000**, 41, 2113.
19. Mark, H. F.; Kroschwitz, J. I.; Emulsion Polymerization to Fibers, Manufacture. ; Wiley, J. & S.,(Ed.); New York, **1985** , p 422.
20. Castiglia, S. R. V., Análise Térmica e Espalhamento de Luz como Técnicas para o Acompanhamento da Reação de Cura do 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter com Anidrido do Ácido Cis-1,2 Ciclohexanodicarboxílico em Presença de Trietilamina , Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, **1993** .
21. May, C. A. Epoxy Resins Chemistry and Technology ; Decker, M., (Ed.); New York, **1988** , p 1089.
22. Wang, C. S.; Lin, C. H.; Polymer **2001**, 42, 1869
23. Plazek, D. J.; Choy, I.; J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. **1986**, 24, 1303.
24. Cook, W. D.; Zipper, M. D.; Burchil, P.; Dean, K.; Polymer **2001**, 42, 1345.

25. Warner, K.; Frankel, E. N.; Mounts, T. L.; J. Am. Oil. Chem. Soc. **1989**, 66, 558.
26. Giugno, I. C. R., Estudo do Envelhecimento Físico de Sistemas Epoxidílicos Estequiométricos DGEBA / DDM Através de Análise Térmica , Dissertação de Mestrado, UFRGS, Por to Alegre, **1997** .
27. Kanig, G.; Ueberreiter, K.; J. Phys. Chem. **1950**, 18, 399.
28. Soprana, J. C., Estudo da Reação de Cura de Resinas Epóxi com Anidrido Carboxílico e Amina Terciária como Iniciador, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, **1990** .
29. Barrett, K. E. J.; J. Appl. Polym. Sci. **1967**, 11, 1617.
30. Freeman, E. S.; Carroll, B.; J. Phys. Chem. **1958**, 62, 394.
31. Boey, F. Y. C.; Qiang, W.; Polymer **2000**, 41, 2081.
32. Kissinger, H. E.; Anal. Chem. **1957**, 29, 1702.
33. Costa, A. P. O., Estudo do Comportamento Cinético e Mecânico – Dinâmico de Resinas Epóxi a Base de Óleo de Soja Epoxidado, Tese de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 1998, p50.
34. Stevens, M. P. Polymer Chemistry ; Oxford University Press: New York, **1990** , p 110.
35. Cervený, S.; Ghilarducci, A.; Salva, H.; Marzocca, A. J.; Polymer **2000**, 41, 2227.
36. Ard.I.M., Mechanical Properties of Solid Polymer ; London, 1971 , p 77.

37. Hiemenz, Paul C.; Rajagopalan, Raj: Principles of Colloid and Surface Chemistry, - 3rd ed., rev. and expanded, 1997, pg 156.
38. WWEA, Wind Energy Internatinal, Wind Energy International 2007,2008.
39. Sall, John; Creighton, Lee; Lehman, Ann: JMP Start Statistics, 3rd, 2005, p92.
40. Freund, John E.; Simon, Gary A.; Estatística Aplicada Economia, Administração e Contabilidade, 9ed.; 2002, p216.
41. Freund, John E.; Simon, Gary A.; Estatística Aplicada Economia, Administração e Contabilidade, 9ed.; 2002, p321.
42. Sall, John; Creighton, Lee; Lehman, Ann: JMP Start Statistics, 3rd, 2005, p314, 315.
43. Freund, John E.; Simon, Gary A.; Estatística Aplicada Economia, Administração e Contabilidade, 9ed.; 2002, p203.
44. DOW CHEMICAL COMPANY, Ficha Técnica dos produtos Airstone, Airstonetm Infusion System, 2006.
45. ASTM D445; American Society for Testing and Materials.
46. Costa, M. L., Estabelecimento de Parâmetros de Processamento de Compósitos Estruturais Via Análises Térmicas e Viscosométrica, CTA/ITA, 1998.
47. ASTM D1652; American Society for Testing and Materials.
48. May, C. A.; Epoxy Resins: Chemistry and Technology ; Decker, M.; (Ed.); New York, **1988** ; p 1097.
49. Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Nieman, Timothy A.: Princípios de Análise Instrumental, 5ed – Porto Alegre: Bookman, 2002, p641-643.

50. ASTM E203; American Society for Testing and Materials.
51. Hiemenz, Paul C.; Rajagopalan, Raj: Principles of Colloid and Surface Chemistry, - 3rd ed., rev. and expanded, 1997, pg 150.
52. Swier, Steven; Assche, Guy Van; Vuchlen, Wendy; Mele, Bruno Van: Role of Complex Formation in the Polymerization Kinetics of Modified Epoxy-Amine Systems; *Macromolecules* 2005, 38, 2281-2288.

Apêndice 1

Parâmetros imputados no Equipamento Rhemetro ARES, para realização dos testes deste estudo:

TA Instrument - ARES Rheometer	
AutoSave ...: Automatic Data Save at End of Test = On = ;Transducer 1_40 mm top and 50 mm bottom plate Geometry Type = Parallel Plates (ParaPlate) Diameter = 40.0 [mm] Gap = 1.0 [mm] Read Test Fixture Gap = On Tool Serial Num = 0000 Tool Inertia = 0.0 [g-cm ²] Change Gap to Match Tool Thermal Expansion = Off Tool Thermal Expansion Coefficient = 0.0 [µm/°C] Fluid Density..... = 1.0 [g/cm ³] Fixture Compliance = 0.0 [µrad/g-cm] ----- Test Type = Dynamic Temperature Ramp (DtempRamp) Frequency = 1.0 [Hz] Initial Temp. = 40.0 [°C] Final Temp. = 40.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 [°C] Ramp Rate = 1.50e-04, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 [°C/min.] Computed Ramp Time = 8:53:21, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0 [h:m:s] Soak Time After Ramp = 0, 0, 0, 0, 0, 0,	Automatically start test when on Temperature = Off AutoTension Adjustment = On Mode = Apply Constant Static Force AutoTension Direction = Compression Initial Static Force = 5.0 [g] AutoTension Sensitivity = 0.5 [g] When Sample Modulus <= 1.00e+06 [Pa] AutoTension Limits = Default Max Autotension Displacement = 3.0 [mm] Max Autotension Rate = 0.01 [mm/s] AutoStrain = On Max Applied Strain = 100.0 [%] Max Allowed Torque = 1000.0 [g-cm] Min Allowed Torque = 0.5 [g-cm] Strain Adjustment = 15.0 [% of Current Strain] Strain Amplitude Control = Default Behavior Limit Minimum Dynamic Force Used = No Minimum Applied Dynamic Force = 1.0 [gmf] Measurement Options = Manual Delay Settings Cycles = 0.5 [] Time = 3 [s or h:m:s]

<p>0, 0 [s or h:m:s] Time Per Measure = 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0 [s or h:m:s] Strain = 100.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 [%] Computed Test Duration = 8:53:21 [h:m:s] Zone Time = 8:53:21, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0 [s or h:m:s] Options = ElectroRheology Steady PreShear = Off PreShear Mode = Preshear Off Delay Before Test = Off</p>	<p>Correlation: One Cycle Correlate = Off ElectroRheology Mode = Off Turn OFF Motor = Yes Turn Hold ON = Yes Turn OFF Temp Controller = Yes Dielectric Testing = Off Steady Stress on Dynamic = 0.0 [Pa] Analog Data Collection = Off External Correlation = Off Measurement Time = 1.0 [s] Correlation Cycles = 1 [] Enable External Trigger = Off Delay before initial trigger = 5.0 [s] Trigger On Time = 2.0 [s] Trigger Off Time = 2.0 [s] Number of On/Off Cycles = 1 []</p>
---	---

Apêndice 2

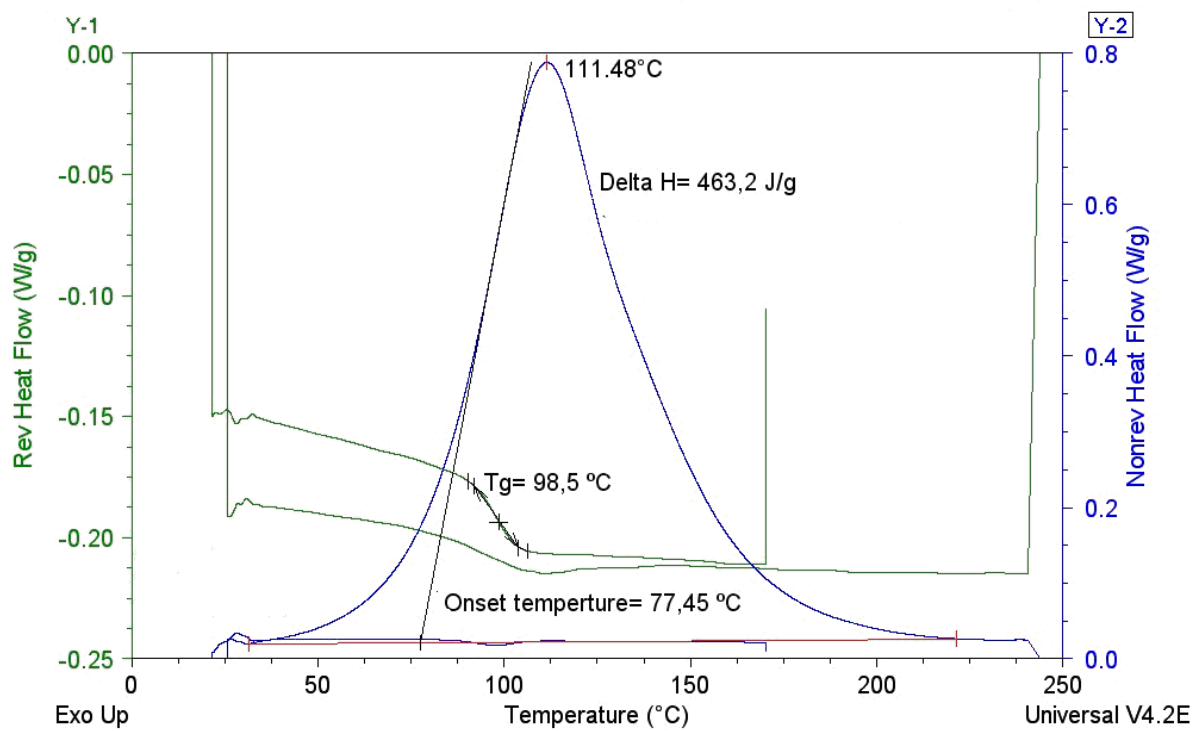


Figura ilustrativa de um termograma, cujo apresenta o comportamento da curva da T_g e da temperatura onset.

Apêndice 3

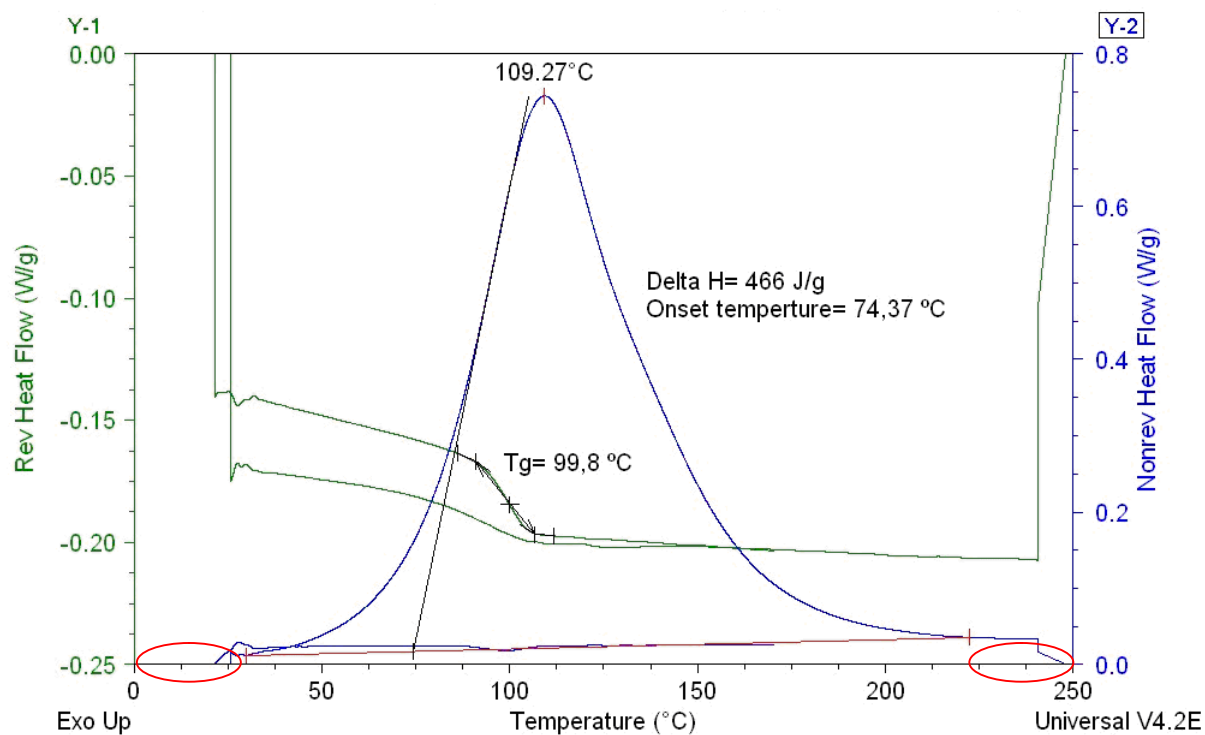


Figura ilustrativa do termograma indicando que desprezou-se 5% da área inicial e final das curvas do termograma do DSC.