

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

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO EPÓXI/FIBRA DE VIDRO
PRODUZIDO POR ENROLAMENTO FILAMENTAR PARA REVESTIMENTO
INTERNO DE COLUNA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO EM AÇO CARBONO
NA EXPLORAÇÃO *OFFSHORE*

Bárbara Silva Sales Guimarães

São Carlos-SP
2021

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

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO EPÓXI/FIBRA DE VIDRO
PRODUZIDO POR ENROLAMENTO FILAMENTAR PARA REVESTIMENTO
INTERNO DE COLUNA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO EM AÇO CARBONO
NA EXPLORAÇÃO *OFFSHORE*

Bárbara Silva Sales Guimarães

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

Orientador: Dr. Leonardo Bresciani Canto

Agência Financiadora: (CAPES - Processo: 88887.357892/2019-00)

São Carlos-SP

2021

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UTFPR (2018).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Bárbara Silva Sales Guimarães, realizada em 04/08/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Prof. Dr. Otávio Bianchi (UFRGS)

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

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

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Dr. Leonardo Bresciani Canto, pela orientação, atenção e amizade durante toda a minha trajetória no mestrado. Agradeço ele por todos os ensinamentos e por ter me incentivado a criar uma dissertação de qualidade mesmo diante de todas as dificuldades, principalmente pelo fato deste trabalho ter sido desenvolvido durante a pandemia da COVID 19.

Agradeço também a Deus, por me dar sabedoria e resiliência durante o desenvolvimento dos meus experimentos e da escrita da dissertação.

Agradeço aos meus pais, Vanila Guimarães e Claudio Guimarães, ao meu irmão, Yuri Guimarães e a minha cunhada, Aline Queiroz, por terem entendido o quão importante também é a minha trajetória na carreira acadêmica. Agradeço pelo apoio e pelo orgulho demonstrado durante essa conquista.

Agradeço aos amigos que recentemente fiz graças a pós graduação, Talita Rigolin, Elivelton Romão, Breno Bezerra, Beatriz Fonseca e Nicolly Lima, por sempre reforçarem o orgulho que sentem de mim. Agradeço também aos meus melhores amigos, Laiew Lucena e Matilde Galvão, por estarem sempre presentes, independente da distância.

Agradeço aos meus seguidores das minhas redes sociais de Engenharia de Materiais (@engenhariademateriaisoficial), que me acompanham e me incentivam dia após dia.

Agradeço à empresa Owens Corning pela doação das fibras de vidro e pelo apoio nos experimentos, ao qual sem o apoio não conseguiria finalizar este projeto.

À empresa Olin Corporation pela doação do sistema da resina epóxi.

Ao Dr. Cesar Beatrice pelo auxílio nas medidas reológicas.

À Profa. Elisabete Frollini do IQSC/USP pela realização das análises de DMA e ao doutorando Renato Belli Strozi pela realização das análises de MEV.

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

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.357892/2019-00.

RESUMO

Compósitos epóxi/fibra de vidro (GRE) foram produzidos por enrolamento filamentar como subsídio para aplicação como revestimento interno de tubo de aço carbono em substituição a aços inoxidáveis super-duplex em coluna de produção na exploração *offshore* de petróleo. Foram analisadas modificações no sistema da resina epóxi comercial Limestone 2210E contendo agente de cura anidrido metil nadic por meio do acréscimo de diluente reativo (DR) éter diglicidil 1,4-butanediol (BDDE) e iniciador cloreto de benziltriethylamônio (BTEAC), com o intuito de melhorar o molhamento das fibras durante processamento e reduzir o tempo de cura do moldado, respectivamente. Medidas de viscosidade por reometria rotacional de placas paralelas evidenciaram que a viscosidade do sistema epóxi diminuiu com a incorporação do DR. Estudos cinéticos de cura dinâmica utilizando-se o modelo de Avrami modificado por Jeziorny e Ozawa foram realizados a partir de dados de calorimetria diferencial de varredura (DSC). A temperatura de transição vítrea (T_g) dos sistemas foi medida por DSC e análise dinâmico-mecânica (DMA). O aumento da concentração de iniciador antecipou o processo de cura e proporcionou maior entalpia de cura, porém não alterou a velocidade de cura. A incorporação do DR favoreceu o processo de cura sem alterações significativas na entalpia de cura, e reduziu a T_g em aprox. 38°C. Placas planas dos compósitos epóxi/fibra de vidro unidirecionais foram produzidas por enrolamento filamentar e submetidas a ensaios de resistência à tração e flexão e análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os compósitos apresentaram bom molhamento e adesão interfacial e a adição do DR produziu aumento da resistência e deformação na ruptura sem alteração significativa do módulo elástico. Os dados indicam que a adição de DR no sistema epóxi estudado é uma forma viável de otimizar o processamento por enrolamento filamentar e o processo de cura e assim otimizar as propriedades mecânicas dos mesmos.

Palavras-chave: Coluna de produção; Petróleo; Compósito epóxi/fibra de vidro; Enrolamento filamentar.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF EPOXY / GLASS FIBER COMPOSITE PRODUCED BY FILAMENT WINDING FOR APPLICATION AS A LINER IN A CARBON STEEL COLUMN FOR OFFSHORE OIL EXPLORATION

Epoxy/glass fiber composites (GRE) were produced by filament winding with a view to application as a liner in a carbon steel tube to replace all-metal superduplex stainless steel column in offshore petroleum exploration. Changes in the Limestone 2210E commercial epoxy resin system containing methylnadic anhydride curing agent were carried out by adding 1,4-butanedioldiglycidyl ether (BDDE) as reactive diluent (RD) and excess of benzyltriethyl ammonium chloride (BTEAC) initiator, to improve the fiber wetting during processing and reduce the curing time, respectively. Viscosity measurements performed by plate and plate rotational rheometry showed that the viscosity of the epoxy system decreased with the addition of the RD. Dynamic curing kinetic studies using the Avrami model modified by Jeziorny and Ozawa were carried from differential scanning calorimetry (DSC) analysis. The glass transition temperatures (T_g) of the epoxy systems were measured by DSC and dynamic mechanical analysis (DMA). Increasing the initiator content anticipated the curing process and increased the curing enthalpy, but did not change the curing rate. The incorporation of DR favored the epoxy cure without significant changes in the curing enthalpy, and reduced T_g by approx. 38°C. Flat plates of unidirectional epoxy/glass fiber composites were produced by filament winding and subjected to tensile and flexural tests and scanning electron microscopy (SEM) analysis. The composites showed good wettability and interfacial adhesion and the addition of DR increased the strength and strain at break without significant change in the elastic modulus. The data indicated that the addition of DR is a viable way to optimize the filament winding processing as well as the curing step and thus optimize the mechanical properties of the epoxy/glass fiber composites.

Keywords: Oil production column; petroleum; epoxy/glass fiber composite; filament winding.

PUBLICAÇÕES

GUIMARÃES, B.S.S.; GUIGUER, E.L.; BIANCHI, O.; CANTO, L.B. Non-isothermal cure kinetics of an anhydride-cured cycloaliphatic/aromatic epoxy system in the presence of a reactive diluent based on Ozawa analysis. *Thermochimica Acta*, 2022.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Características da coluna de produção para exploração de petróleo da camada pré-sal brasileira	5
2.2 Resina epóxi.....	9
2.2.1 Estrutura e propriedades	9
2.2.2 Mecanismo de cura de resinas epóxi com anidrido catalisado por amina.....	12
2.2.3 Diagramas TTT	17
2.2.4 Uso de diluentes reativos em sistemas epóxi.....	20
2.2.5 Metodologias experimentais no DSC e tratamento matemático de dados cinéticos do processo de cura.....	22
2.3 Fibra de vidro	30
2.4 Compósitos unidirecionais epóxi/fibra de vidro	33
2.5 Enrolamento filamentar (filament winding) com recobrimento helicoidal....	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Materiais	41
3.2 Métodos	42
3.2.1 Modificação e caracterização do sistema da resina epóxi.....	43
3.2.1.1 Modificações do sistema epóxi.....	43
3.2.1.2. Reometria rotacional de placas paralelas.....	44
3.2.1.3. Calorimetria exploratória de varredura (DSC)	44

3.2.1.4. Análise térmica dinâmico mecânica (DMA)	46
3.2.2 Preparação e caracterização de placas planas de compósitos epóxi/fibra de vidro unidirecionais por enrolamento filamentar	47
3.2.2.1 Enrolamento Filamentar	47
3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
3.2.2.3 Ensaio Mecânicos de Tração e Flexão.....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Caracterização dos sistemas de resina epóxi.....	51
4.1.1 Reometria rotacional de placas paralelas.....	51
4.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	52
4.1.3 Análise térmica dinâmico-Mecânica (DMA).....	67
4.2 Caracterização dos compósitos	70
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
4.2.2 Ensaio mecânicos de Tração e Flexão.....	71
5 CONCLUSÕES.....	77
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Propriedades mecânicas e seus respectivos valores de sistemas epóxi curados e sem reforço [8,10].	12
Tabela 2.2 – Composição de fibras de vidro tipo Advantex® conforme ASTM D578 [55].	31
Tabela 2.3 – Propriedades de fibras de vidro tipo SE2307 1100 [53,54].	31
Tabela 2.4 – Valores típicos de propriedades de compósitos laminados epóxi/fibra de vidro E unidirecionais com conteúdo volumétrico de fibra de 60% [8].	36
Tabela 3.1 – Materiais que foram utilizados no desenvolvimento desse trabalho [56,57,58,59,60].	41
Tabela 3.2 – Protocolo de cura da resina epóxi sugerido pelo fabricante.	46
Tabela 4.1 – Temperaturas iniciais (T_0), de pico (T_p) e finais (T_f) de cura, tempos iniciais (t_0), de pico (t_p) e finais (t_f) de cura, entalpia de cura (ΔH) e valores de T_g , medidas por DSC dos três sistemas epóxi em diferentes taxas de aquecimento.....	55
Tabela 4.2 – Parâmetros cinéticos de cura de acordo com os modelos de Avrami e de Jeziorny.....	61
Tabela 4.3 – Parâmetros cinéticos de cura não isotérmica com base na análise de Ozawa para os três sistemas epóxi.....	67
Tabela 4.4 – Teor de fibra de vidro e propriedades mecânicas em ensaio de tração nos compósitos epóxi/fibra de vidro contendo 0 e 10% de diluente reativo.....	73
Tabela 4.5 – Teor de fibra de vidro e propriedades mecânicas em ensaio de flexão dos compósitos epóxi/fibra de vidro contendo 0 e 10% de diluente reativo.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Recordes de profundidades de perfurações de poços de petróleo pela Petrobras no Brasil [2].	5
Figura 2.2 – Camadas existentes na exploração de petróleo no pré-sal e suas espessuras aproximadas [Adaptado de 2].	6
Figura 2.3 – Coluna de produção de petróleo convencional e seus componentes [5].	7
Figura 2.4 – Reação química para formação do diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) por meio da reação da epicloridrina e do bisfenol A na presença de hidróxido de sódio [21 apud.22].	9
Figura 2.5 – Estrutura química do poli(diglicidil éter do bisfenol-A) a partir do diglicidil éter do bisfenol-A, bisfenol A e epicloridrina [Adaptado de 21 apud.22].	10
Figura 2.6 – Agentes de cura de resinas epóxi. Aminas alifáticas: (a) dietileno triamina (DETA) e (b) tetraetileno triamina (TETA); Aminas aromáticas: (a) 4,4'-metilenodianilina (MDA) e (b) diaminodifenilsulfona (DDS); Anidridos: (a) anidrido metil nadic (NMA) e (b) anidrido ftálico [10].	11
Figura 2.7 – Mecanismo de polimerização de resina epóxi com agente de cura contendo grupo anidrido: 1. (a) reação entre anidrido e grupo hidroxila do precursor da resina epóxi formando ácido carboxílico, (b) reação do ácido carboxílico com um grupo epóxi formando um diéster e um novo grupo hidroxila e, (c) reação entre o diéster e o novo grupo hidroxila com outro anidrido. 2. esterificação de grupos hidroxilas do precursor da resina epóxi com os grupos epóxi [12 apud.25].	13
Figura 2.8 – Mecanismo de cura de resina epóxi por agente de cura do tipo anidrido catalisada por amina [12 apud.26].	15
Figura 2.9 – Mecanismo de cura de uma resina epóxi com agente de cura anidrido metil nadic (NMA) catalisado pela amina quaternária cloreto de benziltriethylamônio (BTEAC) [Adaptado de 27].	16
Figura 2.10 – Viscosidade em função do tempo de cura em uma determinada temperatura para sistemas termofixos [Adaptado de 23].	18

Figura 2.11 – Diagrama de transformação isotérmica tempo temperatura (TTT) de um polímero termofixo [31 apud. adaptado de 32].	19
Figura 2.12 – Estruturas químicas de alguns diluentes reativos da classe dos epóxis de baixa viscosidade empregados em sistemas epóxi [20].	21
Figura 2.13 – Exemplo esquemático de uma curva de fluxo de calor em função do tempo para uma cura isotérmica no DSC, juntamente com os parâmetros das equações 2.5 e 2.6 [Adaptado de 41].	25
Figura 2.14 – Curvas de fluxo de calor em função do tempo no DSC para o sistema DGEBA/PADT com isotermas realizadas nas temperaturas indicadas [35].	26
Figura 2.15 – Conversão percentual de cura em função do tempo para o sistema DGEBA/PADT para isotermas realizadas nas temperaturas indicadas [35].	26
Figura 2.16 – Dados de conversão de cura em função da temperatura para o sistema DGEBA / MTHPA contendo diferentes conteúdos do DR éter diglicidil 1,4-butanediol, indicados na legenda. A linha sólida representa o modelo cinético predito para o sistema sem DR [13].	27
Figura 2.17 – Esquema da interface matriz/fibra após reações químicas de grupos funcionais amina e epóxi presentes superfície da fibra de vidro e na resina, respectivamente [Adaptado de 19 e de 34].	32
Figura 2.18 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da seção transversal de um compósito de epóxi com fibra de vidro contínua unidirecional com ampliação de 1000 vezes [57].	33
Figura 2.19 – (a) Direções principais 1 e 2 em uma lâmina de compósito com reforço fibroso unidirecional; (b) solicitação mecânica paralela às fibras e; (c) solicitação mecânica perpendicular às fibras [10].	34
Figura 2.20 – Enrolamento filamental úmido com recobrimento helicoidal [61].	37
Figura 2.21 – Resistência à tração axial de laminados de epóxi/fibra de vidro tipo E em função do ângulo de bobinamento (enrolamento filamental) e do conteúdo, em volume, de fibra de vidro no compósito [Adaptado de 59].	39
Figura 3.1 – Número CAS, estrutura química e propriedades dos componentes da matriz epóxi produzida nesse trabalho [64,65]	42

Figura 3.2 – Fluxograma da metodologia de modificação do sistema da resina epóxi	44
Figura 3.3 – (a) Fio de fibra de vidro em banho de resina epóxi com detalhe para o controle do teor de epóxi/fibra de vidro pelo guia/raspador; (b) Enrolamento filamental de placa plana.....	47
Figura 3.4 – Exemplo de uma das placas do compósito epóxi/fibra de vidro fabricadas por enrolamento filamental.....	48
Figura 4.1 – Curvas de viscosidade aparente por taxa de cisalhamento em temperatura ambiente do sistema EP + 3,0% I e do sistema EP + 4,5% I + 10% DR. O limite superior de viscosidade do sistema epóxi para processo de enrolamento filamental de compósitos com fibras de vidro é representado pela linha horizontal tracejada em 0,6 Pa.s.....	51
Figura 4.2 – Curvas de fluxo de calor em função da temperatura e do tempo obtidas por DSC no primeiro aquecimento, em diferentes taxas, para os sistemas epóxi (a) EP + 3,0% I, (b) EP + 4,5% I e (c) EP + 4,5% I + 10% DR.....	53
Figura 4.3 – Curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas em DSC durante o segundo aquecimento a taxa de 20°C/min indicando a inflexão característica da T_g para os sistemas epóxi (a) EP + 3,0% I, (b) EP + 4,5% I e (c) EP + 4,5 I + 10% DR.....	54
Figura 4.4 – Conversão de cura em função da temperatura e do tempo para os sistemas epóxi (a) EP + 3,0% I, (b) EP + 4,5% I e (c) EP + 4,5% I + 10% DR durante o primeiro aquecimento no DSC em diferentes taxas.....	58
Figura 4.5 – Gráficos de Avrami para sistemas epóxi (a) EP + 3,0% I, (b) EP + 4,5% I e (c) EP + 4,5% I + 10% DR, em diferentes taxas de aquecimento.....	60
Figura 4.6 – Gráficos de Ozawa para sistemas epóxi (a) EP + 3,0 % I, (b) EP + 4,5% I e (c) EP + 4,5 I + 10% DR, em diferentes temperaturas de cura.....	65
Figura 4.7 – Gráficos de Arrhenius de $\ln K^*$ versus $1/T$ para sistemas epóxi EP + 3,0 % I, EP + 4,5% I e EP + 4,5% I + 10% DR, em diferentes temperaturas de cura.....	66
Figura 4.8 – Curvas DMA comparativas de (a) módulo de armazenamento (E'), (b) módulo de dissipação viscosa (módulo de perda) (E'') e (c) tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para os sistemas EP + 3,0% I e EP + 4,5% I +	

10% DR curados de acordo com os parâmetros da Tabela 3.2.....	68
Figura 4.9 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de superfícies fraturadas (seção transversal) em ensaio de impacto de compósitos epóxi/fibra de vidro contendo aprox. 60% de FV unidirecionais: (a) sem DR em escala de 10 μm e (b) com 10% DR em escala de 10 μm ; (c) sem DR em escala de 30 μm e (d) com 10% DR em escala de 30 μm	71
Figura 4.10 – Curvas típicas de tensão por deformação obtidas em ensaios de tração dos compósitos epóxi/fibra de vidro.....	72
Figura 4.11 – Módulos elásticos experimentais e teóricos dos compósitos epóxi/fibra de vidro.....	74
Figura 4.12 – Curvas típicas de tensão por deformação obtidas em ensaios de flexão dos compósitos epóxi/fibra de vidro.....	75

SÍMBOLOS E ABREVIações

0°	Direção de alinhamento das fibras
90°	Direção ortogonal ao alinhamento das fibras
A	Fator de frequência
A_c	Área do compósito
A_F	Área da fibra
A_M	Área da matriz
ASTM	American Standard for Testing of Materials
BDDE	Éter diglicidil 1,4-butanediol
BTEAC	Cloreto de benziltriethylamônio
CO₂	Dióxido de carbono
DDS	Diaminodifinelsulfona
DETA	Diethyleno triamina
DGEBA	Diglicidil éter do bisfenol-A
dH/dt	Fluxo de calor exotérmico em determinado tempo
dH/dT	Fluxo de calor exotérmico em determinada temperatura
da/dt	Taxa de conversão instantânea em função do tempo
da/dT	Taxa de conversão instantânea em função da temperatura
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DR	Diluyente reativo
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
E	Módulo de Young (módulo de elasticidade)
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de dissipação viscosa (módulo de perda)
E₁	Módulo de elasticidade na direção 1
E₂	Módulo de elasticidade na direção 2
E_F	Módulo elástico da fibra
E_M	Módulo elástico da matriz
E_a	Energia de ativação
EP	Epóxi
f(α)	Função conversão

F_C	Força do compósito
F_F	Força da fibra
F_M	Força da fase matriz
FV	Fibra de vidro
gelT_g	Temperatura de simultaneidade de gelificação e vitrificação
GRE	Epóxi reforçado com fibra de vidro
H₂CO₃	Ácido carbônico
H₂S	Ácido sulfídrico
I	Iniciador
k	Constante cinética de Avrami
k'	Constante cinética de Jeziorny
K*	Velocidade cinética de Ozawa
m	Expoente de Ozawa
MDA	4,4'-metilenodianilina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MTHPA	Metil anidrido tetrahidroftálico
n	Expoente de Avrami
NMA	Anidrido metil nadic
PADT	Penta (3-aminopropil dietilenotriamina)
PREN	Número equivalente de resistência à corrosão
R	Constante dos gases
RS	Rio Grande do Sul
SE	Elétrons secundários
SEM	Scanning electron microscopy
SP	São Paulo
T	Temperatura
t	Tempo
t_{1/2}	Tempo de meia vida de cura
tan δ	Fator de perda
t₀	Tempo inicial de cura
t_p	Tempo de pico de cura
t_f	Tempo final de cura

T_0	Temperatura inicial de cura
T_f	Temperatura final de cura
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{g0}	Temperatura abaixo da qual reações de cura são inexistentes
T_{gel}	Temperatura de transição vítrea da resina curada
t_{gel}	Tempo de gel
T_p	Temperatura de pico de cura
TETA	Tetraetileno triamina
TTT	Diagrama de transformação isotérmico de tempo e temperatura
V_F	Fração volumétrica das fibras
V_M	Fração volumétrica da matriz
α	Conversão de cura
$\alpha(T)$	Conversão instantânea de cura em função da temperatura
β	Transição térmica secundária
ΔH	Entalpia de cura
ΔH_P	Entalpia parcial de reação
ΔH_T	Entalpia total de reação
σ_c	Tensão no compósito
σ_F	Tensão na fibra
σ_M	Tensão na matriz
\emptyset	Taxa de aquecimento

1 INTRODUÇÃO

A exploração de petróleo na camada pré-sal brasileira é bastante desafiadora devido as grandes distâncias, condições termomecânicas severas e pela presença de elementos contaminantes contidos no petróleo, como o dióxido de carbono (CO_2) e o ácido sulfídrico (H_2S), que são altamente corrosivos [1,2]. Nesse tipo de exploração, denominado *offshore*, o transporte de petróleo do poço até o leito marinho é feito pela coluna de produção produzida em aço inoxidável super-duplex, a qual é altamente resistente à corrosão e representa o maior custo dentre os equipamentos subsuperfície na exploração de petróleo. Além do alto custo, o uso desses aços inoxidáveis nessa aplicação proporciona formação de incrustações, como hidratos e parafinas que se originam pela perda de calor durante o transporte do petróleo, devido ao gradiente acentuado de temperaturas. Com a formação dessas incrustações, os tubos podem ser obstruídos e, conseqüentemente, tornarem-se inativos. Mais uma desvantagem dos aços inoxidáveis é que o país não disponibiliza tecnologia para a sua fabricação [3,4,5,6 apub.7].

Dessa forma, torna-se necessária uma seleção de materiais alternativos aos aços inoxidáveis super-duplex para a fabricação da coluna de produção de petróleo, o que demanda estudos voltados ao processamento e as propriedades dos materiais disponíveis, conciliando requisitos presentes do meio em que serão utilizados. Uma possível opção é a substituição por uma coluna de produção em aço carbono revestida internamente por tubo de compósito polimérico. Nesse sentido, compósito com matriz de resina epóxi reforçada com fibra de vidro (GRE) é um bom candidato, pois possui boa inércia química, baixa condutividade térmica ($0,19 \text{ W/m.K}$) e resiste a aplicações em temperaturas consideravelmente elevadas, uma vez que a temperatura de transição vítrea (T_g) de resinas epóxi pode alcançar 210°C . Além dessas características, apresentam baixa densidade, baixo coeficiente de expansão térmica e boa resistência mecânica. Por exemplo, laminados unidirecionais epóxi/fibra de vidro com fração volumétrica de fibras de 60% possuem densidade de aprox. $2,01 \text{ g/cm}^3$,

coeficiente de expansão térmica de aprox. $6,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e resistência à tração longitudinal de aprox. 1020 MPa [8,9].

Sistemas epóxi (EP) que possuem agentes de cura do tipo anidrido cíclico possuem baixa reatividade e requerem temperaturas e tempos de cura relativamente altos, sendo um fator econômico industrial desfavorável [10,11,12]. Uma solução para reduzir os tempos dos ciclos de cura é a adição de um iniciador (I) do tipo amina terciária ou quaternária. Por outro lado, no caso de compósitos, o acréscimo de iniciador acelera o processo de gelificação do sistema epóxi, podendo diminuir a molhabilidade das fibras pela resina durante o processamento, além de gerar tensões residuais nas peças moldadas [10,13,14]. Uma solução para resolver este problema é adicionar ao sistema EP um diluente reativo (DR) com funcionalidade epóxi, com a função de diminuir a viscosidade do sistema, permitindo o aumento da concentração do iniciador e, conseqüentemente, da velocidade de cura, sem causar os prejuízos citados [10,15,16,17]. Além disso, estudos demonstraram que o uso de éter diglicidil 1,4-butanediol e outros DR melhorou a adesão interfacial entre a matriz epóxi e fibras de vidro em compósitos [13,18,19] não afetou o mecanismo de polimerização e nem o calor total da reação [13,20].

O objetivo principal deste estudo foi o desenvolvimento de compósito epóxi/fibra de vidro como subsídio para fabricação de revestimento interno de coluna de produção de petróleo em aço carbono, em substituição às atuais fabricadas integralmente em aço inoxidável super-duplex, de forma a mitigar os problemas encontrados atualmente na coluna de produção. O compósito epóxi/fibra de vidro (aprox. 60% em massa de FV) foi produzido na forma de placa plana por enrolamento filamentar, que é um processo produtivo automatizado e largamente empregado para a produção de tubos. O foco principal deste estudo foi a otimização do sistema de resina epóxi comercial Limestone 2210E por meio de acréscimo de diluente reativo éter diglicidil 1,4-butanediol e de iniciador cloreto de benziltriethylamônio (BTEAC) para melhoria do molhamento das fibras de vidro e redução no tempo de cura, respectivamente. Foram investigados os efeitos dessa modificação na viscosidade, cinética de

cura e temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema epóxi, e na microestrutura e propriedades mecânicas dos compósitos epóxi/fibra de vidro desenvolvidos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Características da coluna de produção para exploração de petróleo da camada pré-sal brasileira

Ao longo dos anos o petróleo foi se estabelecendo como umas das principais fontes de energia e de matéria-prima para a produção de plásticos, tintas, borrachas sintéticas, adesivos e cosméticos. Por isso, desde a sua fundação, a Petrobras tem desenvolvido marcos históricos na exploração de petróleo no país, e o mais recente foi a descoberta e o início da exploração do pré-sal em 2006, que trouxe consigo uma jornada tecnológica. A Figura 2.1 mostra a evolução das profundidades das perfurações de poços em busca de petróleo até a descoberta dos reservatórios do pré-sal no Brasil [2,3,4].

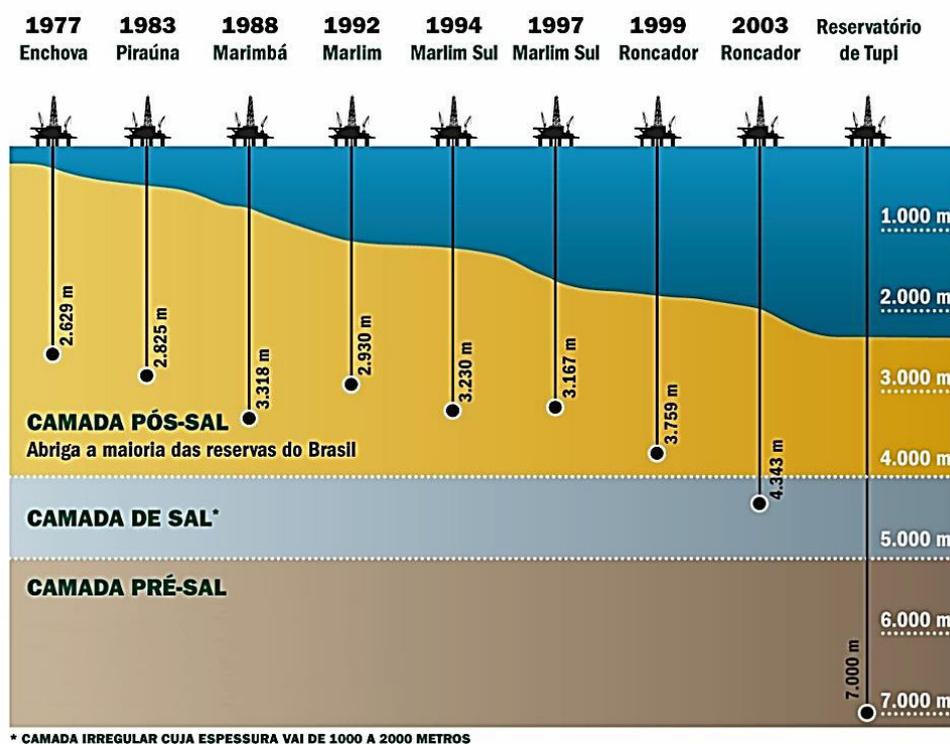


Figura 2.1 – Recordes de profundidades de perfurações de poços de petróleo pela Petrobras no Brasil [2].

O pré-sal se estende por aproximadamente 800 quilômetros ao longo da plataforma marítima brasileira, do norte da Bacia de Campos (ES) ao sul da Bacia de Santos (SP), ou seja, do litoral sul do estado do Espírito Santo ao estado de Santa Catarina, com largura de até 200 km, e distante 300 km da costa. Ele é formado por uma sequência de rochas sedimentares que foram formadas há mais de 100 milhões de anos, situada em um espaço geográfico originado pela separação dos continentes africano e americano, iniciada há aproximadamente 150 milhões de anos. A Figura 2.2 ilustra as camadas existentes na exploração de petróleo no pré-sal brasileiro e suas espessuras aproximadas [1,2].

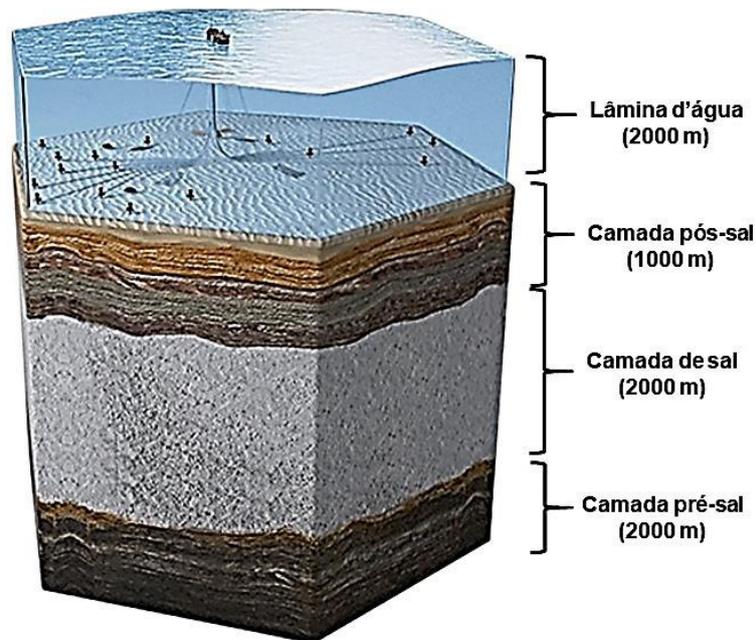


Figura 2.2 – Camadas existentes na exploração de petróleo no pré-sal e suas espessuras aproximadas [Adaptado de 2].

Para a exploração de petróleo e gás no pré-sal, um dos equipamentos necessários é a coluna de produção, que tem como objetivo principal transportar o petróleo e o gás contido nele do poço até o leito marinho, atravessando a camada pré-sal. Essa coluna, localizada no interior do revestimento de produção, é constituída basicamente de uma tubulação metálica com diâmetro interno de aprox. 50,8 mm e comprimento aproximado de 5.000 metros, formada

pela junção de tubos com comprimentos de 6 a 13 metros cada. Esses tubos são atualmente fabricados em aços inoxidáveis super-duplex, resistentes termomecanicamente e à corrosão. A Figura 2.3 apresenta um exemplo ilustrativo de uma coluna de produção e seus respectivos componentes. Para conhecimento dos componentes da coluna de produção e de outros equipamentos utilizados em explorações *offshore* sugere-se consultar as referências [4, 5, 6 apud.7].

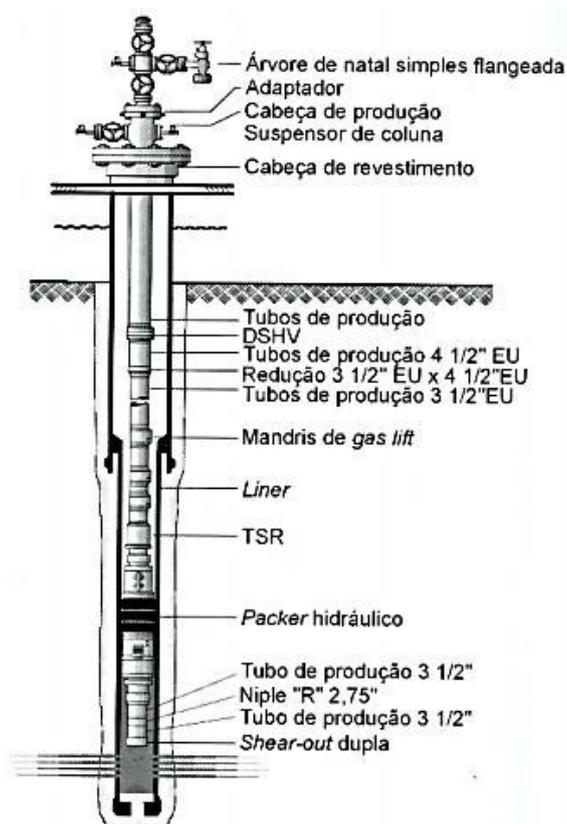


Figura 2.3 – Coluna de produção de petróleo convencional e seus componentes [5].

O uso de aços inoxidáveis super-duplex na coluna de produção é justificado pelas condições de operação bastante severas na camada pré-sal. O petróleo/gás da camada pré-sal contém dióxido de carbono (CO_2), que com a presença de água produz o ácido carbônico (H_2CO_3), além do ácido sulfídrico (H_2S), ambos extremamente corrosivos. Em relação ao ambiente termomecânico, a coluna deve suportar pressão hidrostática elevada de até 70

MPa (7000 metros de coluna d'água), e elevado gradiente térmico, já que a temperatura no poço pode alcançar 150°C e a do leito marinho é de 4°C. Apesar de cumprir os requisitos mencionados anteriormente, os aços inoxidáveis super-duplex empregados na coluna de produção atual têm custo extremamente elevado, além de o país não disponibilizar de tecnologia para sua fabricação. Isso demanda pesquisas para o desenvolvimento de materiais e processos alternativos para a fabricação da coluna de produção de petróleo na camada pré-sal brasileira [1,3,6].

Dessa forma, algumas propriedades na seleção de materiais alternativos para a coluna de produção devem ser consideradas e exigidas, como:

- Ter altíssima resistência à corrosão (resistência à ácido carbônico (H_2CO_3) e ácido sulfídrico (H_2S));
- Ser leve;
- Ter alta disponibilidade no mercado (tecnologia e materiais nacionais);
- Ser suficientemente resistente termomecanicamente para suportar as solicitações mecânicas impostas por pressões aplicadas nas temperaturas de serviço (suportar 70 MPa de pressão hidrostática e gradiente térmico de 4°C a 150°C);
- Ter baixa condutividade térmica para evitar perdas de calor durante o transporte do petróleo/gás do poço até o leito marinho reduzindo, assim, a formação de depósitos orgânicos, como parafinas e hidratos, que podem obstruir a coluna;
- Ser resiliente.

Além dessas propriedades também é desejável que o material tenha baixo custo.

Nesse sentido, a substituição da coluna de produção atual em aço inoxidável super-duplex por tubulação de aço carbono revestida internamente por compósito de resina epóxi reforçada com fibra de vidro é uma alternativa para suprir as deficiências mencionadas anteriormente.

2.2 Resina epóxi

2.2.1 Estrutura e propriedades

Resinas epóxi são polímeros termofixos (ou termorrígidos) produzidos a partir da reação de reticulação entre um precursor e um agente de cura, sob ação de calor [8,10].

O precursor da resina epóxi possui grupos terminais do tipo éter cíclico conhecido como epóxi ou oxirano. As resinas epóxi mais usadas comercialmente possui como precursor o diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), formado pela reação entre a epiclorigidrina e o bisfenol-A. A Figura 2.4 mostra a reação entre a epiclorigidrina e uma solução básica de bisfenol A para produzir o DGEBA. A reação possui duas etapas: a primeira utiliza hidróxido de sódio como acelerador e a segunda como reagente [10,21 apud.22].

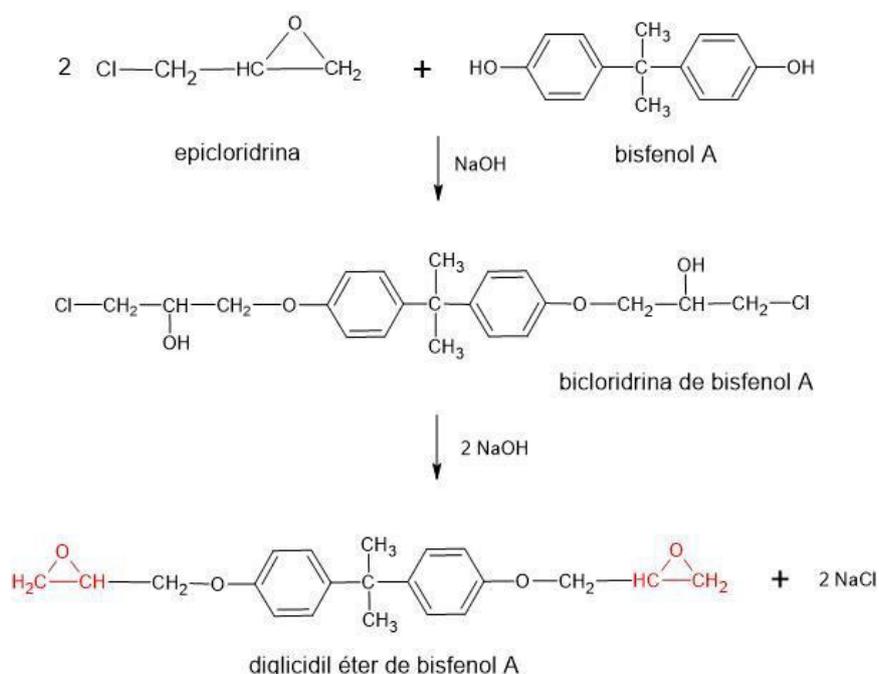


Figura 2.4 – Reação química para formação do diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) por meio da reação da epiclorigidrina e do bisfenol A na presença de hidróxido de sódio [21 apud.22].

Na prática industrial é utilizado excesso de acelerador no início da reação, que é conduzida em apenas uma etapa e conseqüentemente, a epícloridrina e o diglicidil éter do bisfenol-A competem entre si para reagir com o bisfenol A ainda não consumido formando, assim, o poli(diglicidil éter do bisfenol-A), que possui a estrutura mostrada na Figura 2.5 [21 apud.22].



Figura 2.5 – Estrutura química do poli(diglicidil éter do bisfenol-A) a partir do diglicidil éter do bisfenol-A, bisfenol A e epícloridrina [Adaptado de 21 apud.22].

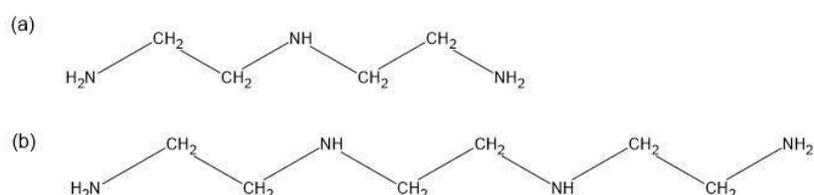
A viscosidade das resinas epóxi e outras características, como o desempenho termomecânico, depende tanto da estrutura química das unidades de repetição (n) entre os grupos epóxi terminais como também da quantidade desses grupos terminais na estrutura (multifuncionalidade) do precursor. Resinas epóxi que possuem em sua estrutura química grupos rígidos como, anéis aromáticos e outras estruturas cíclicas e grupos terminais multifuncionais epóxis são, geralmente, consideradas resinas de alto desempenho em altas temperaturas [10,20,23].

A conversão do precursor da resina epóxi do estado líquido para o sólido ocorre por meio da reação com o agente de cura, também denominado endurecedor. Com a incorporação do agente de cura, os grupos epóxi homopolimerizam-se cataliticamente, ou seja, o agente de cura tem a função de iniciador da homopolimerização a partir dos grupos epóxi ou, então, formar heteropolímeros por meio de reações dos grupos epóxi com grupos reativos dos agentes de cura. Os agentes de cura mais utilizados são à base de amina ou anidrido e exemplos da estrutura química de alguns deles estão representados na Figura 2.6 [10,20,23,24].

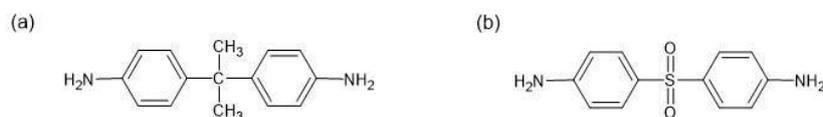
Os agentes de cura do tipo anidrido fornecem excelentes vantagens aos sistemas epóxi, como, por exemplo, a facilidade de manuseio das formulações

pois os mesmos são líquidos de baixa viscosidade, permitem longos tempos de trabalho e baixa viscosidade. Formulações de epóxi de alto desempenho curadas com anidridos também possuem baixa contração volumétrica e excelente desempenho em ambientes com elevada temperatura, por apresentarem alto valor de T_g . Além disso, sistemas epóxi curados com anidrido apresentam valores altos de resistência à tração e flexão e boa resistência química [11]. Em consequência da estrutura química cíclica, os agentes de cura do tipo anidrido possuem reatividade menor comparado aos agentes de cura à base de amins e, conseqüentemente os sistemas epóxi-anidrido geralmente requerem temperaturas de cura relativamente altas (aprox. 175°C) e o tempo de cura é elevado (normalmente ≥ 20 minutos), sendo um fator econômico industrial desfavorável. Para resolver este problema de baixa reatividade acrescenta-se, geralmente, um iniciador à mistura, podendo ser uma amina terciária ou quaternária, tendo como função a ativação do anidrido cíclico [10,11,12], o que será tratado na seção 2.2.2.

Aminas alifáticas



Aminas aromáticas



Anidridos



Figura 2.6 – Agentes de cura de resinas epóxi. Aminas alifáticas: (a) dietileno triamina (DETA) e (b) tetraetileno triamina (TETA); Aminas aromáticas: (a) 4,4'-metilenodianilina (MDA) e (b) diaminodifenilsulfona (DDS); Anidridos: (a) anidrido metil nadic (NMA) e (b) anidrido ftálico [10].

Resinas epóxi possuem excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão a substâncias cáusticas, óleos e ácidos. São excelentes isolantes térmicos e elétricos e podem ser formuladas para utilização em aplicações com temperaturas relativamente elevadas, de até 290°C. Alguns valores quantitativos da condutividade térmica, densidade, coeficiente de expansão térmica e de propriedades mecânicas de sistemas epóxi curados sem reforço estão apresentados na Tabela 2.1 [8,10,23].

Tabela 2.1 – Propriedades mecânicas e seus respectivos valores de sistemas epóxi curados e sem reforço [8,10].

Propriedade	Valores típicos
Condutividade Térmica (W/m.K)	0,19
Densidade (g/cm ³)	1,11 a 1,40
Coeficiente de expansão térmica (°C ⁻¹)	81 a 117 x 10 ⁻⁶
Resistência à Tração (MPa)	40 a 90
Módulo Elástico (GPa)	2,5 a 6,0
Deformação na Ruptura (%)	1 a 6
Resistência à Compressão (MPa)	220

2.2.2 Mecanismo de cura de resinas epóxi com anidrido catalisado por amina

A cura da resina epóxi com agente de cura a base de anidrido ocorre segundo as etapas mostradas na Figura 2.7. Inicialmente (1), ocorre a reação entre o anidrido e o grupo hidroxila do precursor da resina epóxi (espécies hidroxílicas presentes nos oligômeros do DGEBA (Figura 2.5), ou presentes como impurezas) formando ácido carboxílico (a), que reage com um grupo epóxi para formar um diéster e um novo grupo hidroxila (b), que por sua vez reagirá com outro grupo anidrido (c). Esse mecanismo reativo foi comprovado pelo fato de que as quantidades de mono e diéster formados são estequiometricamente iguais ao anidrido que é consumido. Durante o mecanismo de cura também pode

ocorrer a reação de esterificação (2) dos grupos hidroxilas do precursor da resina epóxi com os grupos epóxi [20,23,24,12 apud.25].

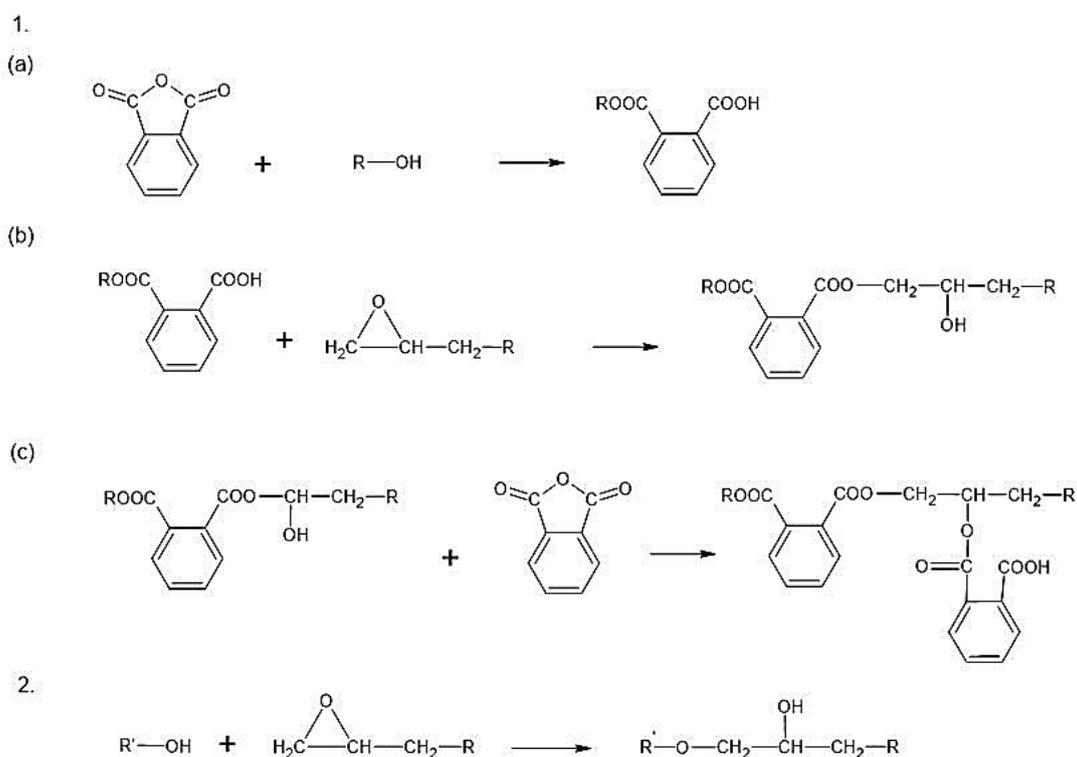


Figura 2.7 – Mecanismo de polimerização de resina epóxi com agente de cura contendo grupo anidrido: 1. (a) reação entre anidrido e grupo hidroxila do precursor da resina epóxi formando ácido carboxílico, (b) reação do ácido carboxílico com um grupo epóxi formando um diéster e um novo grupo hidroxila e, (c) reação entre o diéster e o novo grupo hidroxila com outro anidrido. 2. esterificação de grupos hidroxilas do precursor da resina epóxi com os grupos epóxi [12 apud.25].

A estequiometria do sistema epóxi, ou seja, a concentração relativa do precursor e do agente de cura, exerce grande influência sobre as propriedades do sistema final curado como, por exemplo, a temperatura de transição vítrea, o módulo elástico e a resistência mecânica. Para que as propriedades finais sejam aprimoradas é primordial que se maximize a reação de cura obtendo-se, assim, concentração mínima de grupos epóxi e agentes de cura não reagidos. A porcentagem em massa de agente de cura a ser adicionada em cem partes de

resina epóxi é calculada pela Equação 2.1, sendo igual ao quociente entre a massa equivalente de hidrogênio ativo (massa molar do endurecedor dividido pela quantidade dos seus grupos reativos) e a massa equivalente de resina (massa molar da resina dividido pelo número de anéis epoxídicos) [10,23].

$$\% \text{ agente de cura} = \frac{\text{massa equivalente H ativo} \cdot 100}{\text{massa equivalente em resina}} \quad (2.1)$$

A cura da resina epóxi com agente a base de anidrido é geralmente iniciada por aminas terciárias ou quaternárias. Esse processo de cura é um exemplo de polimerização em cadeia que ocorre por um mecanismo aniônico. O mecanismo genérico proposto por Fischer [26] está representado na Figura 2.8. Essa reação envolve inicialmente a abertura do anel anidrido pela amina terciária para ativação do anidrido cíclico (a). Em seguida, o ânion carboxílico originado reage com o anel epóxi (b), formando um novo ânion que irá reagir com outros anidridos (c). Outros mecanismos de polimerização epóxi-anidrido podem ser consultados na referência [12 apud. 26]. A Figura 2.9 representa o mecanismo de cura de um precursor de resina epóxi com o agente de cura anidrido metil nadic (NMA) catalisado pelo cloreto de benziltriethylamônio (BTEAC). Inicialmente (etapa I) o BTEAC é ativado por calor formando trietilamina, que rompe o anidrido cíclico para a formação do ânion carboxílico. Em seguida (etapa II) ocorre a polimerização em cadeia com a reação entre o ânion carboxílico e o grupo epóxi, seguido da adição de anidrido. O BTEAC não participa da matriz polimérica curada, agindo apenas como um iniciador [27].

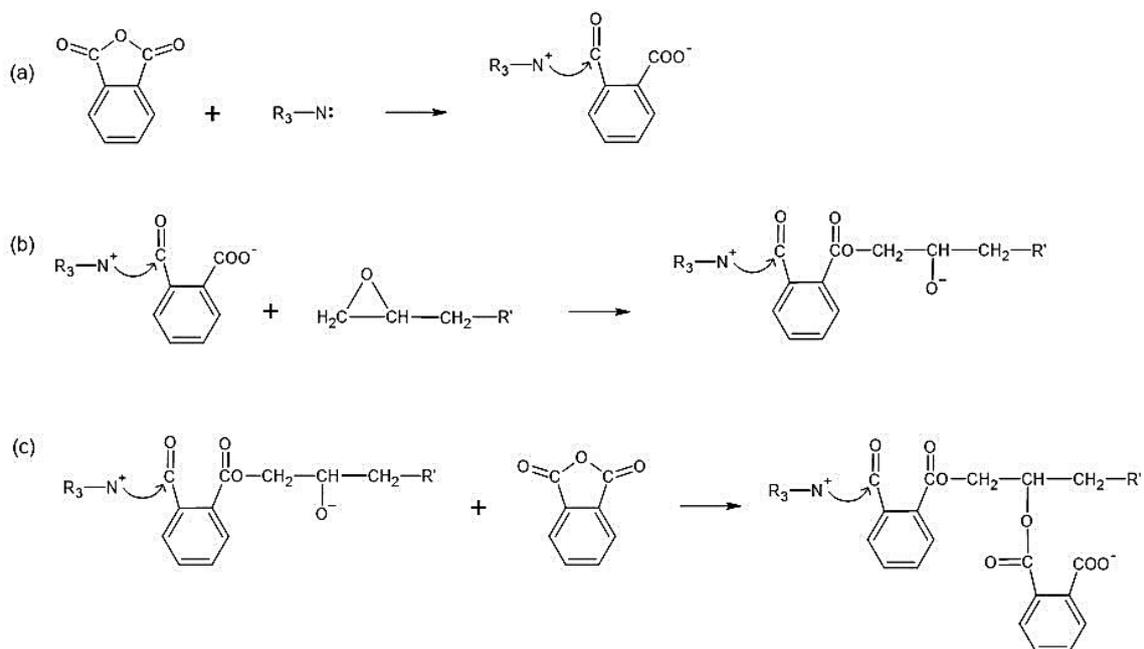
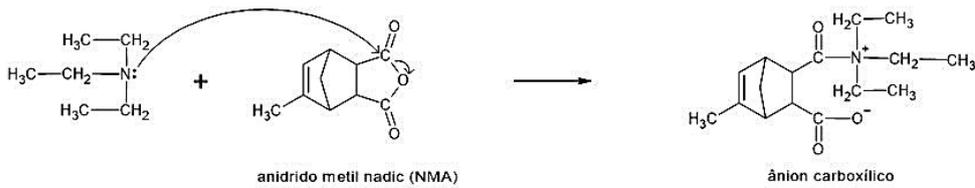
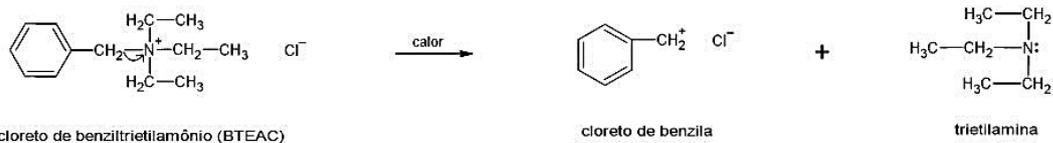


Figura 2.8 – Mecanismo de cura de resina epóxi por agente de cura do tipo anidrido catalisada por amina [12 apud.26].

Etapa 1: Iniciação



Etapa II: Reação de cura (Polimerização em cadeia)

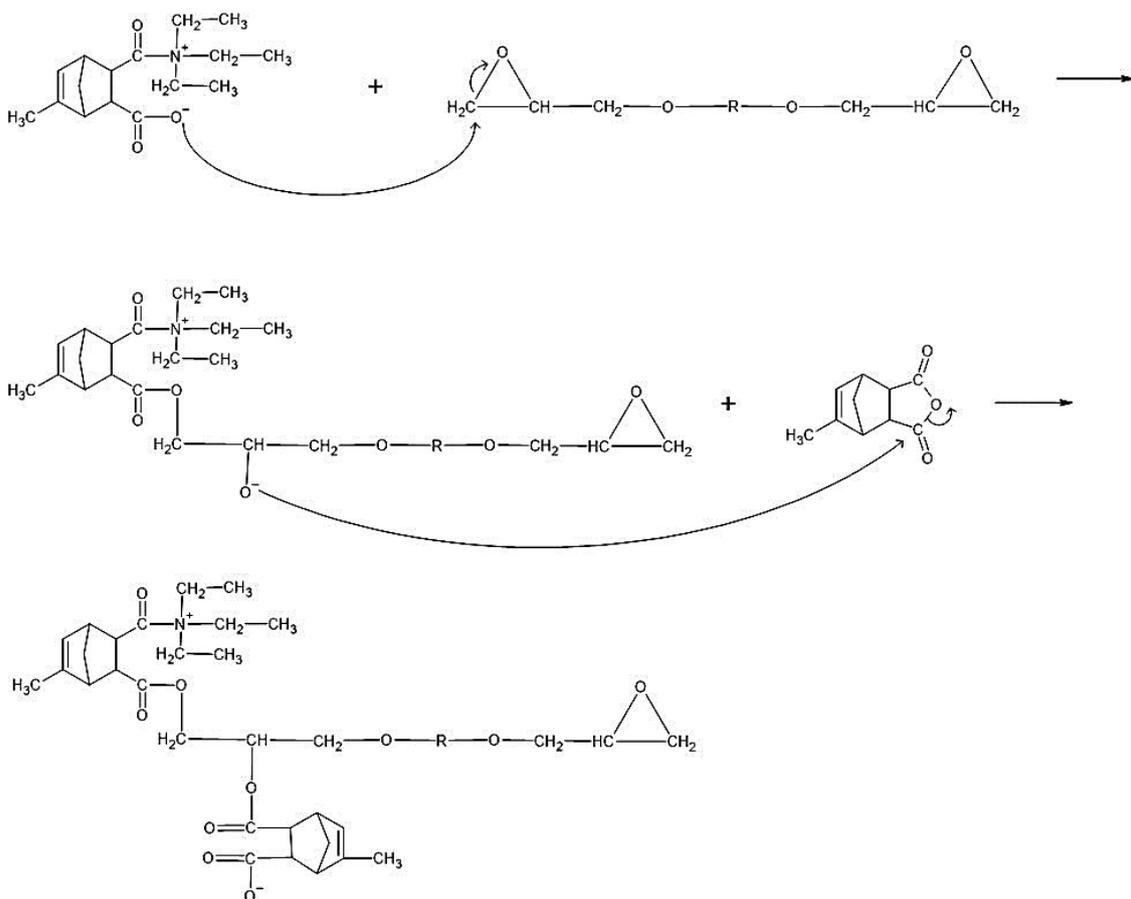


Figura 2.9 – Mecanismo de cura de uma resina epóxi com agente de cura anidrido metil nadic (NMA) catalisado pela amina quaternária cloreto de benziltriethylamônio (BTEAC) [Adaptado de 27].

2.2.3 Diagramas TTT

Os parâmetros mais importantes durante um ciclo de cura de uma resina epóxi são o tempo e a temperatura, pois permitem o entendimento e o controle dos fenômenos físico-químicos de gelificação e vitrificação. O processo de cura inicia-se a partir de precursores que constituem uma fase líquida, denominada sol, de baixa viscosidade. A gelificação envolve uma transição na qual o sistema passa pela transformação de um líquido (fase sol) para um gel reticulado por ligações covalentes, ou seja, corresponde à transformação de um líquido em uma rede reticulada por meio de reações químicas. A gelificação corresponde a uma extensão fixa de conversão e neste processo o valor da viscosidade torna-se crescente, ocorrendo aumento progressivo do módulo elástico e na massa molar média (tendendo ao infinito). Conforme a reação prossegue, a massa molar e a densidade de reticulação aumentam, o que aumenta a temperatura de transição vítrea (T_g) [28,29]. Segundo Pollard e Kardos [30], a gelificação se inicia com a formação de agregados moleculares, denominados de micropartículas de gel, que são formadas e dispersas pela fase contínua (sol) sem que elas reajam entre si e nem com outras moléculas menores. Com o tempo, o número de micropartículas de gel aumenta, sendo forçadas a colidir umas com as outras até uma inversão de fase, onde as micropartículas de gel tornam-se a fase contínua. Essa mudança de fase causa aumento acentuado na viscosidade, referido como ponto de gel. O tempo necessário para este fenômeno acontecer é denominado tempo de gel (t_{gel}). Esse processo pode ser observado em uma curva de viscosidade em função do tempo de cura, representada na Figura 2.10. Após t_{gel} , com o aumento súbito da viscosidade do sistema, o processo de cura ocorre mais lentamente, pois a mobilidade molecular fica mais restrita devido ao aumento da densidade de ligações covalentes [10,23]

Quando a T_g ultrapassa a temperatura de cura, ocorre a vitrificação [29]. A vitrificação do polímero ocorre por meio do desenvolvimento de uma rede tridimensional durante a cura, cujo processo é denominado reticulação, aumentando significativamente a massa molar média do polímero. Quando ocorre a vitrificação o sistema se transforma de um líquido ou de um gel (se a

gelificação já estiver ocorrido) em um estado vítreo. Essa transformação vítrea é consequência da redução da mobilidade do sistema polimérico originada pela formação das reticulações até que movimentos cooperativos de grandes porções poliméricas não sejam mais possíveis (cura final do sistema polimérico), o que frequentemente leva a uma diminuição drástica na taxa de reação [10,23,28,29].

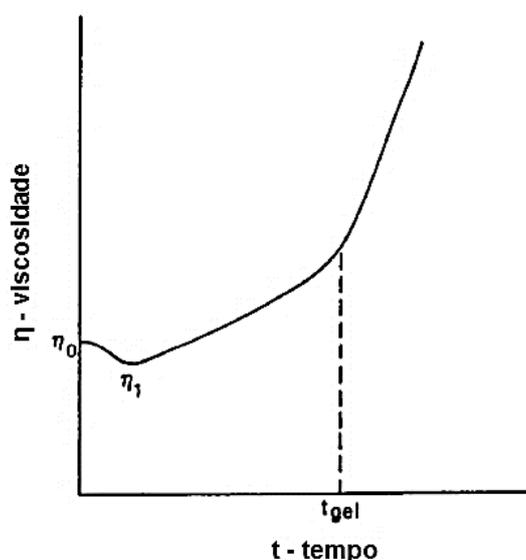


Figura 2.10 – Viscosidade em função do tempo de cura em uma determinada temperatura para sistemas termofixos [Adaptado de 23].

Uma maneira de acompanhar e entender os eventos físico-químicos que ocorrem durante a cura de polímeros termofixos é por meio do uso do diagrama de transformação isotérmico de tempo e temperatura (TTT). O diagrama contém três regiões, sendo elas a gelificação, vitrificação e degradação da resina, as quais são função da temperatura e do tempo de cura. Um diagrama TTT generalizado está representado na Figura 2.11. Pode-se perceber que a curva de vitrificação, que tem formato de S, juntamente com a curva de gelificação, separam o diagrama TTT em quatro estados distintos de um termofixo em processo de cura: região líquida, região borracha/gel, região vítrea/gel e região vítrea. Neste diagrama existem três temperaturas principais, T_{g0} , que é a temperatura abaixo da qual reações de cura são inexistentes, T_{gel} , que representa a temperatura de transição vítrea da resina totalmente curada, e ${}_{gel}T_g$, representando a temperatura de simultaneidade dos fenômenos de gelificação e

vitrificação, como também o ponto onde as curvas de vitrificação e gelificação se cruzam. Utilizando o diagrama pode-se identificar em qual faixa de temperatura o polímero pode ser submetido à gelificação ou vitrificação ou quando os dois fenômenos estão ocorrendo ao mesmo tempo. As informações fornecidas por esse diagrama podem ser úteis na determinação das temperaturas e dos tempos referentes ao ciclo de cura, como também a determinação dos fenômenos de cada etapa [28,31].

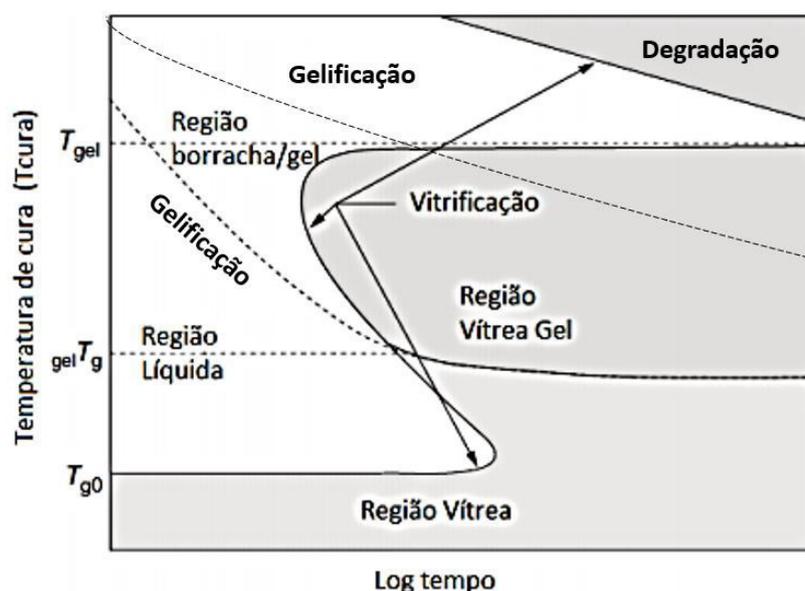


Figura 2.11 – Diagrama de transformação isotérmica tempo temperatura (TTT) de um polímero termofixo [31 apud. adaptado de 32].

No início do processo de cura, antes mesmo de ocorrer gelificação e vitrificação, as reações são controladas cineticamente, ou seja, pela constante de reação e concentração dos reagentes. Entre a gelificação e a vitrificação, ou seja, na região borrachosa, a reação de cura ainda é controlada cineticamente, mas pode mudar para controle por difusão com a diminuição da mobilidade dos grupos funcionais causada pelo aumento da viscosidade do sistema. Na vitrificação as reações tornam-se controladas por difusão, com taxa de reação reduzida pela dificuldade de movimentação molecular [28,32].

2.2.4 Uso de diluentes reativos em sistemas epóxi

Uma solução para reduzir os tempos dos ciclos de cura de resinas epóxi que usam como agentes de cura o anidrido é adicionar na formulação do agente de cura um iniciador do tipo amina terciária ou quaternária, tipicamente, em conteúdo de 1% em massa. Por outro lado, no caso de compósitos, o acréscimo de iniciador acelera o processo de gelificação do sistema epóxi, podendo diminuir a molhabilidade das fibras pela resina durante o processamento, além de gerar tensões residuais nas peças moldadas [10,13,14]. Uma solução para resolver este problema é adicionar ao sistema epóxi um diluente reativo (DR), que tem a função de diminuir a viscosidade do sistema, permitindo o aumento da concentração do iniciador e, conseqüentemente, da velocidade de cura, sem causar prejuízos à molhabilidade do reforço fibroso ou geração de tensões residuais nas peças moldadas [10,15,16,17]. Utilizam-se altas quantidades de diluentes reativos para redução da viscosidade e menores quantidades para a preservação das propriedades do sistema original, pois além de promover redução considerável na viscosidade, os DR também causam redução em algumas propriedades, como a tenacidade à fratura e a temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema. Quando utilizados diluentes reativos do tipo alifáticos lineares, conforme os comprimentos dos segmentos entre os grupos epóxi aumentam, estes se tornam cada vez menos eficientes na redução da viscosidade e atuam como modificadores da estrutura das cadeias poliméricas, flexibilizando-as [10,20].

Os diluentes reativos da classe dos epóxios, que podem ser mono ou multifuncionais, esses últimos sendo de viscosidade mais baixa, co-participam da reação com os agentes de cura. As estruturas químicas de alguns diluentes reativos a base epóxi de baixa viscosidade são apresentados na Figura 2.12 [20,23,33].

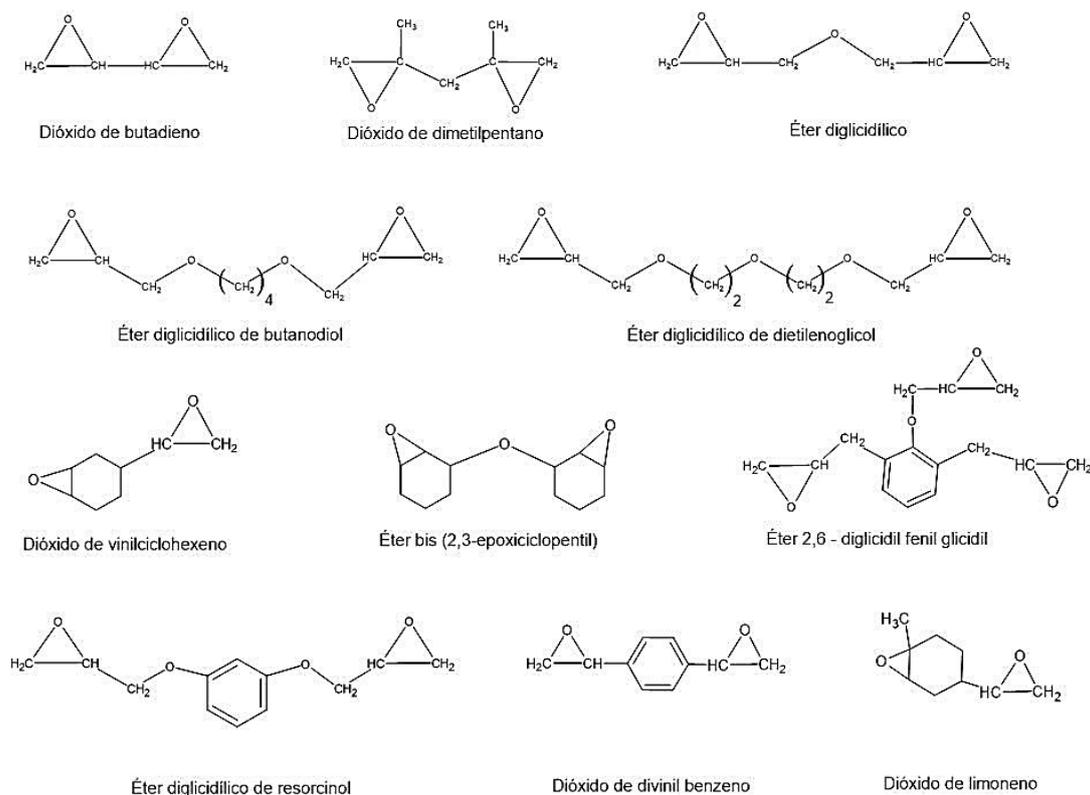


Figura 2.12 – Estruturas químicas de alguns diluentes reativos da classe dos epóxios de baixa viscosidade empregados em sistemas epóxi [20].

Estudos [13,18,19] afirmam que o uso de diluentes reativos com funcionalidade epóxi melhora a adesão interfacial entre a matriz epóxi e as fibras de vidro em compósitos, tanto quando usam-se os diluentes reativos epóxi como revestimentos nas fibras (aumentando o número de grupos epóxi para reagir na interface) como quando substituem uma parte da matriz epóxi usada (substituindo estruturas mais complexas por estruturas alifáticas). Essa melhoria é proveniente tanto das reações químicas interfaciais, já existentes também entre grupos epóxi da matriz e as fibras de vidro, como também pela melhoria na molhabilidade das fibras de vidro pela redução da viscosidade do sistema epóxi. As reações químicas interfaciais ocorrem entre o agente de acoplamento (organosilanos) das fibras de vidro e o grupo epóxi do DR. Com a melhoria da adesão as propriedades mecânicas do compósito são melhoradas, já que as tensões atuantes são transmitidas pela matriz para o reforço através da interface [10,34].

Flores et al. [13] analisaram a influência de um diluente reativo na cinética de cura, no mecanismo de polimerização, na viscosidade do sistema epóxi e no desempenho mecânico de tubos de resina epóxi reforçados com fibra de vidro (GRE) produzidos por enrolamento filamentar. O sistema epóxi estudado era composto do precursor diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), agente de cura metil anidrido tetrahidroftálico (MTHPA) e o cloreto de benziltriethylamônio (BTEAC) como iniciador. O diluente reativo utilizado foi o éter diglicidil 1,4-butanediol, que é um epóxi bifuncional de baixa viscosidade (16,65 mPa.s em 20°C). O objetivo principal do trabalho foi estudar a influência da substituição parcial da resina epóxi pelo diluente reativo, para que o acréscimo de iniciador com função de reduzir o tempo de cura dos tubos GRE fosse eficiente sem que prejudicasse o molhamento das fibras durante processo de enrolamento filamentar. Com a incorporação de 10% em massa do diluente reativo e o aumento da concentração do iniciador de 4,0% para 5,5% em massa, a viscosidade da mistura líquida foi reduzida, beneficiando o processo de impregnação das fibras de vidro, sem afetar o mecanismo de polimerização e nem o calor total da reação de cura [13,20]. O ciclo de cura foi adaptado levando a redução de 36% do tempo necessário para obter os tubos. A T_g da matriz reduziu de 126°C para 119°C com a substituição do precursor, com cadeias aromáticas e alicíclicas rígidas, pelo DR com cadeias alifáticas mais flexíveis. Análise por microscopia eletrônica de varredura revelou que o uso do DR resultou em melhoria da adesão interfacial fibra-matriz. A resistência a pressão hidráulica interna a curto prazo dos tubos GRE aumentou aprox. 2,5% com a incorporação do DR, sendo este aumento não tão significativo [13].

2.2.5 Metodologias experimentais no DSC e tratamento matemático de dados cinéticos do processo de cura

A densidade de ligações cruzadas ou grau de reticulação em polímeros termofixos não é medida diretamente. Um dos métodos mais utilizados para determinar o grau ou extensão ou conversão da reação de cura em polímeros termorrígidos é através de medidas da entalpia exotérmica de cura em

calorímetro de varredura exploratória (DSC). A extensão (conversão) da reação de cura também pode ser medida através do cálculo do calor residual de reação, representado por uma inflexão na curva no DSC após a T_g , comparando com o calor de reação conhecido para o mesmo polímero totalmente curado. Além destes, a extensão (conversão) da reação de cura pode ser estimada, indiretamente, pelo valor determinado da temperatura de transição vítrea (T_g) [10,31].

A cinética global de cura de resinas epóxi é do tipo estado sólido (*solid state kinetics*). A equação básica (Equação 2.2) estabelece que a taxa de conversão ($d\alpha/dt$) é o produto da constante de reação (k) por uma função conversão, $f(\alpha)$, também conhecida como modelo cinético, uma relação matemática que descreve o mecanismo do processo, por exemplo, nucleação e crescimento. A constante cinética (ou de velocidade) de reação (k) é dependente da temperatura e pode ser regida pela equação de Arrhenius, Equação 2.3, na qual A é o fator de frequência (s^{-1}), R é a constante dos gases (8,314 J/mol.K), T é a temperatura absoluta (K), e E_a é a energia de ativação (J/mol) [21,35,36,37].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (2.2)$$

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.3)$$

Utilizando-se a Equação de Arrhenius na forma logarítmica (Equação 2.4) e a partir do gráfico de $\ln k$ versus $1/T$, os valores das constantes E_a e A podem ser determinados, respectivamente, pelos coeficientes angular e linear de uma linha reta ajustada nos pontos experimentais [38,39].

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (2.4)$$

Estudos cinéticos de cura podem ser realizados a partir de experimentos isotérmicos ou dinâmicos no DSC.

A partir de dados de curvas de fluxo de calor em função da temperatura (T) obtidos nos experimentos dinâmicos no DSC, é possível determinar curvas de fluxo de calor em função do tempo (t), a partir da Equação 2.5 [40], que relaciona temperaturas inicial (T_0) e instantânea (T) e a taxa de aquecimento (\emptyset).

$$t = \frac{T-T_0}{\emptyset} \quad (2.5)$$

A taxa de conversão ($d\alpha/dt$) e a conversão (ou grau ou extensão de cura, α), são obtidas a partir do cálculo da área abaixo do evento exotérmico de cura (equivalente ao valor da entalpia ΔH do fluxo de calor versus tempo), tal como representado na Figura 2.13. A taxa de conversão instantânea é obtida pela divisão do fluxo de calor exotérmico em determinado tempo, dH/dt , pela entalpia total de reação do sistema, ΔH_T , conforme a Equação 2.6. Já a conversão instantânea é determinada pela medida da entalpia parcial de reação no tempo t, ΔH_P , dividida pela entalpia total da reação, ΔH_T , conforme a Equação 2.7 [21,36,41,42].

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)}{\Delta H_T} \quad (2.6)$$

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H_P}{\Delta H_T} \quad (2.7)$$

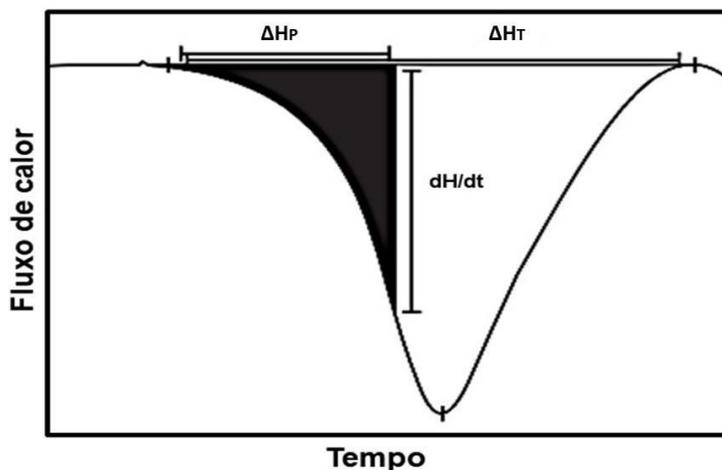


Figura 2.13 – Exemplo esquemático de uma curva de fluxo de calor em função do tempo para uma cura isotérmica no DSC, juntamente com os parâmetros das equações 2.5 e 2.6 [Adaptado de 41].

A Figura 2.14 mostra resultados do monitoramento do fluxo de calor de cura por meio de varreduras isotérmicas no DSC de um sistema epóxi (DGEBA) com agente de cura do tipo amínico, penta(3-aminopropil) dietilenotriamina (PADT), em diferentes temperaturas, 40, 50, 60 e 70°C. A Figura 2.15 apresenta as curvas de conversão percentual de cura em função do tempo, calculadas pela Equação 2.7, a partir dos dados da Figura 2.14. Naturalmente, as conversões aumentam mais rapidamente quando são empregadas isotermas em temperaturas de cura mais elevadas, tal como indicado pelas Equações 2.2 e 2.3 [35].

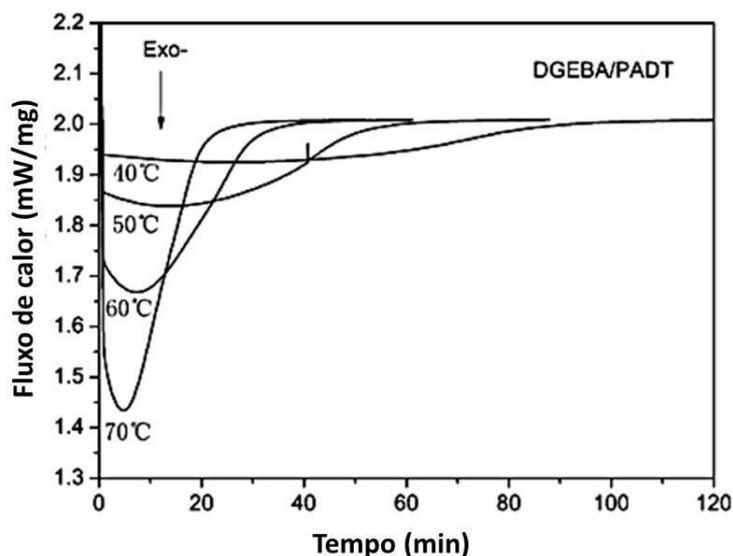


Figura 2.14 – Curvas de fluxo de calor em função do tempo no DSC para o sistema DGEBA/PADT com isotermas realizadas nas temperaturas indicadas [35].

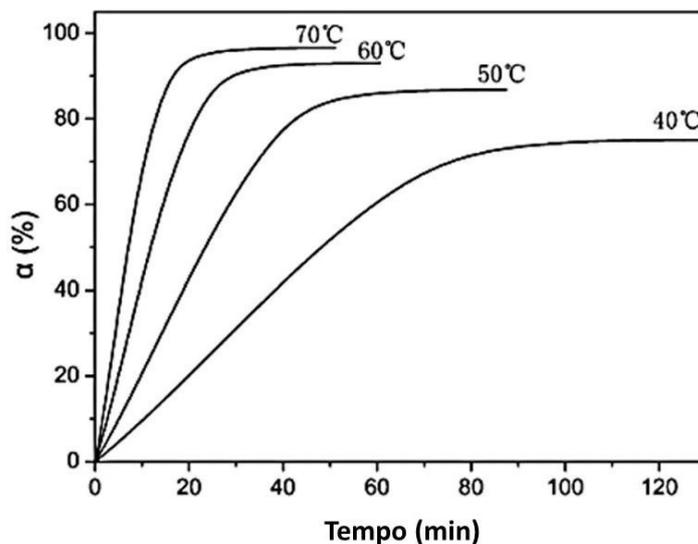


Figura 2.15 – Conversão percentual de cura em função do tempo para o sistema DGEBA/PADT para isotermas realizadas nas temperaturas indicadas [35].

Flores et al. [13] utilizaram experimentos dinâmicos no DSC para estudar o efeito do conteúdo de DR na cinética de cura de uma resina epóxi. O sistema estudado foi o DGEBA com agente de cura metil anidrido tetrahidroftálico (MTHPA), iniciador cloreto de benziltriethyl amônio (BTEAC) e diluente reativo éter diglicidil 1,4-butanediol. O conteúdo do DR nas amostras variou em 0, 5, 10 e

95% em massa. As curvas experimentais α -T dos sistemas estudados estão na Figura 2.16, mostrando que são ajustáveis ao modelo cinético matemático mecanicista usado [43] predito para o sistema não modificado, ou seja, com 0% de DR. Isso demonstra que a substituição parcial da estrutura epóxi do DGEBA pela estrutura epóxi do DR não alterou o mecanismo de polimerização e tampouco a taxa de reação de cura. Os autores atribuíram esse comportamento à hipótese de que os grupos epóxi de ambas as moléculas, ou seja, do precursor da resina e do DR, reagem de forma independente e com reatividade igual, ou seja, com o valor da constante cinética k sendo o mesmo para ambas as reações [13].

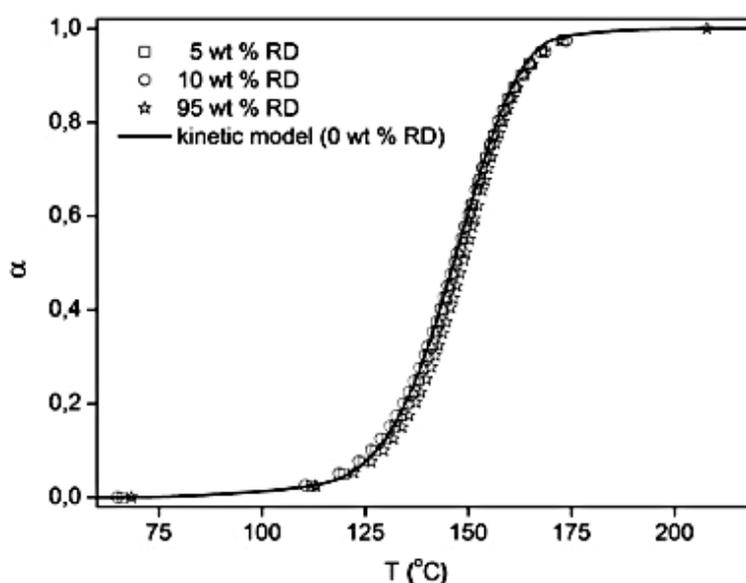


Figura 2.16 – Dados de conversão de cura em função da temperatura para o sistema DGEBA / MTHPA contendo diferentes conteúdos do DR éter diglicidil 1,4-butanediol, indicados na legenda. A linha sólida representa o modelo cinético predito para o sistema sem DR [13].

O mecanismo de reação de cura de resinas epóxi é geralmente regido por dois diferentes modelos: ou de ordem n ou autocatalítico [36,44].

Para resinas epóxi que seguem a cinética de cura de ordem n , a taxa de conversão é função da fração não reagida, segundo a Equação 2.8, onde k é a constante cinética dependente da temperatura (Arrhenius), α é a fração

consumida dos reagentes em um tempo específico (grau de conversão) e n é a ordem da reação [36,44].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.8)$$

Já as reações de cura autocatalíticas consideram que pelo menos um dos produtos da reação também está presente na reação de propagação, acelerando a taxa de conversão isotérmica, atingindo seu máximo entre 20% e 40% no processo de conversão. A cinética dessas reações autocatalisadas são regidas pela Equação 2.9, onde k' é a constante cinética de reação dependente da temperatura (Arrhenius), m e n são as ordens de reação e α é o grau de conversão [36,44].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k' \cdot \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (2.9)$$

A equação de Avrami pode ser utilizada para o estudo da cinética de cura de resinas epóxi, uma vez que esta é regida pelo mecanismo de nucleação e crescimento, tal qual a solidificação de metais, objeto original do estudo de Avrami, e a cristalização de polímeros, objeto de amplo emprego da equação cinética de Avrami. A reticulação pode ser encarada como uma forma química de cristalização, a partir da nucleação e crescimento de uma rede 3D insolúvel (gel) numa matriz líquida (sol) [8,45,46,47,48]. O modelo de Avrami estabelece que o grau de conversão (α) em função do tempo (t) para um processo isotérmico é dado pela Equação 2.10, sendo k a constante cinética de Avrami que dita a velocidade de nucleação e crescimento, e n é o expoente de Avrami, o qual representa o tipo de nucleação (homogênea ou heterogênea) e a dimensionalidade da etapa de crescimento [30,45,49]. A dimensionalidade do crescimento é definida com base no mecanismo de transformação relacionada com a taxa de nucleação do material. O expoente de Avrami pode assumir os seguintes valores: $n \geq 4$, indicando crescimento tridimensional (geometria esférica), $n = 3$, crescimento bidimensional (geometria planar) e $n = 2$,

crescimento unidimensional (geometria agulha). Já $n = 1$ indica apenas crescimento linear (interface líquido-núcleo lisa e perfeita) [8,30,40,45,46,47].

$$\alpha(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad (2.10)$$

Utilizando-se a Equação de Avrami na forma logarítmica dupla (Equação 2.11) os valores das duas constantes n e k podem ser determinados, respectivamente, pelos coeficientes angular e linear de uma linha reta ajustada nos pontos experimentais [8,40,45].

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = \ln k + n \ln t \quad (2.11)$$

Jeziorny [50] modificou a equação de Avrami para levar em consideração os processos não isotérmicos, com a conversão (α) sendo uma função da temperatura. De acordo com Jeziorny, a constante cinética corrigida (k') é a razão entre a constante cinética de Avrami (k) e a taxa de aquecimento (\emptyset), conforme a Equação 2.12.

$$\ln k' = \frac{\ln k}{\emptyset} \quad (2.12)$$

O tempo de meia-vida de cura ($t_{1/2}$), ou seja, necessário para alcançar a metade (50%) da conversão de cura, é calculado a partir da constante cinética corrigida de Jeziorny (k') e do expoente de Avrami (n) por meio do uso da Equação 2.13 [50].

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k'}\right)^{1/n} \quad (2.13)$$

Já a taxa de conversão média ($d\alpha/dt$) é estabelecida como o recíproco do tempo de meia-vida de cura ($t_{1/2}$), segundo a Equação 2.14.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{t_{1/2}} \quad (2.14)$$

A cinética de cura dinâmica de sistemas epóxi pode ser estimada segundo o modelo de Ozawa [51], Equação 2.15, sendo m o expoente de Ozawa, que é constante e independente da temperatura e K^* uma função da taxa de aquecimento. O modelo de Ozawa assume que a cinética dinâmica é o resultado do somatório de um número infinito de etapas isotérmicas. Na cura de sistemas epóxi seguindo esse modelo, o expoente m de Ozawa representa qualitativamente a natureza do processo de nucleação e crescimento e o parâmetro K^* indica a velocidade de cura [40 apud. 51].

$$1 - \alpha(T) = e^{-K^*/\phi^m} \quad (2.15)$$

Utilizando-se a equação de Ozawa na forma logarítmica dupla (Equação 2.16), os valores das duas constantes m e K^* podem ser determinados, respectivamente, pelos coeficientes angular e linear de uma linha reta ajustada nos pontos experimentais [40 apud.51].

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = \ln K^* + m \ln \phi \quad (2.16)$$

A partir dos valores de K^* , tomados em diferentes temperaturas, a energia de ativação (E_a) pode ser obtida empregando-se a equação linearizada de Arrhenius (Equação 2.4).

2.3 Fibra de vidro

Existem muitos tipos de fibras de vidro que se diferenciam na composição e nas propriedades [52]. As fibras de vidro do tipo SE2307 1100 (Advantex®) possuem superior resistência à corrosão quando comparado com outros tipos de fibras de vidro, possuem excelente retenção das propriedades mecânicas sob pressurização e temperatura, excelente estabilidade higrotérmica como reforços em tubos pressurizados e submetidos a longos ciclos de vida (+ 20 anos) [53,54].

Rovings de fibras de vidro SE2307 1100 são ideais para uso no processo de enrolamento filamentar com resina epóxi com agente de cura do tipo amina alifática, amina aromática ou anidrido, fornecendo flexibilidade de aplicação com apenas um tipo de roving direto, garantindo uma eficiente molhabilidade e baixa formação de penugem, proporcionando assim um bom acabamento superficial. Pelas excelentes propriedades e processabilidade, o SE2307 1100 é uma ótima opção para atender especificações do mercado de tubos de alto desempenho em epóxi, atendendo especificações de desempenho mecânico, durabilidade, resistência à corrosão e baixo peso de tubos pressurizados [53,54]. Sua composição é a base de sílica e óxidos, como de cálcio e alumínio (Tabela 2.2) [53,54]. Algumas propriedades de fibras de vidro do tipo SE2307 1100 são mostradas na Tabela 2.3 [53,54].

Tabela 2.2 – Composição de fibras de vidro tipo Advantex® conforme ASTM D578 [55].

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O + Na ₂ O (+ K ₂ O)	MgO	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	F ₂
59 - 62	12 - 15	0 - 2	1 - 4	20 - 24	0 - 0,9	0 - 0,5	1 - 0,5

Tabela 2.3 – Propriedades de fibras de vidro tipo SE2307 1100 [53,54].

Propriedades	Valor
Tex (g/km)	1100
Perda ao fogo (% m/m)	0,6
Umidade (% m/m)	0,1
Módulo (GPa)	81
Densidade (g/cm ³)	2,62
Coefficiente de Poisson	0,33

Após o processo de fiação, as fibras recém-estiradas são recobertas por um processo denominado encimagem (do inglês *sizing*), com objetivo de proteger e unir os filamentos em um fio. As fibras são recobertas por agentes ligantes/acoplamento, como os organossilanos, indicados para melhorar a adesão química entre o reforço e a matriz do compósito. Especificamente, boas

adesões interfaciais entre fibras de vidro e sistemas epóxi são esperadas. A Figura 2.17 mostra um esquema da interface após reação química de grupos epóxi presentes no sistema da resina na superfície da fibra de vidro cujo acoplamento é realizado pelo aminopropiltrimetoxissilano (outras estruturas de organossilanos são possíveis). Durante a etapa de produção do recobrimento químico os grupos funcionais metoxissilano irão hidrolisar e formar grupos silanóis, os quais se ligarão quimicamente com os grupos silanóis presentes na superfície da fibra de vidro [34]. A amina localizada na extremidade da molécula do aminosilano reage com a função epóxi presente na resina conforme mostrado no mecanismo. Quanto mais embebida (molhada) as fibras de vidro estiverem pelo sistema epóxi, melhor será controlada essa interação [13,18,19].

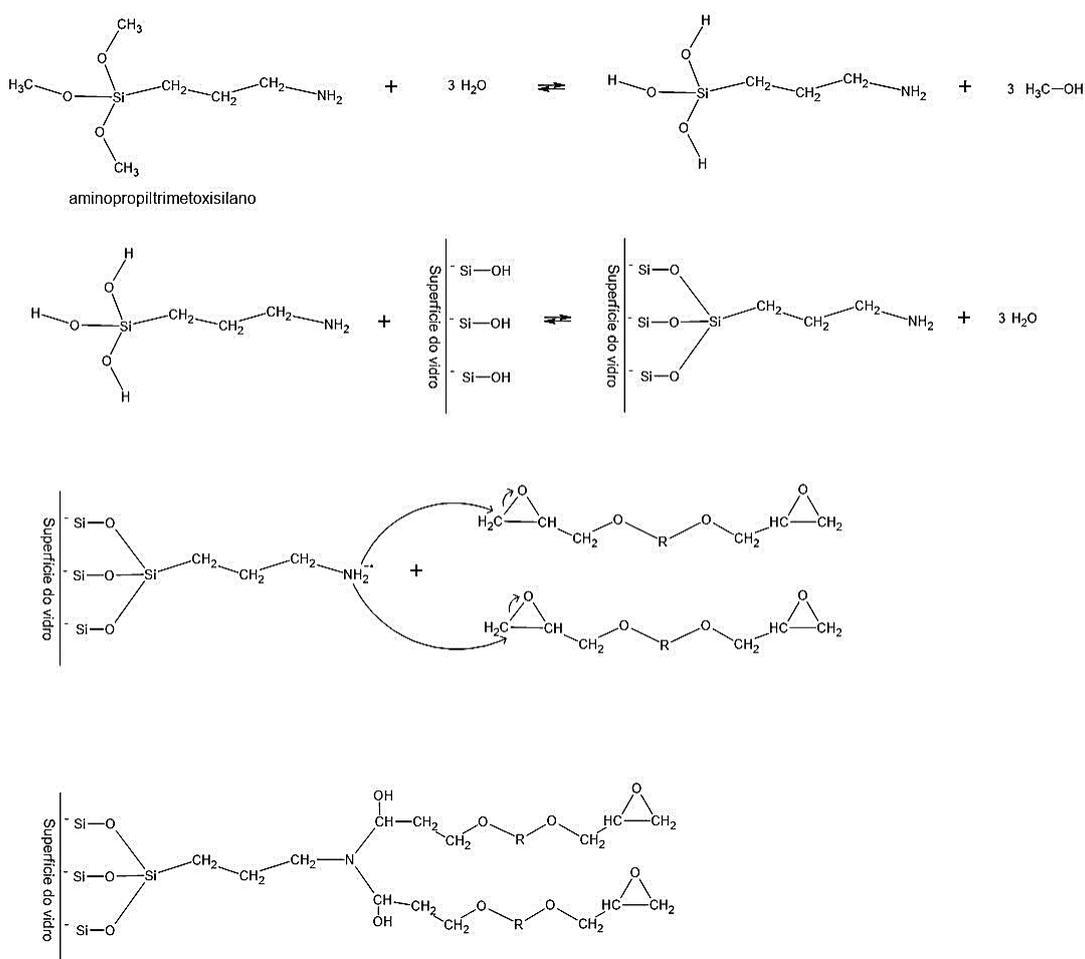


Figura 2.17 – Esquema da interface matriz/fibra após reações químicas de grupos funcionais amina e epóxi presentes superfície da fibra de vidro e na resina, respectivamente [Adaptado de 19 e de 34].

Processos de produção, de encimagem e de coberturas protetivas das fibras de vidro podem ser consultados nas referências [8,10,56].

2.4 Compósitos unidirecionais epóxi/fibra de vidro

A microestrutura típica da seção transversal de compósitos de matriz epóxi com fibras de vidro contínuas unidirecionais é mostrada na Figura 2.18 [57].

Compósitos reforçados com fibras contínuas podem ser regidos por comportamento elástico linear até a tensão de falha. Portanto, conhecendo-se as propriedades elásticas de cada um dos constituintes (fibra e matriz) e as respectivas frações volumétricas no compósito é possível estimar as tensões e deformações resultantes de um carregamento mecânico [10].

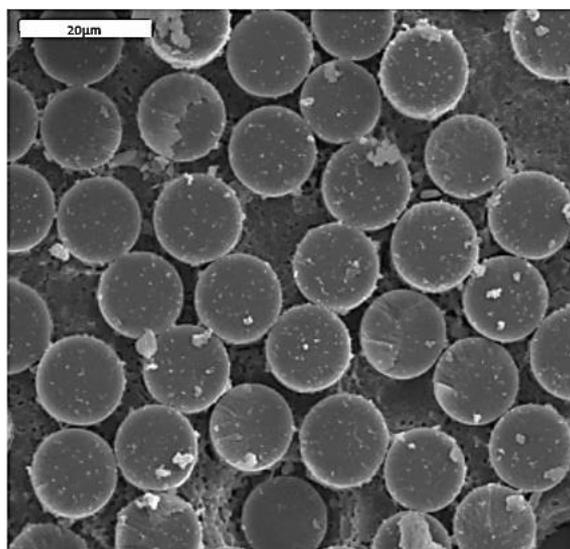


Figura 2.18 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da seção transversal de um compósito de epóxi com fibra de vidro contínua unidirecional com ampliação de 1000 vezes [57].

A Figura 2.19 (a) representa uma fina camada de um compósito (lâmina) com reforço fibroso unidirecional, sendo a direção 1 o eixo paralelo às fibras e a

direção 2 o eixo perpendicular às fibras. Tipicamente para compósitos com fibras contínuas e alinhadas, durante uma solitação mecânica, inicialmente tanto a fibra quanto a matriz se deformam elasticamente (estágio I), até que a matriz escoar e se deforma plasticamente, enquanto as fibras continuam a se alongar elasticamente (estágio II), uma vez que o limite de resistência à tração das fibras é significativamente maior do que o limite de escoamento da matriz. Ao se passar do estágio I para o II a proporção da carga aplicada que é suportada pelas fibras aumenta [8]. Por isso, sabendo que as fibras são mais rígidas do que a matriz, o módulo de elasticidade é maior na direção 1 do que na direção 2, ($E_1 > E_2$). Dessa forma, quando se aplica um esforço mecânico na direção 1, como mostrado na Figura 2.19 (b), a contribuição das fibras é a maior possível, onde fibra e matriz trabalham de forma similar a um arranjo de molas em paralelo. Quando o carregamento é na direção 2, como mostrado na 2.19 (c), a contribuição das fibras para o módulo da lâmina é a mínima possível, onde matriz e fibra trabalham como se fossem um arranjo de molas em série [10].

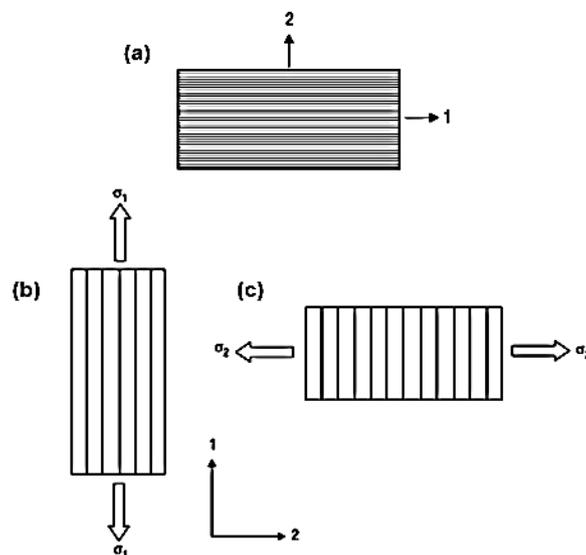


Figura 2.19 – (a) Direções principais 1 e 2 em uma lâmina de compósito com reforço fibroso unidirecional; (b) solitação mecânica paralela às fibras e; (c) solitação mecânica perpendicular às fibras [10].

Para o cálculo dos valores das propriedades mecânicas de compósitos, na micromecânica é considerado que a adesão entre reforço e matriz é perfeita,

tal que a deformação tanto da matriz quanto das fibras é a mesma (isodeformação). Dessa forma, a força total suportada pelo compósito é um somatório das forças da fase matriz F_M e da fibra F_F . Por meio da definição de tensão, como sendo força distribuída em uma determinada área, obtém-se expressões para as forças em cada constituinte do compósito (F_C , F_M , F_F) em termos de suas respectivas tensões (σ_C , σ_M , σ_F) e suas respectivas áreas (A_C , A_M , A_F), conforme a Equação 2.17 [8,10].

$$\sigma_C * A_C = \sigma_M * A_M + \sigma_F * A_F \quad (2.17)$$

Dividindo-se os termos da Equação 2.17 pela área total da seção transversal do compósito, A_C , e considerando que os comprimentos do compósito e dos seus constituintes são todos iguais, que A_M/A_C é a fração volumétrica da matriz (V_M) e, de maneira análoga, a fração volumétrica das fibras é $V_F = A_F/A_C$, obtém-se a Equação 2.18 [8,10].

$$\sigma_C = \sigma_M * V_M + \sigma_F * V_F \quad (2.18)$$

Considerando o estado de isodeformação, respeitando a regra de mistura ($V_C = V_M + V_F = 1$), e dividindo cada termo pela sua respectiva deformação, o módulo elástico na direção longitudinal (de alinhamento das fibras) de um compósito com fibras contínuas unidirecionais pode ser expresso pela Equação 2.19 [8,10].

$$E_1 = (E_F * V_F) + E_M * (1 - V_F) \quad (2.19)$$

De forma análoga, para um carregamento na direção transversal, obtém-se a Equação 2.20 [8,10].

$$E_2 = \frac{(E_F * E_M)}{(V_F * E_M) + (V_M * E_F)} \quad (2.20)$$

Para se garantir eficiente impregnação das fibras pela matriz o valor máximo possível de fração volumétrica de fibra é de 70%, caso contrário, surgiriam descontinuidades na interface fibra-matriz. Na prática, o valor de fração volumétrica de fibra é inferior e depende do processo de fabricação utilizado. Além do teor de fibras, direção de alinhamento, tipo de resina usada como matriz, as propriedades da interface entre matriz e reforço dos materiais compósitos determinam o seu desempenho estrutural, pois as tensões atuantes são transmitidas da matriz para o reforço através da interface [10 apud.58].

Propriedades típicas de compósitos laminados epóxi/fibra de vidro/unidirecionais com 60% em volume de fibra de vidro tipo E são apresentadas na Tabela 2.4 [8].

Tabela 2.4 – Valores típicos de propriedades de compósitos laminados epóxi/fibra de vidro E unidirecionais com conteúdo volumétrico de fibra de 60% [8].

Propriedade	Valor	
	Longitudinal	Transversal
Resistência à tração (MPa)	1020	40
Módulo de elasticidade (GPa)	45	12
Alongamento (%)	2,3	0,4
Coefficiente de expansão térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$6,6 \times 10^{-6}$	30×10^{-6}
Densidade (g/cm^3)	2,1	

2.5 Enrolamento filamental (*filament winding*) com recobrimento helicoidal

O enrolamento filamental, do inglês *filament winding*, é um processo automatizado e ideal para manufatura de componentes de revolução ou assimétricos, como tubos e vasos cilíndricos em compósitos poliméricos [8,10].

No processo de enrolamento filamentar úmido de tubos os filamentos do reforço passam por um banho contendo o sistema da resina líquida e são então bobinados sobre um mandril cilíndrico, formando um tubo constituído de camadas de fibras trançadas embebidas por uma matriz da resina. Após o processo de bobinagem, a cura da resina é realizada em autoclave, com controle de temperatura, pressão e tempo e, após isso, o tubo é extraído do mandril [8,59,60,61].

No processo de enrolamento filamentar do tipo helicoidal em mandril cilíndrico, tal como esquematizado na Figura 2.20, o alimentador se movimenta por meio do carro transversal à direção do eixo do filamento, ao longo do comprimento do mandril rotacional. O revestimento helicoidal é versátil, pois a velocidade de rotação do mandril e de deslocamento do alimentador são sincronizadas de tal maneira que se pode variar o ângulo de orientação das fibras no compósito [8,59,60,61].

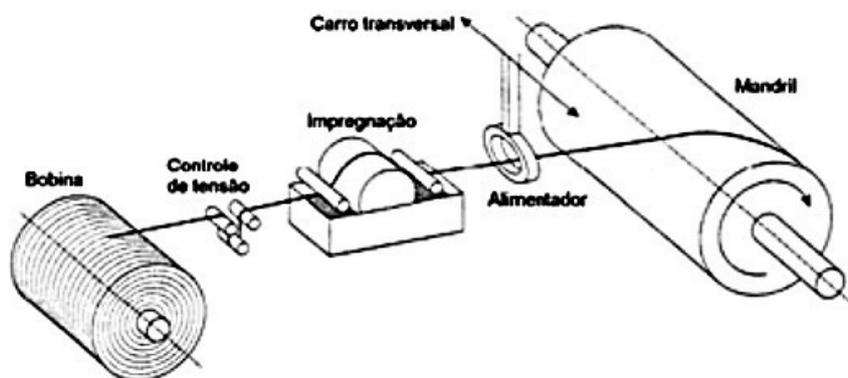


Figura 2.20 – Enrolamento filamentar úmido com recobrimento helicoidal [61].

As principais vantagens do processo de enrolamento filamentar são listadas a seguir: alta velocidade de deposição das fibras e alta repetibilidade da distribuição das fibras sobre o mandril devido ao grau de automação do processo; versatilidade para uso de resinas termofixas e termoplásticas bem como fibras secas ou pré-impregnadas; uso de fibras contínuas sobre todo componente com controle de orientação; possibilidade de fabricação de estruturas de grande porte; e obtenção de peças com alta fração volumétrica de fibra. Dentre as principais desvantagens, pode-se citar que a forma do

componente deve ser tal que seja possível removê-lo do mandril; a incapacidade de produzir curvatura côncava no moldado; a necessidade de um mandril que muitas vezes pode ser caro e complexo e, o acabamento superficial do moldado de baixa qualidade [60].

Os principais parâmetros do processo de enrolamento filamentar que governam as propriedades de compósitos assim obtidos são: ângulo de bobinamento, fração volumétrica de fibra e a tensão de estiramento das fibras. A Figura 2.21 apresenta dados de resistência à tração axial de compósitos epóxi/fibra de vidro tipo E com três diferentes conteúdos volumétricos de fibra de vidro, indicados na legenda, produzidos por enrolamento filamentar com diferentes ângulos de bobinamento. A resistência é máxima na direção de alinhamento da fibra (0°) e mínima na direção ortogonal (90°). No caso de tubos, o ângulo de enrolamento de 55° fornece uma relação otimizada entre a resistência à pressão interna e a resistência à tração axial do tubo [8,59,60,61,62]. Naturalmente, compósitos com maiores conteúdos de fibra de vidro apresentam valores superiores de resistência mecânica [59,60].

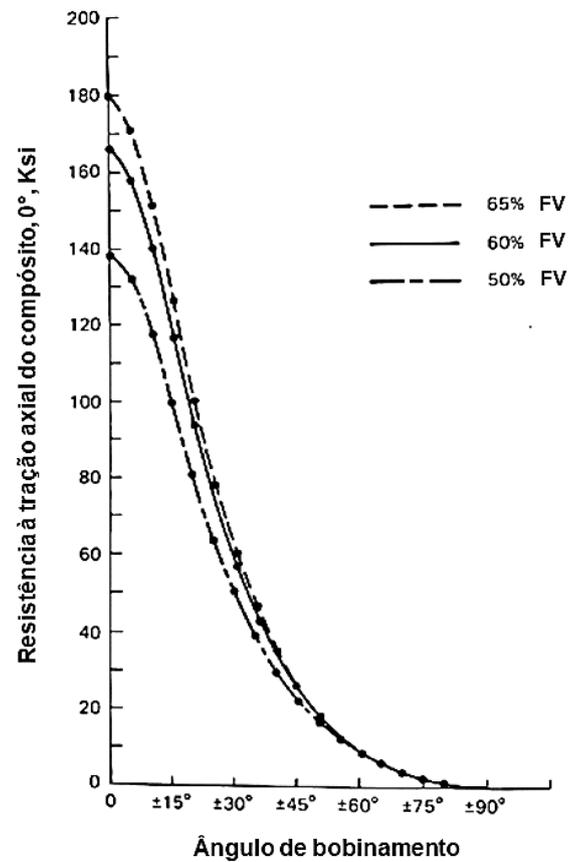


Figura 2.21 – Resistência à tração axial de laminados de epóxi/fibra de vidro tipo E em função do ângulo de bobinamento (enrolamento filamental) e do conteúdo, em volume, de fibra de vidro no compósito [Adaptado de 59].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

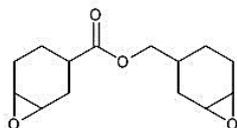
Na Tabela 3.1 estão listados os principais materiais que foram utilizados no desenvolvimento dessa pesquisa, seus respectivos fornecedores e suas principais características. Essas informações foram obtidas das folhas de dados dos produtos.

Tabela 3.1 – Materiais que foram utilizados no desenvolvimento desse trabalho [53,54,63,64,65].

Materiais	Fornecedores	Principais características
Resina epóxi Litestone 2210E	<i>Olin Corporation</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Viscosidade (25° C): 2000 a 3000 mPa.s • Densidade (25° C): 1,2 g/cm³
Agente de cura Anidrido metil nadic (NMA)	<i>Olin Corporation</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Massa molar: 178 g/mol • Densidade (25° C): 1,23 g/cm³
Iniciador cloreto de benziltriethylamônio (BTEAC)	<i>Sigma Aldrich</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Pureza: = 99% • Massa molar: 228 g/mol • Densidade: 1,08 g/cm³
Diluyente Reativo éter diglicidil 1,4- butanediol (BDDE)	<i>Sigma Aldrich</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Pureza: ≥ 95% • Massa molar: 202 g/mol • Viscosidade (20° C): 16,65 mPa.s • Densidade: 1,1 g/cm³
Fibra de vidro SE2307 1100	<i>Owens Corning</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Advantex® • TEX (massa em gramas por 1000 metros) = 1100 g/km • Densidade: 2,62 g/cm³ • Módulo elástico: 81 GPa

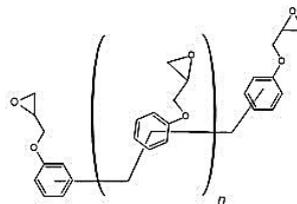
As estruturas químicas e informações relevantes de alguns dos componentes para produção da matriz epóxi utilizada estão na Figura 3.1, como também seus respectivos números CAS (Chemical Abstracts Service).

1. Precursores monoméricos da resina epóxi Litestone 2210E



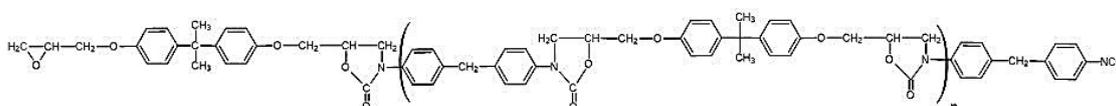
3,4-epóxi ciclohexil metil 3,4-epóxi ciclohexano carboxilato

Número CAS: 2386-87-0
 Concentração: >50,0 - <75,0%
 Massa molar: 252,31 g/mol
 Densidade: 1,17 g/cm³ a 25°C



((poli [(fenil glicidil éter) -co-formaldeído]): produto de reação entre fenol-formaldeído Novolac e epícloridrina

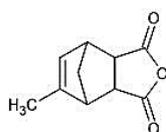
Número CAS: 28064-14-4
 Concentração: >5,0 - <15,0%
 Massa molar: 570 g/mol
 Densidade: 1,23 g/cm³ a 25°C



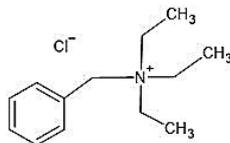
(isocianato benzeno) oxirano, 2,2 - ((1-metiletilideno) bis (4,1-fenileno oximetileno)) bis-, polímero com 1,1-metilenobis: produto de reação entre Bisfenol A, epícloridrina e metileno difenil diisocianato (DGEBA-MDI)

Concentração: >5,0 - <15,0%
 Número CAS: 60684-77-7

2. Agente de cura

Anidrido metil nadic (NMA)
 Número CAS: 25134-21-8

3. Iniciador

Cloroeto de benziltriethylamônio (BTEAC)
 Número CAS: 56-37-1

4. Diluente reativo

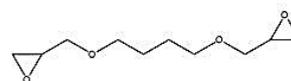
Éter diglicidil 1,4-butanediol
 Número CAS: 2425-79-8

Figura 3.1 – Número CAS, estrutura química e propriedades dos componentes da matriz epóxi produzida nesse trabalho [66,67].

3.2 Métodos

Este estudo foi dividido em duas etapas consecutivas, sendo:

Etapa 1: Modificação do sistema da resina epóxi com iniciador e diluente reativo e avaliação da viscosidade, cinética de cura e comportamento termomecânico e;

Etapa 2: Produção por enrolamento filamentar de compósitos epóxi/fibra de vidro na forma de placa plana unidirecional e caracterização mecânica e microestrutural.

3.2.1 Modificação e caracterização do sistema da resina epóxi

3.2.1.1 Modificações do sistema epóxi

A primeira etapa do projeto consistiu no estudo da viscosidade, cinética de cura, temperatura de transição vítrea (T_g), e comportamento termomecânico do sistema de resina epóxi cuja formulação foi indicada pelo fornecedor, e de sistemas modificados com aumento no teor de iniciador e adição de diluente reativo. Os procedimentos estão organizados no fluxograma da Figura 3.2. O sistema 1 consistiu de uma mistura de 100 partes da resina epóxi Limestone 2210E para 110 partes do agente de cura NADIC contendo 3,0% de iniciador, conforme sugerido pela fabricante Olin, que será denominado EP + 3,0% I. O sistema 2 consistiu de 100 partes de resina epóxi Limestone 2210E e 110 partes do agente de cura NADIC com 4,5% de iniciador, que será denominado EP + 4,5% I. O sistema 3 consistiu de 100 partes da mistura da resina epóxi Limestone 2210E (90% em massa) com o diluente reativo (10% em massa) e 110 partes do agente de cura NADIC com 4,5% de iniciador, que será denominado EP + 4,5% I + 10% DR.

A incorporação de 10% em massa do DR e o incremento da concentração do iniciador de 3,0% para 4,5% foi planejada a partir de outros estudos nos quais a viscosidade da mistura líquida foi reduzida, beneficiando o processo de impregnação das fibras de vidro, sem afetar o mecanismo de polimerização e nem o calor total da reação [13,20].

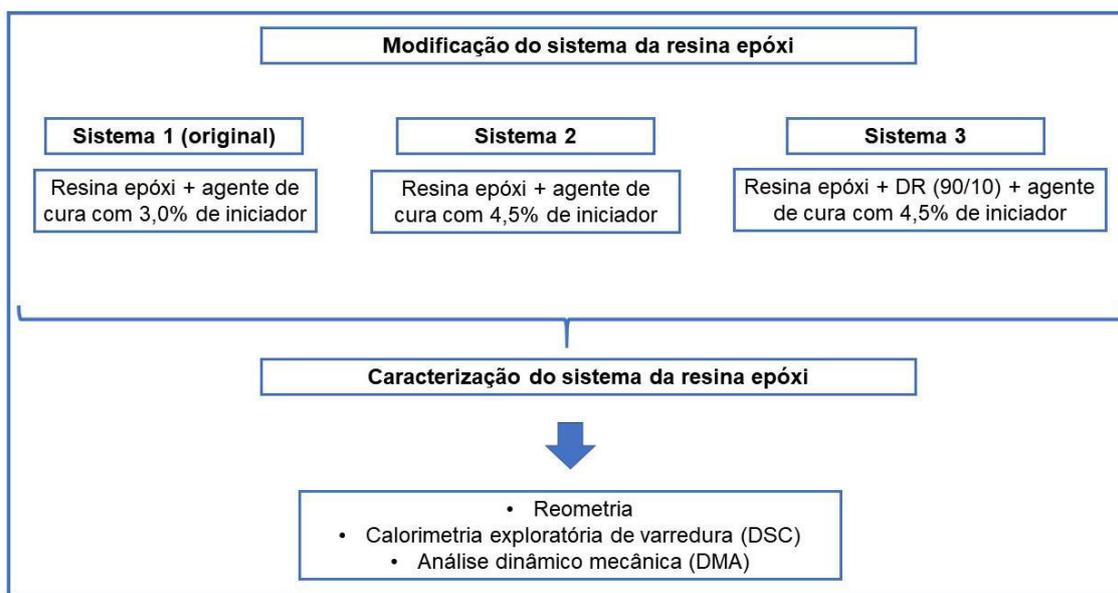


Figura 3.2 – Fluxograma da metodologia de modificação do sistema da resina epóxi.

3.2.1.2. Reometria rotacional de placas paralelas

Para a avaliação da viscosidade dos sistemas 1 e 3 foi utilizado o reômetro rotacional de tensão controlada da marca TA Instruments, modelo AR-G2, com geometria de placas paralelas com diâmetro de 25 mm e com distância entre elas de 1 mm em regime permanente de deformação. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (aprox. 25°C) sob fluxo de nitrogênio gasoso seco de 10 mL/min. A viscosidade em função da taxa de cisalhamento foi avaliada na faixa de 1 a 100 s⁻¹.

3.2.1.3. Calorimetria exploratória de varredura (DSC)

A cinética de cura e a temperatura de transição vítrea (T_g) dos três sistemas epóxi descritos na seção 3.2.1.1 foi avaliada por meio de varreduras dinâmicas no DSC. Os experimentos foram realizados no equipamento TA Instruments Q2000. As amostras líquidas, com massa de aproximadamente 10 mg, foram colocadas no interior de cadinhos de alumínio hermeticamente

fechados para proteção do equipamento. Os experimentos foram baseados na norma ASTM D3417-99 [68].

Os experimentos dinâmicos foram realizados sob fluxo de nitrogênio a 50 mL/min, com um primeiro aquecimento de 25°C a 300°C em diferentes taxas (5, 10, 15 e 20°C/min), posterior resfriamento em taxa de 20°C/min e um segundo aquecimento com taxa de 20°C/min.

A partir dos dados das curvas de fluxo de calor em função da temperatura (T) obtidos nos experimentos dinâmicos foram determinadas curvas de fluxo de calor em função do tempo (t), a partir da Equação 2.5, que relaciona temperaturas inicial (T_0) e instantânea (T) e a taxa de aquecimento (\emptyset).

As entalpias de cura total (ΔH) foram calculadas pelas áreas debaixo dos picos exotérmicos registrados nas curvas de fluxo de calor em função do tempo (t) obtidas no primeiro aquecimento dos sistemas epóxi.

A conversão instantânea de cura (α) foi obtida pela medida da entalpia parcial, ΔH_P , dividida pela entalpia total da reação ΔH_T , de acordo com a Equação 2.7.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada como sendo o ponto de inflexão registrado na curva de DSC durante o segundo aquecimento.

A cinética de cura dinâmica dos sistemas epóxi foi avaliada pelo modelo de Avrami modificado por Jeziorny, cujo equacionamento é descrito na seção 2.2.5. Foi feito o uso desse modelo pela sua simplicidade dos cálculos e ajuste aos dados experimentais do trabalho. Utilizando-se a equação de Avrami na forma logarítmica dupla foram determinados os valores das duas constantes (n e k), segundo a Equação 2.11. Utilizando a equação de Avrami modificada por Jeziorny [50] foi calculada a constante cinética corrigida (k'), que é a razão entre a constante cinética de Avrami (k) e a taxa de aquecimento (\emptyset), conforme a Equação 2.12. O valor do tempo necessário para a conversão de 50% ($t_{1/2}$) foi calculada a partir da constante cinética corrigida de Jeziorny (k') e do expoente de Avrami (n) por meio do uso da Equação 2.13 e, a média da taxa de conversão (da/dt) sendo o inverso do tempo para conversão de 50% utilizando a Equação 2.14.

A cinética de cura dinâmica dos sistemas epóxi foi também avaliada pelo modelo de Ozawa, cujo equacionamento é descrito na seção 2.2.5. Utilizando-se a Equação de Ozawa na forma logarítmica dupla foram determinados os valores das duas constantes (m e K^*), segundo a Equação 2.16 [40 apud. 51]. Com os valores de K^* e a Equação de Arrhenius na forma logarítmica (Equação 2.4) foram determinadas as energias de ativação (E_a) dos sistemas epóxi [38,39].

3.2.1.4. Análise térmica dinâmico mecânica (DMA)

Os experimentos foram realizados no equipamento TA Instruments Q800, conforme normas ASTM D4065-12 e D7028-07. Foram estudados apenas os sistemas EP + 3,0% I e EP + 4,5% I + 10% DR, pois o BTEAC não participa da matriz polimérica curada, agindo apenas como um iniciador. Foram utilizados corpos de provas retangulares, com dimensões (comprimento x largura x espessura) de 60,0 x 10,0 x 3,0 mm³, que foram vazados em um molde metálico e curados em um forno nas condições indicadas pelo fornecedor, conforme o protocolo descrito na Tabela 3.2. As amostras foram pesadas e acondicionadas em dessecador por, no mínimo 24 horas, conforme ASTM D5229/D5229M-14 – Procedimento D, e pesadas novamente para a verificação da absorção de umidade. Após isso, foram guardadas em sacos plásticos fechados. As análises de DMA foram realizadas na geometria flexão de barra duplamente engastada (*dual cantilever*), com amplitude de deformação de 0,1%, frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 3°C/min, em intervalos de temperaturas adequados para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) de cada uma das amostras [69,70,71].

Tabela 3.2 – Protocolo de cura da resina epóxi sugerido pelo fabricante.

Patamar	Tempo (horas)	Temperatura (°C)
1º	2	90
2º	2	150
3º	2	210

3.2.2 Preparação e caracterização de placas planas de compósitos epóxi/fibra de vidro unidirecionais por enrolamento filamentar

3.2.2.1 Enrolamento Filamentar

Com o sistema epóxi original do fornecedor (EP + 3,0% I) e a partir do sistema epóxi modificado na primeira etapa deste trabalho (EP + 4,5% I + 10% DR), foram produzidas placas planas de compósitos unidirecionais, com 2 camadas de reforço de fibra de vidro tex 1100 g/km (aprox. 60% em massa), produzindo laminados com espessura de aprox. 2 mm. O controle da fração mássica de fibra de vidro foi feito pelo guia fio/raspador mostrado na Figura 3.3a. Foram estudados apenas os sistemas EP + 3,0% I e EP + 4,5% I + 10% DR, pois o BTEAC não participa da matriz polimérica curada, agindo apenas como um iniciador. As placas foram produzidas pelo processo de enrolamento filamentar com variação de ângulo de enrolamento menor que $0,5^\circ$, conforme mostrado na Figura 3.3b, em máquina AUMEK OWC na empresa *Owens Corning*, em Rio Claro-SP. O processo de cura dos sistemas foi feito utilizando estufa e, conforme indicado pelo fornecedor, foi regida pelo protocolo descrito na Tabela 3.2. A Figura 3.4 mostra uma das placas do compósito após a etapa de cura.

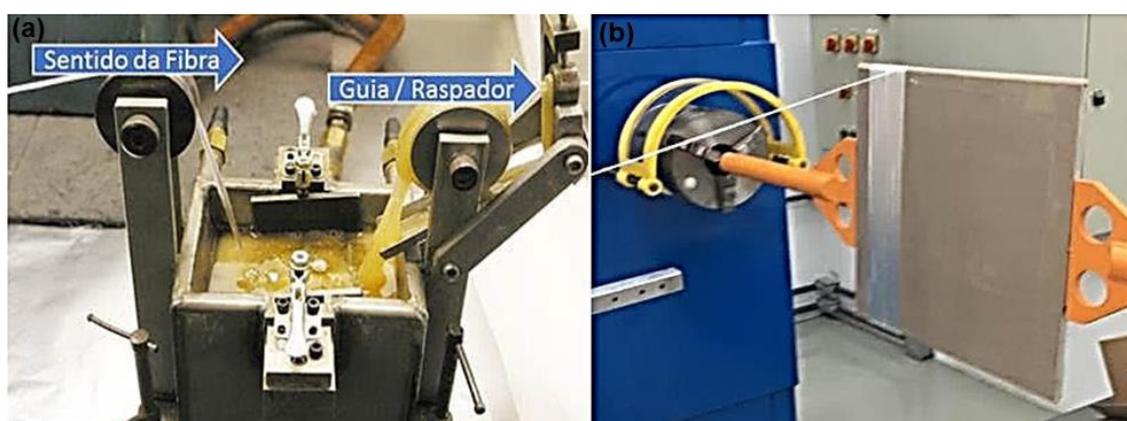


Figura 3.3 – (a) Fio de fibra de vidro em banho de resina epóxi com detalhe para o controle do teor de epóxi/fibra de vidro pelo guia/raspador; (b) Enrolamento filamentar de placa plana.



Figura 3.4 – Exemplo de uma das placas do compósito epóxi/fibra de vidro fabricadas por enrolamento filamentar.

A fração mássica de fibra de vidro e, conseqüentemente, de resina epóxi nos compósitos foi determinada utilizando-se a metodologia descrita na ISO 1172:1996. Dois corpos de prova das placas planas produzidas foram retirados, submetidos à temperatura de 105°C em estufa, até massa constante, para em seguida serem submetidos a um processo de calcinação em mufla a 600°C. Em cada uma das etapas foram medidas as massas resultantes para o cálculo da fração mássica de fibra de vidro e de resina [72].

Corpos de provas para ensaios mecânicos e caracterização microestrutural dos compósitos foram preparados por usinagem das placas na direção de orientação da fibra (0°) utilizando-se uma fresadora universal Zema FUA 300.

3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização microestrutural dos compósitos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura em equipamento MEV FEI Inspect S 50, operado a 10 kV, com detector de elétrons secundários (SE), para análise qualitativa da adesão fibra-matriz, molhamento, presença e tipos de defeitos no compósito. As amostras analisadas foram fraturadas no ensaio de impacto. As

amostras foram coladas em suporte de alumínio, recobertas com fina camada de ouro e aterradas com suspensão coloidal de prata.

3.2.2.3 Ensaios Mecânicos de Tração e Flexão

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em máquina EMIC com célula de carga de 30 kN, conforme a norma ISO 527-5-2009 [73]. Foram utilizados corpos de prova com comprimento de 250 mm, largura de $15 \pm 0,5$ mm e espessura de $2,0 \pm 0,2$ mm. Os ensaios foram realizados com distância entre garras de 200 mm e velocidade da travessa de 2 mm/min na direção de orientação da fibra (0°), em sala climatizada com temperatura de $23 \pm 2^\circ$ C e umidade relativa de $50 \pm 5\%$. Foram ensaiados 5 corpos de prova para cada composição. Foram determinadas as curvas tensão-deformação e calculados os valores de módulo de Young, resistência à tração e alongamento na ruptura para cada uma das amostras.

Os ensaios mecânicos de resistência à flexão foram realizados em máquina EMIC com célula de carga de 30 kN, conforme a norma ASTM D790-17 [74]. Foram utilizados corpos de prova com comprimento de 60 mm (na direção de orientação da fibra (0°)), largura de 25 mm e espessura de 2 mm. Os ensaios foram realizados com velocidade de travessa de 0,85 mm/min e distância entre apoios (*span*) de 40 mm, em sala climatizada com temperatura de $23 \pm 2^\circ$ C e umidade relativa de $50 \pm 5\%$. Foram ensaiados 5 corpos de prova para cada composição.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos sistemas de resina epóxi

4.1.1 Reometria rotacional de placas paralelas

As curvas de viscosidade aparente por taxa de cisalhamento em temperatura ambiente das misturas líquidas dos sistemas epóxi original (EP + 3,0% I) e modificado com acréscimo de iniciador e diluente reativo (EP + 4,5% I + 10% DR) são mostradas na Figura 4.1.

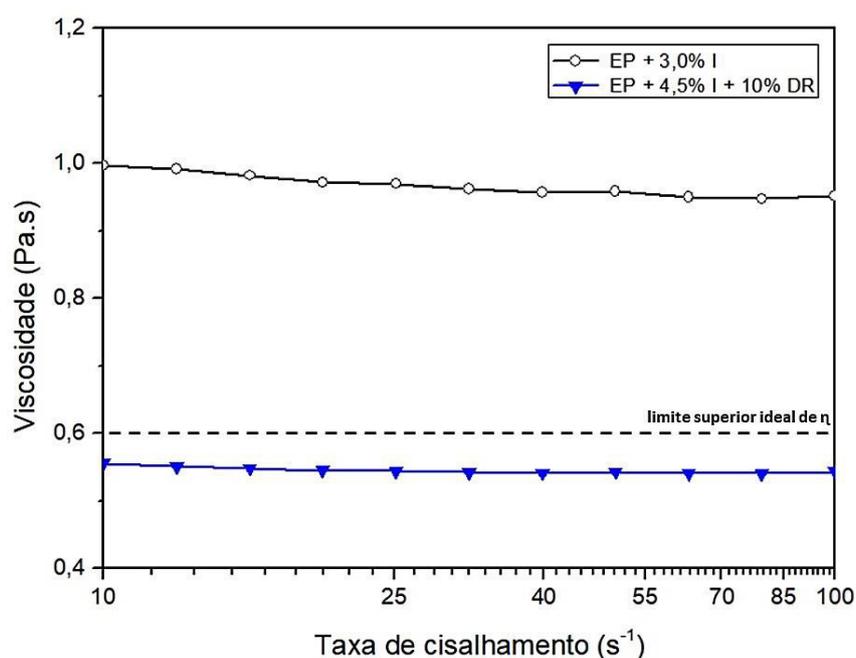


Figura 4.1 – Curvas de viscosidade aparente por taxa de cisalhamento em temperatura ambiente do sistema EP + 3,0% I e do sistema EP + 4,5% I + 10% DR. O limite superior de viscosidade do sistema epóxi para processo de enrolamento filamentar de compósitos com fibras de vidro é representado pela linha horizontal tracejada em 0,6 Pa.s.

Percebe-se na Figura 4.1 que os dois sistemas se comportam como fluidos Newtonianos (viscosidade não varia com o aumento da taxa de

cisalhamento), tal qual esperado, e que o acréscimo de iniciador e a substituição parcial (10% em massa) da resina epóxi pelo diluente reativo (DR) éter diglicidil 1,4-butanediol resultou na redução da viscosidade do sistema de aprox. 1,0 Pa.s para aprox. 0,55 Pa.s. Essa redução da viscosidade ocorreu pela substituição parcial dos precursores com estruturas aromáticas e alicíclicas rígidas da resina epóxi por cadeias alifáticas flexíveis do diluente reativo (Figura 3.1).

Cabe aqui comentar que a viscosidade do sistema epóxi líquido na bacia de impregnação de uma máquina de enrolamento filamentar de compósitos GRE é de fundamental importância, e que viscosidades superiores a 0,6 Pa.s podem causar problemas no processamento, como dificuldade de molhamento das fibras de vidro, quebra das fibras de vidro e tensões excessivas durante o enrolamento filamentar [13]. Os resultados da Figura 4.1 demonstram que o sistema original (EP + 3,0% I) apresenta viscosidade superior ao limite máximo (0,6 Pa.s) e que a modificação com acréscimo de 1,5% de iniciador e adição de 10% do DR resultou em um sistema (EP + 4,5% I + 10% DR) que atende ao requisito de viscosidade para enrolamento filamentar. Espera-se, com isso, que o processamento dos compósitos com o sistema epóxi modificado por enrolamento filamentar seja facilitado no tocante à molhabilidade das fibras de vidro na resina epóxi.

4.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A cinética de cura de cada um dos 3 sistemas epóxi foi investigada por experimento dinâmico em DSC em quatro diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20°C/min).

A Figura 4.2 mostra as curvas de fluxo de calor em função da temperatura e do tempo obtidas por DSC no primeiro aquecimento para os sistemas epóxi (a) EP + 3,0% I, (b) EP + 4,5% I e (c) EP + 4,5 I + 10% DR, nas diferentes taxas de aquecimento empregadas. Em todas as amostras apenas um pico exotérmico relacionado a reação de cura foi observado. A partir desses termogramas de DSC foram obtidos os seguintes dados: temperaturas iniciais (T_0), de pico (T_p) e finais (T_f) de cura, tempos iniciais (t_0), de pico (t_p) e finais (t_f) de cura, e entalpia

de cura (ΔH). A Figura 4.3 mostra as curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas por DSC durante o segundo aquecimento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ para os 3 sistemas, indicando a inflexão característica da T_g dos sistemas. Estes dados estão organizados na Tabela 4.1.

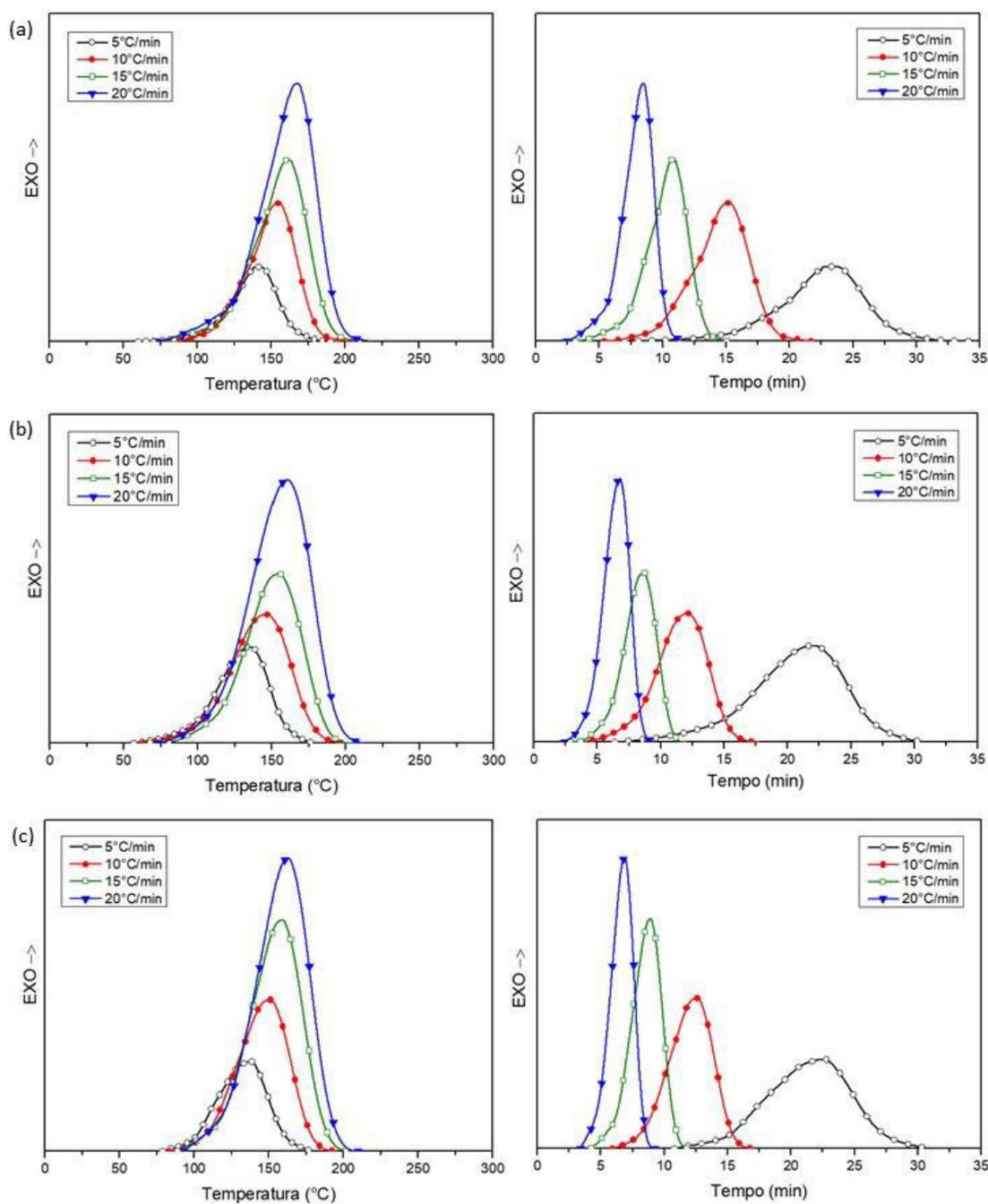


Figura 4.2 – Curvas de fluxo de calor em função da temperatura e do tempo obtidas por DSC no primeiro aquecimento, em diferentes taxas, para os sistemas epóxi (a) EP + 3,0% I, (b) EP + 4,5% I e (c) EP + 4,5% I + 10% DR.

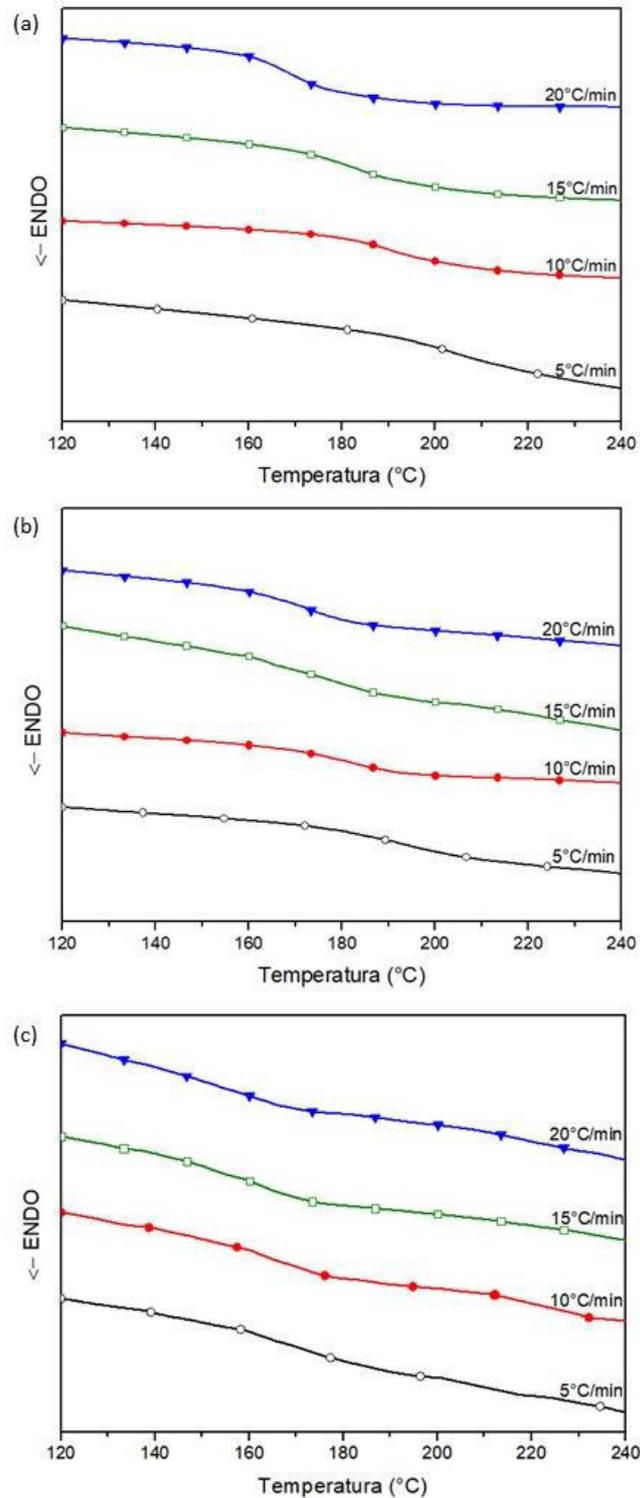


Figura 4.3 – Curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas em DSC durante o segundo aquecimento a taxa de 20°C/min indicando a inflexão característica da T_g para os sistemas epóxi (a) EP + 3,0% I, (b) EP + 4,5% I e (c) EP + 4,5 I + 10% DR.

Tabela 4.1 – Temperaturas iniciais (T_0), de pico (T_p) e finais (T_f) de cura, tempos iniciais (t_0), de pico (t_p) e finais (t_f) de cura, entalpia de cura (ΔH) e valores de T_g , medidas por DSC dos três sistemas epóxi em diferentes taxas de aquecimento.

Sistema	ϕ (°C/min)	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	t_0 (min)	t_p (min)	t_f (min)	ΔH (J/g)	T_g (°C)
EP + 3,0% I	5	60	142	196	7,00	23,40	34,25	175	205
	10	79	155	204	5,40	15,15	21,71	171	190
	15	72	161	211	3,13	10,88	15,19	160	184
	20	74	167	218	2,45	8,46	11,80	171	169
EP + 4,5% I	5	57	135	179	6,40	21,89	30,79	252	193
	10	63	147	203	3,80	12,10	17,80	199	184
	15	68	156	205	2,87	8,60	12,00	164	177
	20	73	161	213	2,40	6,80	9,40	207	173
EP + 4,5% I + 10% DR	5	79	137	180	10,80	22,58	31,00	229	167
	10	84	152	195	5,90	12,52	17,00	200	165
	15	89	159	205	4,27	8,90	12,00	196	163
	20	93	164	210	3,40	6,87	9,25	195	153

A taxa de aquecimento, tal como esperado, apresenta efeito significativo no comportamento de cura e na T_g dos sistemas epóxi. A partir dos valores da Tabela 4.1 e das curvas DSC da Figura 4.2 pode-se observar para os três sistemas epóxi que o aumento da taxa de aquecimento resulta no aumento dos valores das temperaturas iniciais (T_0), de pico (T_p) e finais (T_f) de cura das amostras, e redução dos tempos de cura iniciais (t_i), de pico (t_p) e final (t_f). Isso decorre da dependência Arrheniana da velocidade de cura com a temperatura (Equação 2.4). Em outras palavras, a cura é iniciada, avança até o pico (taxa máxima) e é finalizada mais rapidamente com o aumento da taxa de aquecimento, pois temperaturas maiores são alcançadas em tempos mais curtos. A taxa de aquecimento também afeta a entalpia de cura (proporcional à área do pico exotérmico da curva de fluxo de calor em função do tempo). Os valores de entalpia de cura (ΔH), de maneira geral, diminuíram com o aumento da taxa de aquecimento para os três sistemas. Isso significa que quanto maior a taxa de aquecimento menor é o grau de cura alcançado. Os valores de T_g , calculados a partir da inflexão das curvas de DSC no segundo aquecimento, diminuíram com o aumento da taxa de aquecimento, ou seja, com a redução do tempo e da entalpia de cura, para os 3 sistemas. Em taxas de aquecimento mais

altas o sistema epóxi tem menor tempo para curar, resultando em menor grau de cura quando comparados aos sistemas curados com taxas de aquecimento menores. Por isso, é de suma importância o equilíbrio entre velocidade no processo de cura e a temperatura de transição vítrea resultante, o que demanda processos de cura otimizados em relação ao tempo (fator econômico) e propriedades finais do moldado (desempenho termomecânico). As curvas do segundo aquecimento também permitiram descartar a existência de calor residual de reação que, caso estivesse presente, apareceria como uma inflexão na curva após a T_g .

A composição dos sistemas, ou seja, o teor de iniciador (I) e a presença do diluente reativo (DR), apresenta efeito significativo no comportamento de cura e na T_g dos sistemas epóxi, como discutido a seguir.

Comparando-se o sistema com excesso de iniciador (EP + 4,5% I) com o sistema original (EP + 3,0% I) nas mesmas taxas de aquecimento percebe-se que os valores da temperatura inicial (T_0), de pico (T_p) e final (T_f) de cura são menores (Tabela 4.1). Portanto, o acréscimo do iniciador antecipou o processo de cura, por romper em maior quantidade os grupos anidridos cíclicos para a iniciação das reações com os grupos epóxi (Figura 2.9). Os valores de entalpia de cura (ΔH) aumentaram com o acréscimo de iniciador ao sistema epóxi, indicando maior grau de cura. Os valores de T_g do sistema EP + 4,5% I apresentaram uma pequena variação em relação aos do sistema EP + 3,0% I.

Comparando-se o sistema com excesso de iniciador e adição de diluente reativo (EP + 4,5% I + 10% DR) com o sistema EP + 4,5% I nas mesmas taxas de aquecimento percebe-se que os valores da temperatura inicial (T_i) de cura aumentaram, porém, as temperaturas de pico (T_p) e as temperaturas finais (T_f) de cura praticamente não apresentaram alterações. Isso indica que a substituição de 10% de resina epóxi por DR reduziu a faixa de cura, iniciando as reações de cura tardiamente (t_0), porém, alcançando o pico (t_p) e a finalização da cura (t_f) praticamente no mesmo tempo que o sistema EP + 4,5% I, diminuindo o tempo total do processo de cura. Os valores de entalpia de cura (ΔH) não tiveram mudanças significativas com a adição do diluente reativo (DR) se comparados os valores desses dois sistemas nas mesmas taxas de

aquecimento (valores médios de 205 J/g). Os valores de T_g foram reduzidos de forma significativa pela adição do diluente reativo (DR) no sistema epóxi. Esse comportamento pode ser explicado pela substituição das estruturas aromáticas e alicíclicas rígidas presentes no sistema epóxi original pela estrutura alifática mais flexíveis do diluente reativo, como também pelo aumento dos comprimentos dos segmentos entre grupos ativos epóxi, que acabam por reduzir a T_g . Ao se basear nos valores menores de T_g do sistema contendo excesso de iniciador e diluente reativo (DR), o efeito de flexibilização do DR parece sobrepor-se ao do aumento do grau (exoterma) de cura causado pelo excesso de iniciador.

A Figura 4.4 mostra curvas de conversão de cura (α) em função da temperatura e do tempo obtidas por DSC no primeiro aquecimento, em diferentes taxas, para os sistemas epóxi EP + 3,0% I (a), EP + 4,5% I (b) e EP + 4,5 I + 10% DR (c). Todas as curvas apresentam formato sigmoide, tal como esperado, indicando aumento lento e progressivo da velocidade de cura durante os estágios iniciais, ou seja, em temperaturas ou tempos menores. Esse retardo da taxa de reação tem também como contribuição o fenômeno de gelificação, pois as micropartículas de gel (agregados moleculares) que inicialmente são formadas e que são dispersas pela fase contínua (sol) ficam estabilizadas sem que elas reajam entre si e nem com outras moléculas menores até que com o passar do tempo o número de micropartículas de gel aumenta com as reações, sendo forçadas a colidir umas com as outras até uma inversão de fase, onde as micropartículas de gel tornam-se a fase contínua [30]. O processo de cura atinge velocidade de cura máxima em temperaturas (ou tempos) intermediárias, ao redor dos 50% de conversão, em função do aumento da mobilidade cooperativa das moléculas e, finalmente, diminuição lenta e progressiva da velocidade de cura nos estágios finais, devido à redução da mobilidade das moléculas com maior grau de reticulação (restrições difusionais) [28]. Como esperado, a cura realizada em taxas de aquecimento menores resultou em temperaturas menores e tempos mais longos de cura para os 3 sistemas epóxi estudados.

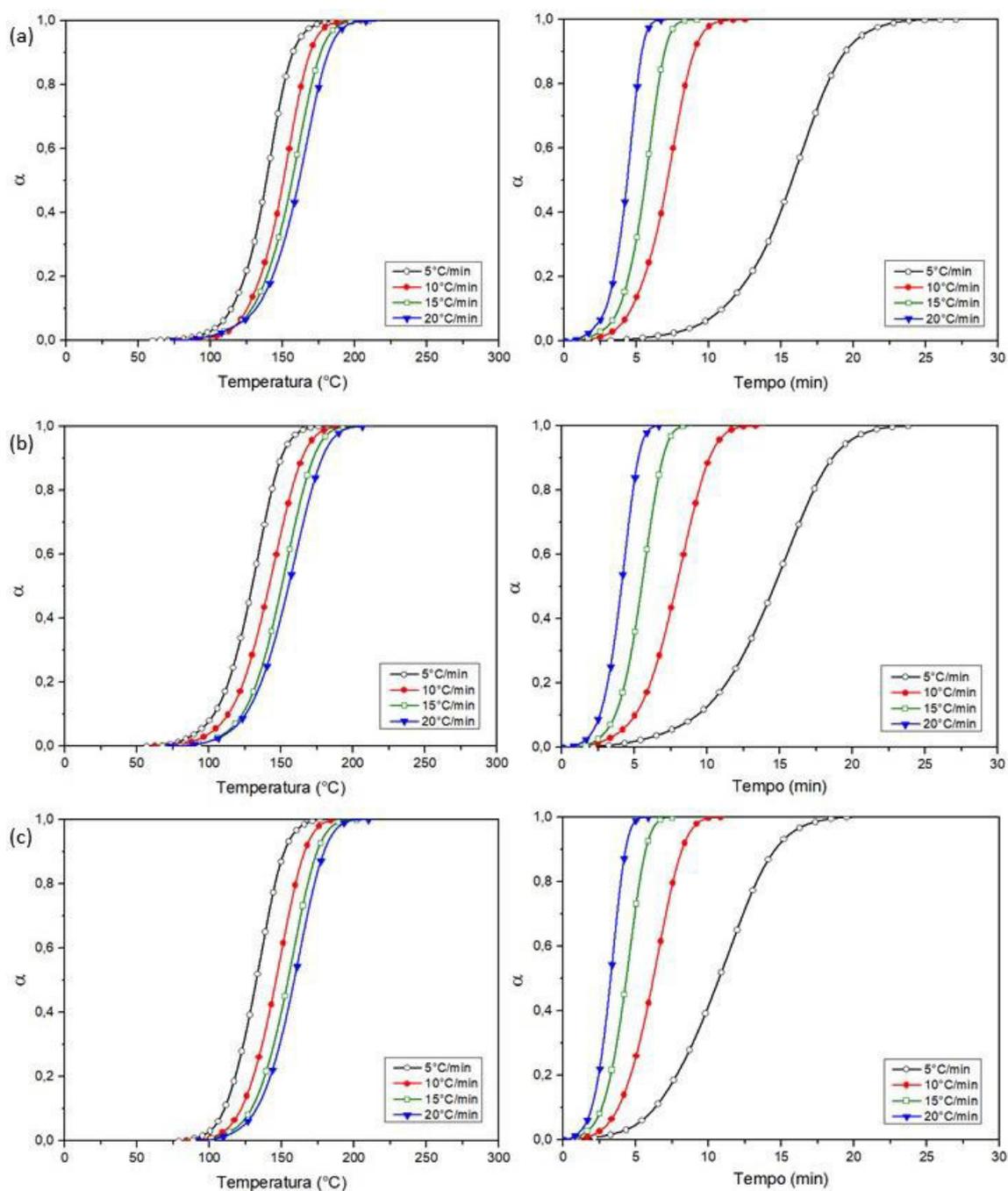


Figura 4.4 – Conversão de cura em função da temperatura e do tempo para os sistemas epóxi (a) EP + 3,0% I, (b) EP + 4,5% I e (c) EP + 4,5% I + 10% DR durante o primeiro aquecimento no DSC em diferentes taxas.

A cinética global de cura de resinas epóxi é regida por reação no estado sólido. A equação básica (Equação 2.2) estabelece que a taxa de conversão é o produto da constante cinética (k) por uma função conversão, $f(\alpha)$, também

conhecida como modelo cinético, que é uma relação matemática que descreve o mecanismo do processo. O mecanismo químico do sistema estudado é uma polimerização em cadeia aniônica e um modelo simplificado baseia-se na suposição de que ocorre uma adição quase simultânea de um par epóxi-anidrido à cadeia em crescimento e, portanto, a etapa de propagação pode ser descrita por um único mecanismo de cura.

Os parâmetros cinéticos de cura dinâmica dos três sistemas epóxi foram determinados por meio do modelo de nucleação e crescimento de Avrami modificado por Jeziorny [50]. Os gráficos de Avrami (equacionamento descrito na seção 2.2.5) para amostras dos três sistemas epóxi curados em diferentes taxas de aquecimento são mostrados na Figura 4.5. Observa-se que os dados cinéticos são ajustáveis por regressão linear, com $R \geq 0,99$ (Tabela 4.2), mostrando que o modelo de Avrami pode ser usado adequadamente para descrever a cinética de cura dos três sistemas epóxi-anidrido estudados. Observa-se também que os valores para tempos baixos não são tão bem ajustáveis, possivelmente porque o sistema epóxi se comporta como homogêneo nessa faixa, com agregados moleculares reticulados solúveis na fase não reticulada. A Tabela 4.2 apresenta os valores dos expoentes (n) e das constantes cinéticas (k) de Avrami obtidos a partir da regressão linear dos dados dos gráficos da Figura 4.5, sendo, respectivamente, os coeficientes angulares e lineares da curva. A Tabela 4.2 também apresenta os valores das constantes cinéticas corrigidas (k') pelo método de Jeziorny (Equação 2.12) e os valores de tempo de meia vida ($t_{1/2}$), calculados a partir da constante cinética corrigida de Jeziorny e do expoente de Avrami (n) por meio do uso da Equação 2.13 (seção 2.2.5), bem como as taxas médias de conversão de cura (da/dt) [8,40,50].

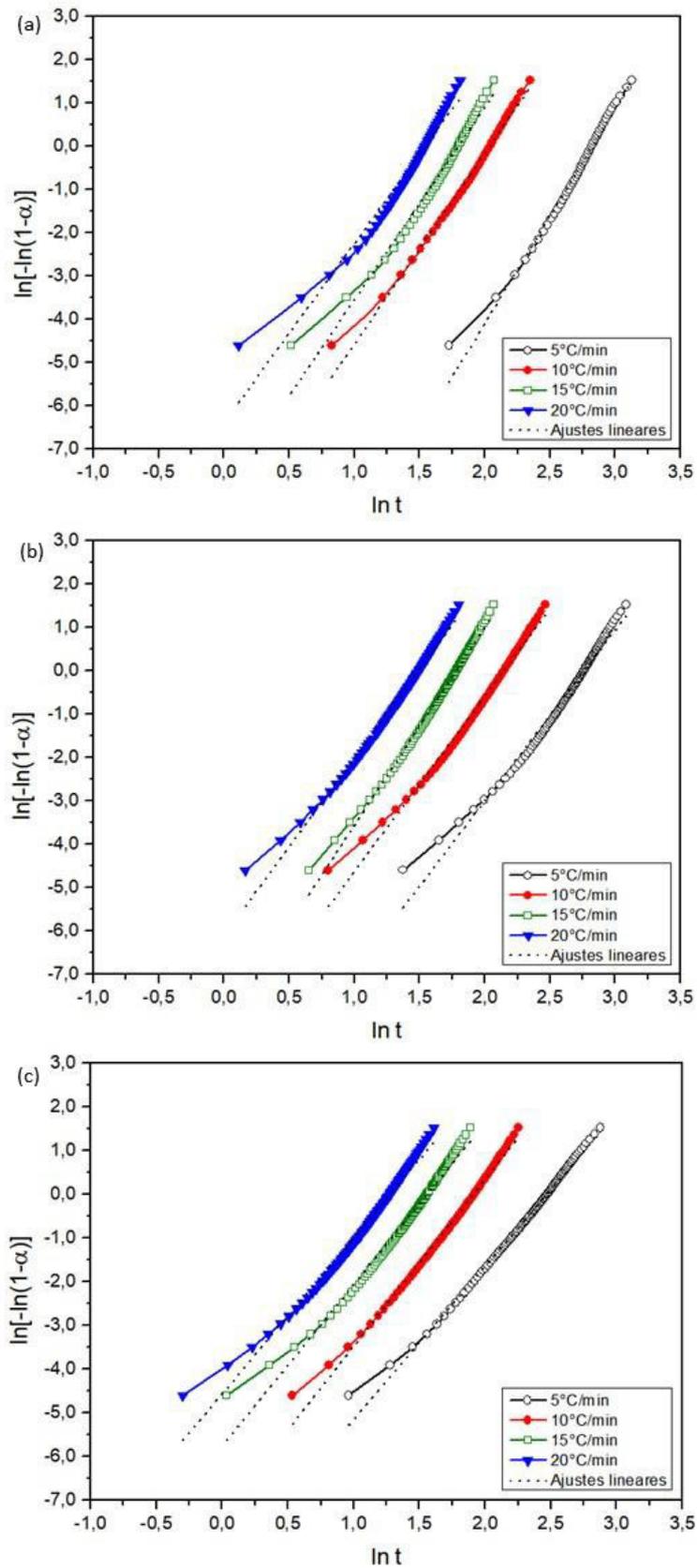


Figura 4.5 – Gráficos de Avrami para sistemas epóxi (a) EP + 3,0% I, (b) EP + 4,5% I e (c) EP + 4,5% I + 10% DR, em diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 4.2 – Parâmetros cinéticos de cura de acordo com os modelos de Avrami e de Jeziorny.

Sistema	ϕ (°C/min)	n	k (10 ⁻⁴)	k'	t _{1/2} (min)	d α /dt (min ⁻¹)	R
EP + 3,0% I	5	4,56	0,01	0,06	1,71	0,58	0,9944
	10	4,41	1,27	0,41	1,13	0,88	0,9954
	15	4,45	3,36	0,59	1,04	0,96	0,9875
	20	4,15	16,83	0,73	0,99	1,01	0,9794
EP + 4,5% I	5	3,94	0,19	0,11	1,60	0,63	0,9903
	10	4,04	1,73	0,42	1,13	0,88	0,9932
	15	4,57	2,94	0,58	1,04	0,96	0,9964
	20	4,09	22,51	0,74	0,98	1,02	0,9936
EP + 4,5% I + 10% DR	5	3,50	1,77	0,18	1,47	0,68	0,9971
	10	3,81	6,87	0,48	1,10	0,91	0,9963
	15	3,70	31,66	0,68	1,00	1,00	0,9906
	20	3,58	104,60	0,80	0,96	1,04	0,9899

A taxa de aquecimento, tal como esperado, apresentou efeito significativo sobre a cinética de cura dos sistemas epóxi de acordo com as equações de Avrami e Jeziorny. Os valores da constante cinética corrigida (k') aumentaram com o aumento da taxa de aquecimento para os três sistemas epóxi, visto que a constante cinética é uma função do tipo Arrhenius da temperatura (Eq. 2.3). Consequentemente, o aumento da taxa de aquecimento resulta em tempos de meia vida de cura (t_{1/2}) menores e taxas médias de conversão de cura (d α /dt) maiores. Os expoentes de Avrami (n) permaneceram praticamente constantes para cada um dos sistemas, em torno de 4, a despeito da taxa de aquecimento empregada, indicando que o mecanismo e dimensionalidade de crescimento é independente da temperatura atingida ou tempo disponível de cura.

Comparando-se os dados cinéticos dos sistemas original (EP + 3,0% I) e com acréscimo de iniciador (EP + 4,5% I) nas mesmas taxas de aquecimento observa-se que os valores da constante cinética corrigida (k') são similares. Os valores médios de k' desses dois sistemas são 0,45 e 0,46, respectivamente, indicando que o acréscimo de iniciador não proporcionou alterações significativas na velocidade das reações de reticulação durante processo de cura. Este fato também ficou comprovado pelo tempo de conversão de meia vida de cura (t_{1/2}) e pela taxa média de conversão de cura (d α /dt), que também

tiveram valores similares entre si. Os valores de n são valores fracionários e próximos de 4, sendo a média de 4,39 e 4,16 para os dois sistemas, respectivamente, indicando nucleação heterogênea [30,45,49] e crescimento tridimensional (geometria esférica) [30,45,46,47].

Comparando-se os dados cinéticos dos sistemas EP + 4,5% I e EP + 4,5% I + 10% DR nas mesmas taxas de aquecimento, observa-se que com a substituição parcial do precursor epóxi pelo diluente reativo os valores da constante cinética k' aumentaram, sendo a média de 0,46 e 0,54 para os dois sistemas, respectivamente, indicando um processo de cura mais rápido. Consequentemente, os tempos de meia vida ($t_{1/2}$) diminuíram e as taxas médias de conversão de cura (da/dt) aumentaram pela adição do DR. Isso demonstra que a redução da viscosidade (Figura 4.1) pela substituição parcial das estruturas aromáticas e alicíclicas rígidas da resina epóxi comercial por estruturas alifáticas flexíveis do diluente reativo (Figura 3.1) permite que as reticulações nucleiem e cresçam mais rapidamente. Os valores dos expoentes de Avrami (n) no sistema EP + 4,5% I + 10% DR também são fracionários, sendo a média de 4,16 e 3,65 para os dois sistemas, respectivamente, indicando a nucleação heterogênea, e menores, porém, próximos de 4, indicando crescimento tridimensional (geometria esférica) [8,30,46,47].

Os parâmetros cinéticos de cura dinâmica dos três sistemas epóxi foram também determinados por meio da equação de Ozawa. A Figura 4.6 mostra os gráficos de Ozawa na faixa de temperaturas de cura de 130 a 170°C. Observa-se que os dados cinéticos são ajustáveis por regressão linear, com $R \geq 0,99$. A Tabela 4.3 mostra o expoente de Ozawa (m), que representa qualitativamente a natureza do processo de nucleação e crescimento dos cristais de um polímero, e a função de reação de aquecimento de Ozawa (K^*), que é sensível à temperatura e que representa a constante cinética de cura. Esses valores foram calculados utilizando-se a Equação 2.16. Como esperado, o parâmetro K^* de Ozawa aumenta com a temperatura, uma vez que as reações de cura ocorrem mais rapidamente em temperaturas mais altas, tal como indicado pela expressão de Arrhenius (Equação 2.3). Além disso, os valores de K^* são dependentes do conteúdo de iniciador e da adição de diluente reativo, sendo que ambos levaram

a um aumento nos valores de K^* , ou seja, na velocidade de cura, sendo este aumento mais significativo pelo acréscimo do diluente reativo. A média dos valores de K^* de cada sistema são 8,74, 13,50 e 14,68, respectivamente. Isso demonstra mais uma vez que a substituição parcial das estruturas aromáticas e alicíclicas rígidas da resina epóxi comercial por estrutura alifática flexíveis do diluente reativo (DR) (Figura 3.1) diminui a viscosidade (Figura 4.1) e aumenta a velocidade de cura. Os expoentes de Ozawa (m) estão na faixa de 0,87 a 1,40 para os sistemas e em todos os três sistemas os expoentes de Ozawa (m) diminuíram com o aumento da temperatura, com algumas exceções no sistema EP + 3,0% I. Essa faixa de valor e este comportamento são comuns para sistemas epóxi [39,40,46]. A diminuição dos expoentes de Ozawa (m) com a temperatura revela uma mudança no mecanismo de cura, provavelmente causado pelo aumento da viscosidade e massa molar à medida que a cura prossegue, sendo possível que o crescimento das micropartículas de gel formadas seja predominantemente controlado por difusão em faixas de temperatura mais elevada. Para uma dada temperatura, os expoentes de Ozawa (m) aumentam com o acréscimo de iniciador e adição do diluente reativo e a média dos valores para cada um dos sistemas são 0,97, 1,06 e 1,20, respectivamente. Este fato indica que ocorre uma mudança no mecanismo de cura, provavelmente causado pela diminuição da viscosidade, favorecendo o processo de nucleação e crescimento [39,46].

Utilizando a Equação de Arrhenius na forma logarítmica (Equação 2.4) e os valores da constante cinética K^* de Ozawa foi possível calcular as energias de ativação (E_a) dos três sistemas por meio do coeficiente angular da reta de $\ln K^*$ versus $1/T$ (Figura 4.7). Os valores das energias de ativação calculados estão apresentados na Tabela 4.3. Observa-se na Figura 4.7 que o conjunto de dados dos gráficos de Arrhenius apresentam linearidade com uma descontinuidade em torno de 150°C para os três sistemas epóxi. Uma vez que a inclinação de uma linha reta ajustada em cada um desses conjuntos de pontos é uma medida da energia de ativação (E_a), os resultados indicam duas energias de ativação [39]. O valor da energia de ativação (Tabela 4.3) é maior na primeira etapa (130 a 150°C) que na segunda etapa (150 a 170°C) do processo de reticulação para os

três sistemas epóxi. É possível observar também que com o acréscimo do iniciador e com a incorporação do DR o sistema epóxi necessitou de menores energias de ativação para as reações de reticulação no processo de cura. Este resultado indica o favorecimento do processo de nucleação e crescimento com o acréscimo de iniciador e pela diminuição da viscosidade com adição do diluente reativo.

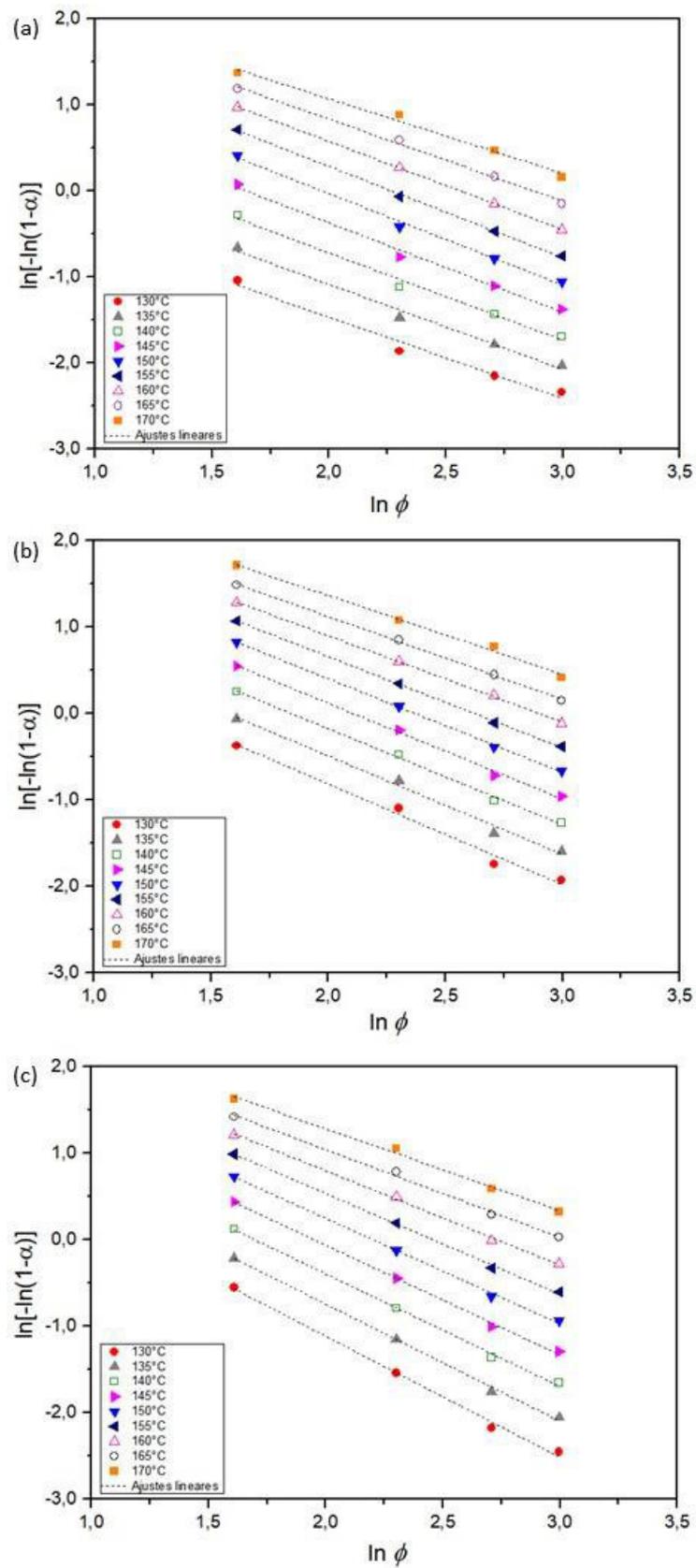


Figura 4.6 – Gráficos de Ozawa para sistemas epóxi (a) EP + 3,0 % I, (b) EP + 4,5% I e (c) EP + 4,5% I + 10% DR, em diferentes temperaturas de cura.

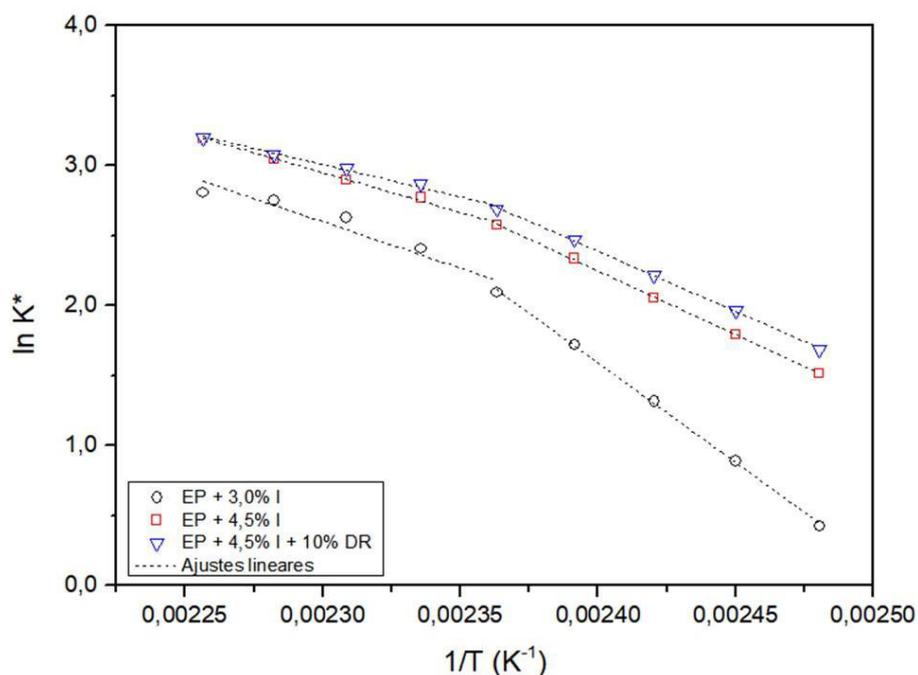


Figura 4.7 – Gráficos de Arrhenius de $\ln K^*$ versus $1/T$ para sistemas epóxi EP + 3,0 % I, EP + 4,5% I e EP + 4,5% I + 10% DR, em diferentes temperaturas de cura.

De uma maneira geral, as análises de Avrami modificadas por Jeziorny e Ozawa realizadas neste estudo mostraram que a adição do diluente reativo éter diglicidil 1,4-butanediol (BDDE) na resina epóxi Limestone 2210E favoreceu o processo de cura dinâmica, com o aumento das constantes cinéticas e redução da energia de ativação. Diferentemente, Flores et al. [13] demonstraram que a substituição parcial da resina epóxi em um sistema DGEBA/MTHPA/BTEAC por 5-95% do diluente reativo BDDE não alterou o mecanismo de cura de polimerização e nem a taxa de cura. Montserrat et al. [75] mostraram que a adição de 10-50% em massa de um diluente reativo diglicidil éter alifático em um sistema DGEBA/MTHPA iniciado por amina terciária teve um efeito pequeno nos parâmetros cinéticos E_a e $\ln A$.

Tabela 4.3 – Parâmetros cinéticos de cura não isotérmica com base na análise de Ozawa para os três sistemas epóxi.

Sistema	T (°C)	m	K*	R	E _a (kJ/mol)	R
EP + 3,0% I	130	0,94	1,53	0,9896	118,3	0,9996
	135	0,99	2,44	0,9944		
	140	1,02	3,73	0,9949		
	145	1,04	5,58	0,9960		
	150	1,06	8,13	0,9978	55,2	0,9627
	155	1,06	11,13	0,9979		
	160	1,03	13,89	0,9999		
	165	0,96	15,64	0,9983		
EP + 4,5% I	170	0,87	16,57	0,9941	75,6	0,9998
	130	1,16	4,55	0,9941		
	135	1,14	6,00	0,9954		
	140	1,11	7,82	0,9984		
	145	1,10	10,37	0,9986	47,3	0,9979
	150	1,08	13,12	0,9997		
	155	1,06	16,02	0,9998		
	160	1,00	18,18	0,9996		
EP + 4,5% I + 10% DR	165	0,96	21,06	0,9997	71,4	0,9997
	170	0,91	24,41	0,9971		
	130	1,40	5,41	0,9982		
	135	1,35	7,12	0,9989		
	140	1,30	9,16	0,9991	38,5	0,9943
	145	1,27	11,87	0,9991		
	150	1,22	14,75	0,9992		
	155	1,17	17,63	0,9993		
	160	1,09	19,81	0,9991		
	165	1,02	21,77	0,9983		
	170	0,95	24,60	0,9973		

4.1.3 Análise térmica dinâmico-Mecânica (DMA)

A Figura 4.8 mostra curvas de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente de perda ($\tan \delta = E''/E'$) em função da temperatura para amostras dos sistemas EP + 3,0% I e EP + 4,5% I + 10% DR curados de acordo com o protocolo da Tabela 3.2 da seção 3.2.1.4.

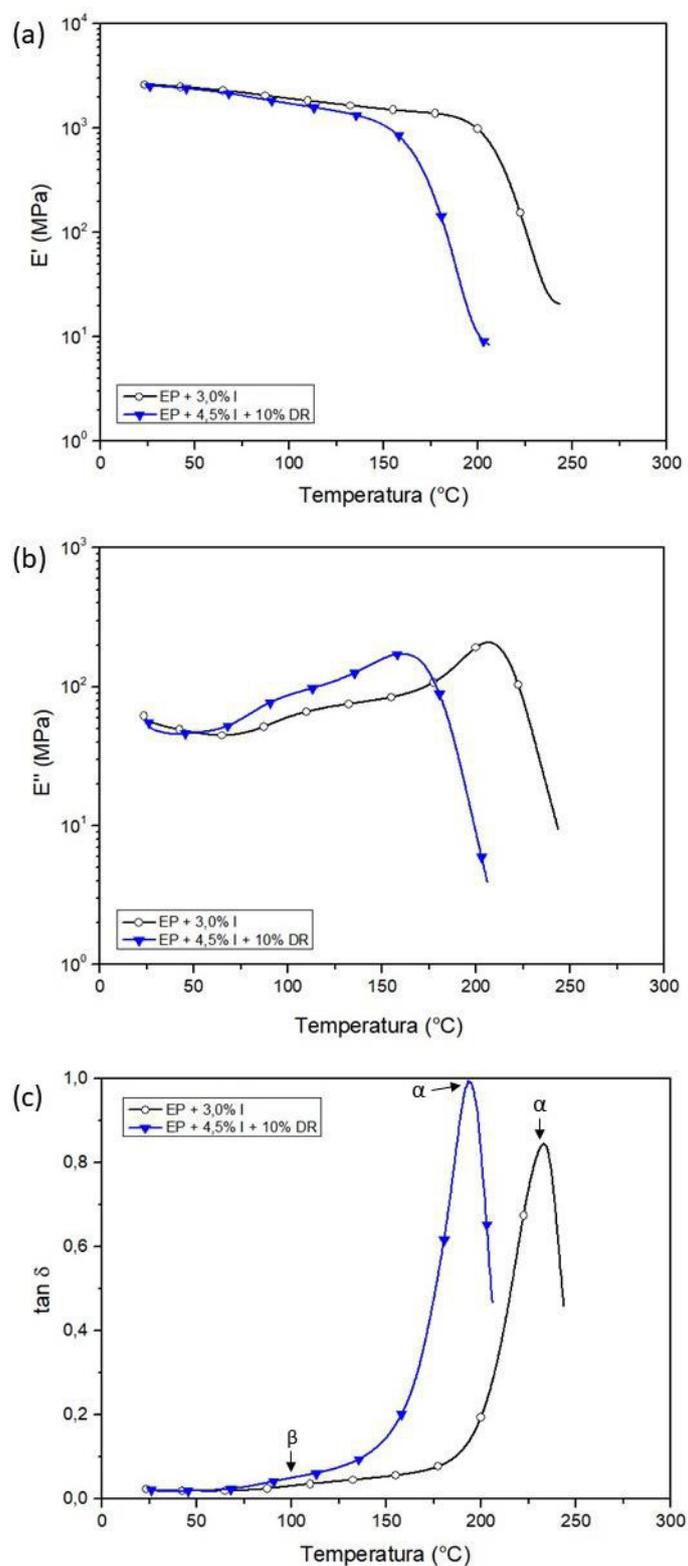


Figura 4.8 – Curvas DMA comparativas de (a) módulo de armazenamento (E'), (b) módulo de dissipação viscosa (módulo de perda) (E'') e (c) tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para os sistemas EP + 3,0% I e EP + 4,5% I + 10% DR curados de acordo com os parâmetros da Tabela 3.2.

Observam-se, por meio dos dados da Figura 4.8, que os sistemas EP + 3,0% I e EP + 4,5% I + 10% DR apresentam duas relaxações típicas, uma secundária, chamada de transição β , e a transição vítrea (T_g), chamada de α [28,76,77,78].

A relaxação secundária β , de baixa intensidade, em aproximadamente 100°C para os dois sistemas, é uma transição precursora dos movimentos segmentais de longo alcance que ocorrem na T_g . A transição β é caracterizada por queda suave do módulo de armazenamento (E') e aumento sutil do módulo de perda (E'') e da tangente de perda ($\tan \delta$), sendo esse aumento mais expressivo para o sistema EP + 4,5% I + 10% DR do que para o sistema EP + 3,0% I. A relaxação secundária β pode ser atribuída a movimentos de segmentos alifáticos ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$) que estão presentes nas cadeias poliméricas reticuladas dos sistemas epóxi (Figura 2.9) [28,78]. A maior magnitude da transição secundária β do sistema EP + 4,5% I + 10% DR pode ser atribuída pela substituição de 10% em massa de estruturas aromáticas e alicíclicas rígidas do sistema epóxi original por estruturas lineares flexíveis do diluente reativo.

A relaxação α ou transição vítrea (T_g) é caracterizada por uma queda acentuada de 2 ordens de grandeza no módulo de armazenamento (E') e de picos no módulo de perda (E'') e na tangente de perda ($\tan \delta$). Baseado no valor do máximo de $\tan \delta$, a T_g do sistema EP + 3,0% I é de 232°C e do sistema EP + 4,5% I + 10% DR é de 194°C, indicando que a substituição de 10% de estruturas epóxi aromáticas e alicíclicas rígidas do sistema original por estruturas lineares flexíveis do diluente reativo reduziu em 38°C o valor da T_g . Mesmo com esse decréscimo, este valor de T_g (194°C) é suficiente para a aplicabilidade visada nesse trabalho, já que, conforme Rodriguez [79], a temperatura de transição vítrea da matriz deve ser entre 40 e 50°C superior à temperatura de serviço do compósito (temperatura no poço pode alcançar 150°C e a do leito marinho é de 4°C). Fazendo-se um comparativo entre os valores de T_g medidos pelas técnicas de DMA e DSC dos mesmos sistemas epóxi analisados (EP + 3% I e EP + 4,5% I + 10% DR), observa-se que o valor da T_g determinado pela técnica de DMA é 27°C superior ao valor determinado por DSC em cada um dos casos, mas a diferença é a mesma (38°C). O fato do valor da T_g medido pela técnica DMA ser

maior que o medido por DSC tem duas razões. A principal delas é que os protocolos de cura das amostras de DMA e DSC são completamente diferentes, sendo que o maior valor de T_g determinado por DMA é o resultado do maior grau de cura produzido pelo protocolo sugerido pelo fabricante (Tabela 3.2) em comparação com o protocolo induzido pelo aquecimento dinâmico no DSC. Outra é o fato de que são técnicas diferentes e para comparar esses valores seria preciso medir também a T_g no DSC dos corpos de prova curados segundo o procedimento adotado para a análise DMA (Tabela 3.2).

4.2 Caracterização dos compósitos

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.9 mostra micrografias MEV de superfícies de fratura (seções transversais) oriundas do ensaio de impacto de amostras dos compósitos de resina epóxi contendo 0 e 10% de DR e aprox. 60% de fibra de vidro (Tabela 4.4) unidirecionais produzidos por enrolamento filamental e curados segundo o protocolo descrito na Tabela 3.2.

Observa-se pelas imagens que os dois compósitos apresentaram boa molhabilidade com fibras de vidro bem distribuídas e envoltas pela matriz de resina epóxi, e boa adesão, com poucas falhas microscópicas interfaciais (setas vermelhas). Essas falhas incluem descolamentos interfaciais entre fibra e matriz e aspectos superficiais lisos de algumas fibras após fratura. Essa boa adesão é justificada pela reação entre os grupos amina presentes na superfície das FV com os grupos epóxi contidos no sistema da resina epóxi (Figura 2.17).

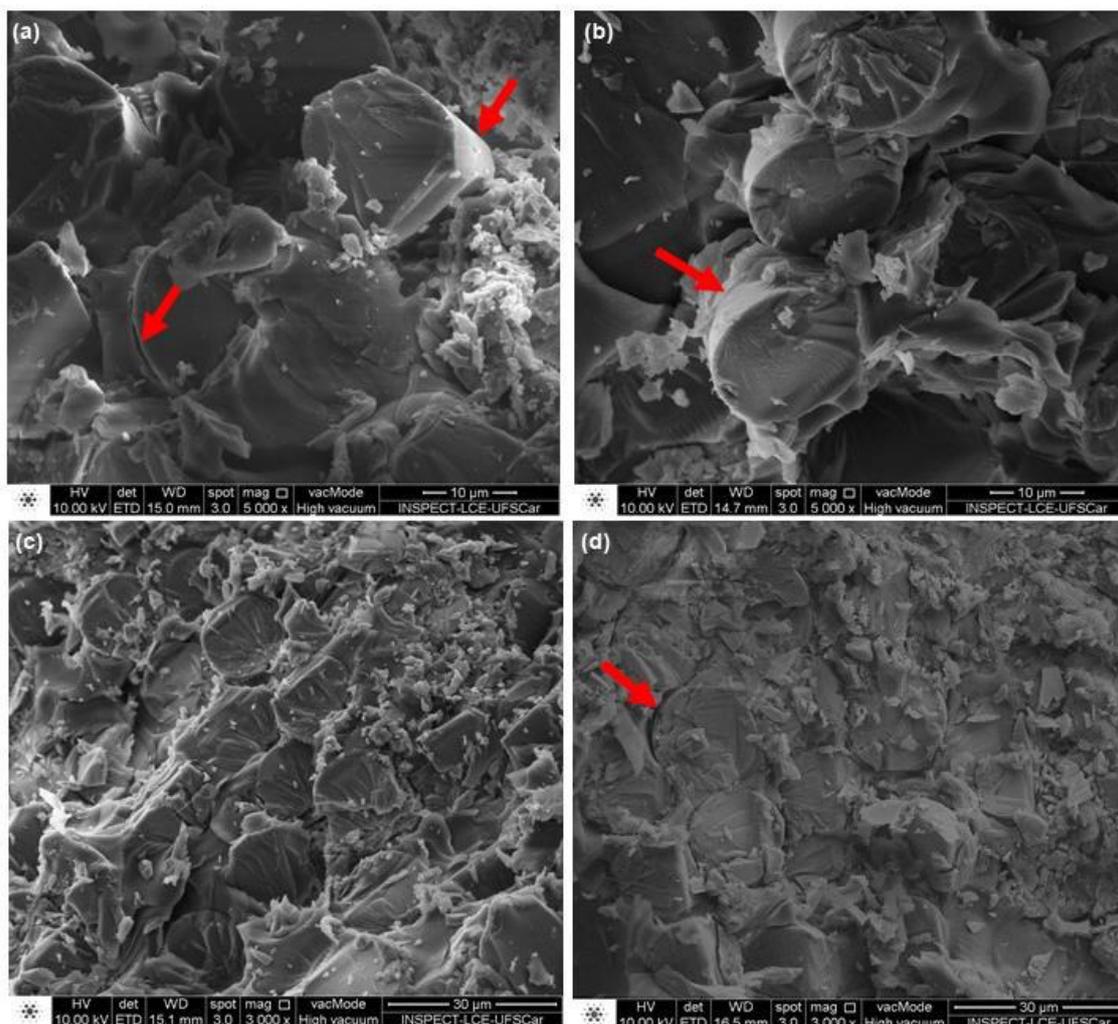


Figura 4.9 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de superfícies fraturadas (seção transversal) em ensaio de impacto de compósitos epóxi/fibra de vidro contendo aprox. 60% de FV unidirecionais: (a) sem DR em escala de 10 μm ; (b) com 10% DR em escala de 10 μm ; (c) sem DR em escala de 30 μm ; e (d) com 10% DR em escala de 30 μm .

4.2.2 Ensaio mecânicos de Tração e Flexão

A Figura 4.10 apresenta curvas típicas tensão-deformação de ensaio de tração para as amostras dos compósitos epóxi contendo 0% e 10% de DR e aprox. 60% de fibra de vidro (Tabela 4.4) unidirecionais, produzidos pelo processo de enrolamento filamentar e ensaiadas na direção de alinhamento das fibras (0°). A Tabela 4.4 apresenta os valores das propriedades mecânicas

médias e os desvio-padrão obtidos juntamente com o teor de fibra de vidro nos compósitos (seção 3.2.2.1).

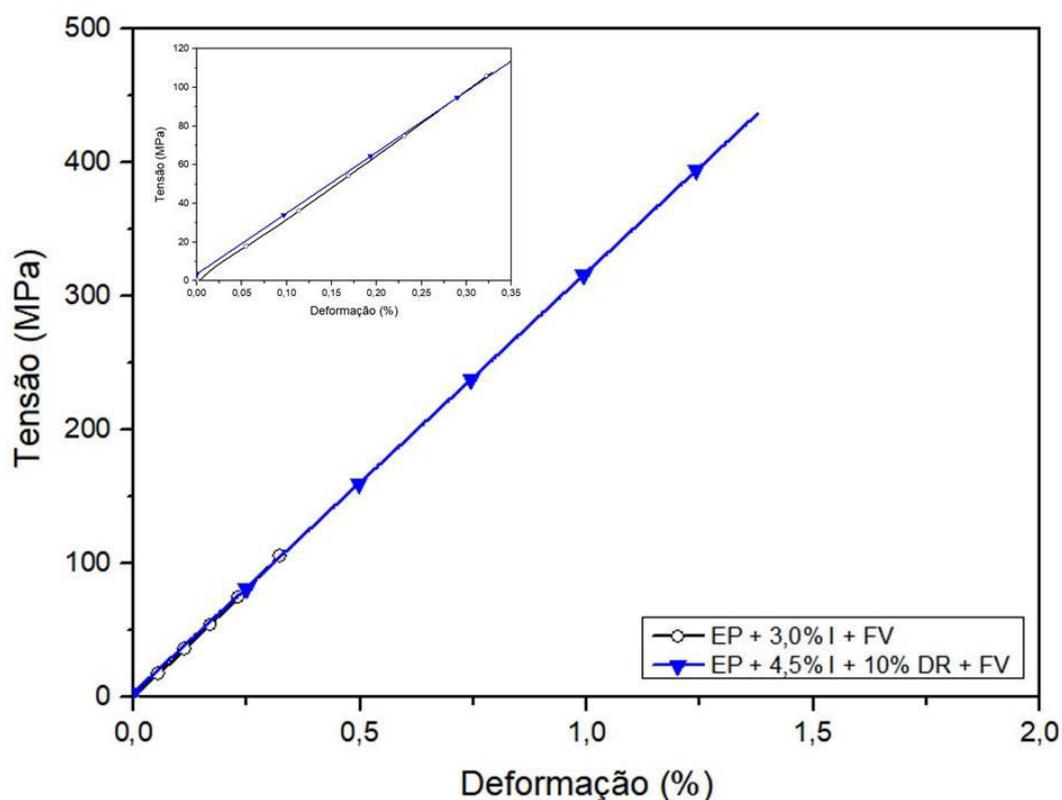


Figura 4.10 – Curvas típicas de tensão por deformação obtidas em ensaios de tração dos compósitos epóxi/fibra de vidro.

Tabela 4.4 – Teor de fibra de vidro e propriedades mecânicas em ensaio de tração nos compósitos epóxi/fibra de vidro contendo 0 e 10% de diluente reativo.

DR (%)	Teor de fibra de vidro (%)	Módulo elástico (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
0	59 ± 3	27 ± 7	101 ± 46	0,4 ± 0,3
10	55 ± 1	32 ± 2	430 ± 28	1,31 ± 0,06

Os compósitos apresentam comportamento frágil no ensaio de tração, tal como esperado. Comparando-se os valores dos módulos elásticos dos dois compósitos juntamente com os respectivos desvios padrões é possível afirmar que não ocorreram mudanças significativas com a adição de DR.

A Figura 4.11 apresenta uma comparação dos valores dos módulos elásticos teóricos e experimentais dos compósitos epóxi/fibra de vidro contendo 0 e 10% de diluente reativo. Os módulos elásticos teóricos na direção longitudinal (de alinhamento das fibras) dos compósitos foram calculados utilizando-se a Equação 2.19 da seção 2.4. Para os cálculos foram utilizados os valores dos teores de fibras de vidro e das matrizes epóxi obtidos experimentalmente (Tabela 4.4), os módulos de armazenamento (E') das matrizes epóxi determinados pelo ensaio de DMA (Figura 4.8 (a)) na temperatura ambiente (aprox. 25°C), sendo de 2,62 GPa e 2,54 GPa para os sistemas EP + 3,0% I e EP + 4,5% I + 10% DR, respectivamente, o módulo elástico da fibra de vidro conforme ficha técnica do fabricante (80 GPa) e as densidades da resina epóxi e da fibra de vidro (Tabela 3.1). O módulo elástico teórico do sistema contendo 10% de DR é menor (30 GPa) que o sistema original (33 MPa), pois a matriz de epóxi do sistema modificado é menos rígida em função da substituição parcial de estruturas epóxi aromáticas e alicíclicas rígidas por estrutura alifática mais flexível do DR, além do fato deste compósito apresentar conteúdo de fibra um pouco menor. Os valores experimentais dos módulos dos compósitos são equivalentes aos valores teóricos calculados segundo a Equação 2.19. Comparando os resultados experimentais dos dois compósitos, sugere-se que o sistema modificado com 10% de DR contenha um número menor de defeitos que o sistema original, embora as imagens de MEV (Figura 4.9) não permitam evidenciar tal fato.

A resistência à tração do compósito contendo 10% de DR é aproximadamente 4 vezes maior e a deformação de ruptura aproximadamente 3 vezes maior que o compósito não modificado. Esse comportamento é um indício de que a adição do diluente reativo (DR) pode ter produzido melhoria na molhabilidade das fibras de vidro pelo sistema epóxi na bacia de impregnação durante processo de enrolamento filamentar em virtude da redução da viscosidade (Figura 4.1) ou, ainda, melhoria da adesão interfacial no compósito, embora as imagens de MEV (Figura 4.9) não evidenciem tal fato.

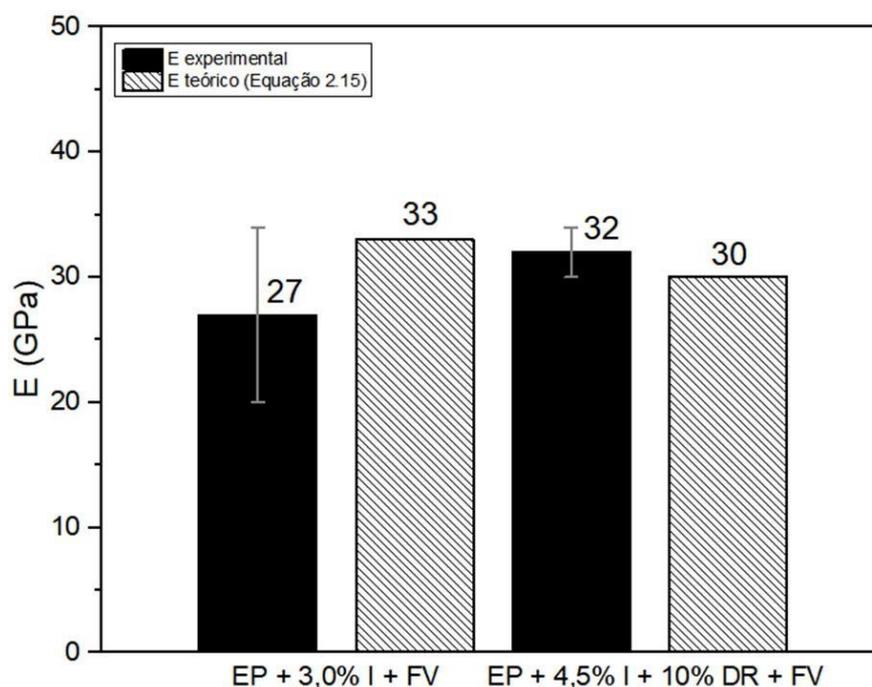


Figura 4.11 – Módulos elásticos experimentais e teóricos dos compósitos epóxi/fibra de vidro.

As propriedades em tração dos compósitos desenvolvidos neste estudo (Tabela 4.4) são inferiores quando comparadas aos valores reportados na literatura para compósitos de matriz epóxi contendo 60% de fibra de vidro tipo E produzidos por enrolamento filamentar, os quais apresentam módulo elástico na faixa de 40 a 53 GPa e resistência à tração na faixa de 930 a 1600 MPa [9,70,81,82]. É importante ressaltar que este comparativo das propriedades mecânicas foi feito utilizando compósitos que continham matrizes epóxi com precursores distintos e fibras de vidro diferentes com propriedades similares. Mesmo considerando esses fatores, os resultados indicam que a etapa de preparação por enrolamento filamentar dos compósitos desenvolvidos neste estudo pode passar por ajustes para melhoria da qualidade dos corpos de prova, por exemplo, aumentando o número de camadas (espessura) para minimizar defeitos superficiais.

A Figura 4.12 apresenta curvas típicas tensão-deformação de ensaio de flexão para as amostras dos compósitos epóxi/fibra de vidro com matriz epóxi contendo 0% e 10% de DR, também produzidos pelo processo de enrolamento filamentar e ensaiadas na direção de alinhamento das fibras (0°). A Tabela 4.5

apresenta os valores das propriedades mecânicas médias e os desvio-padrão obtidos juntamente com o teor de fibra de vidro nos compósitos (seção 3.2.2.1).

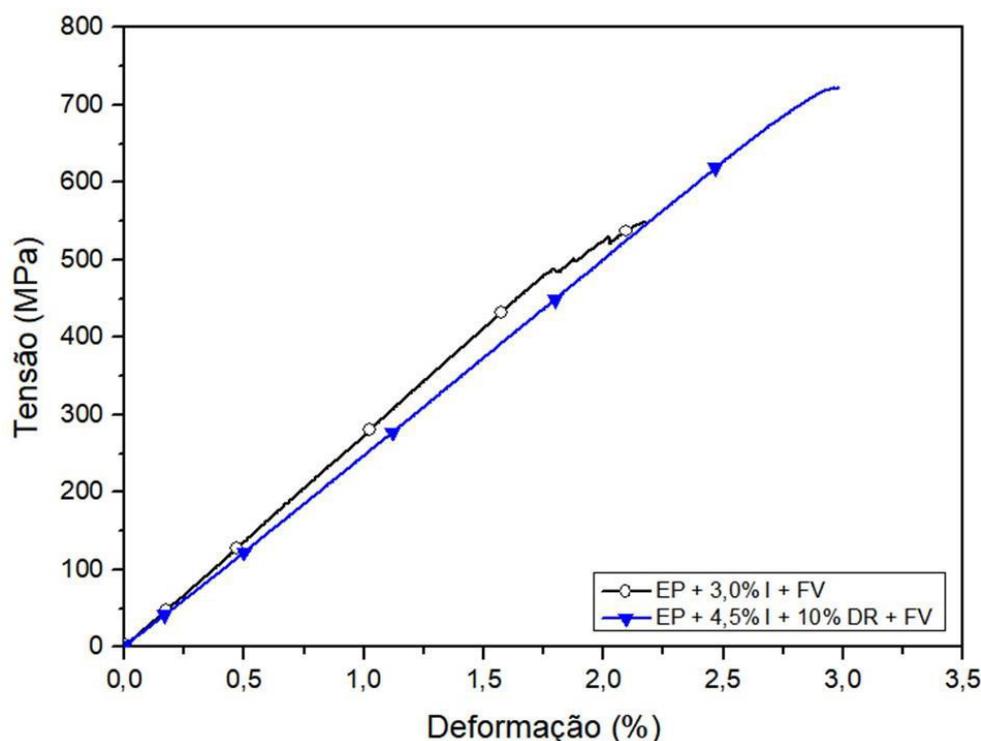


Figura 4.12 – Curvas típicas de tensão por deformação obtidas em ensaios de flexão dos compósitos epóxi/fibra de vidro.

Tabela 4.5 – Teor de fibra de vidro e propriedades mecânicas em ensaio de flexão dos compósitos epóxi/fibra de vidro contendo 0 e 10% de diluente reativo.

DR (%)	Teor de fibra de vidro (%)	Módulo elástico (GPa)	Resistência à flexão (MPa)	Deformação de ruptura (%)
0	59 ± 3	26 ± 2	547 ± 72	2,2 ± 0,2
10	55 ± 1	25 ± 1	710 ± 12	3,0 ± 0,2

Os módulos elásticos em flexão dos compósitos com 0% e 10% de DR não apresentaram diferenças significativas com base nos valores médios e desvios padrão. Observa-se que a resistência à flexão do compósito contendo 10% de DR é aproximadamente 30% maior que a do compósito não modificado e que a deformação na ruptura aumentou aproximadamente 36% com a incorporação do DR. De forma similar ao comportamento dos compósitos no

ensaio de tração, essa melhoria na resistência e deformação na ruptura é um indício de que a redução da viscosidade causada pela adição do DR (Figura 4.1) pode ter produzido melhoria na molhabilidade das fibras de vidro pelo sistema epóxi na bacia de impregnação durante processo de enrolamento filamentar ou, ainda, melhoria da adesão interfacial no compósito, muito embora as imagens de MEV (Figura 4.9) não permitam observar tal fato.

5 CONCLUSÕES

A modificação do sistema da resina epóxi comercial Limestone 2210E contendo agente de cura anídrido metil nadic pela adição de 10% de diluente reativo (DR) éter diglicidil 1,4-butanediol e aumento da concentração de 3,0 para 4,5% do iniciador cloreto de benziltriethylamônio produziu efeitos significativos sobre a viscosidade a temperatura ambiente e a cinética de cura. Análises de reometria rotacional de placas paralelas mostraram que a viscosidade do sistema epóxi a temperatura ambiente diminuiu com a incorporação do DR, adequando-a para o processo de enrolamento filamentar. Estudos cinéticos de cura realizados a partir de dados dos experimentos dinâmicos em DSC, utilizando-se o modelo de Avrami modificado por Jeziorny e de Ozawa evidenciaram que o aumento da concentração de iniciador antecipou o processo de cura (menor tempo de início de cura) e proporcionou maior entalpia de cura, porém não alterou a velocidade de cura. Já a incorporação do DR favoreceu o processo de cura (aumento da constante cinética, diminuição do tempo de meia vida de cura ($t_{1/2}$), aumento da taxa média de conversão de cura (da/dt) e redução da energia de ativação), sem alterações significativas na entalpia de cura, o que foi atribuído à diminuição da viscosidade do sistema pela substituição parcial das estruturas aromáticas e alicíclicas rígidas da resina epóxi Limestone 2210E pela estrutura alifática flexível do DR. A temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema modificado com 10% de DR medida por DSC e DMA foi reduzida em aprox. 38°C, como resultado da flexibilização do sistema pela substituição parcial das estruturas aromáticas e alicíclicas rígidas da resina epóxi Limestone 2210E pela estrutura alifática flexível do DR.

Análise comparativa de dados dos compósitos unidirecionais epóxi/fibra de vidro (aprox. 60% de FV) contendo 0 e 10% de DR produzidos por enrolamento filamentar e curados em protocolo padrão submetidos a ensaios de tração e flexão evidenciou que a adição do DR aumenta de forma significativa a resistência à tração e à flexão e a deformação na ruptura, com alteração insignificante do módulo de elasticidade.

Conclui-se que a adição do DR no sistema epóxi estudado é uma forma viável para reduzir o tempo de cura do moldado e melhorar as propriedades mecânicas dos mesmos e, adicional ao estado da arte, este trabalho contribui com informações científicas relevantes já que mostrou os efeitos eficientes do diluente reativo em um sistema epóxi diferente (outros precursores e agentes de cura).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da cinética de cura de sistema epóxi com acréscimo de maior teor de iniciador e variados teores de diluente reativo.
- Realização de ensaio reológico oscilatório para determinação do tempo de gel ($G' = G''$).
- Produção por enrolamento filamentar e caracterização mecânica de compósitos epóxi-fibra de vidro com 3 camadas de fibra de vidro.
- Preparação de tubos por enrolamento filamentar e caracterização mecânica, térmica e química.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MORAIS, J. M. **Petróleo em águas Profundas: Uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore**. Brasília. Ipea: Petrobras, 2013.
- [2] PETROBRAS. **Tecnologias pioneiras do PRÉ-SAL**. Disponível em: <<https://presal.hotsitespetrobras.com.br/tecnologias-pioneiras/#5>> Acesso em: 30 maio 2019.
- [3] BELTRÃO, R. L. C.; SOMBRA, C. L.; LAGE, A. C. V. M.; NETTO, J. R. F.; HENRIQUES, C. C. D. **Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-salt Cluster, Santos Basin, Brazil**. OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, OTC 19880, Houston, USA, p. 4–7, 2009.
- [4] PAULA, J. L. **Completação de poços de petróleo**. Universidade Petrobras e representantes do PROMINP Programa de Mobilização da Indústria Nacional de Petróleo e gás natural.
- [5] ALMEIDA, J. **Introdução à Indústria de Petróleo**. Rio Grande: Petrobras – Petróleo Brasileiro S.a, 2006. Disponível em: http://termo.furg.br/JAA/IIP/Introducao_a_Industria_do_Petroleo.pdf. Acesso em: 04 mar. 2020.
- [6] OLIVEIRA, J. J. M. **O problema da corrosão por CO₂ nos tubos de produção de poços localizados na província do pré-sal**. Monografia Especialização em Engenharia de Petróleo e Gás Natural. Faculdade do Centro Leste. 2015.
- [7] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API Spec 5CT: Specification for Casing and Tubing**. 9ª Edição. Washington, 2011.
- [8] CALLISTER, Jr., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª edição. LTC Editora, 2008.
- [9] MARINUCCI, G. **Materiais Compósitos Poliméricos: Fundamentos e Tecnologia**. São Paulo: Artliber Editora, 2011.
- [10] LEVY N. F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1º ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

- [11] WATKINS, Michael J. **High Performance Anhydride-Epoxy Pultrusions**. Nashville: Thermoset Resin Formulators Association, 2018. Disponível em: <https://www.trfa.org/resources/index.aspx#technical>. Acesso em: 24 fev. 2021.
- [12] RODRIGUES, M.R.A. **Estudo da reação de cura da resina epóxi (Araldite F) com anidrido ftálico e tristanolamina como iniciador**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química/UFRGS. Porto Alegre. 1992.
- [13] FLORES, H. A.; AYUDE, M. A.; RICCARDI, C. C.; FASCE, L. A. Influence of a reactive diluent on curing kinetics, Internal Curing Process, and Mechanical Performance of Filament Wound Glass Fiber-Reinforced Epoxy Composite Pipes. **Polymer Engineering & Science**, [s.l.], v. 59, n. 2, p. 344–354, 2018.
- [14] ELLIS, B. **Chemistry and Technology of Epoxy Resins**. 1ª edição. Editora Springer, Dordrecht, 1993.
- [15] ALTUNA, F. I.; RICCARDI, C.C.; QUINTERO, D. C. M.; RUSECKAITE, R.A.; STEFANI, P.M. Effect of an Anhydride Excess on the Curing Kinetics and Dynamic Mechanical Properties of Synthetic and Biogenic Epoxy Resins. **International Journal of Polymer Science**, v. 2019, p.1–8, 2019.
- [16] XU, J.; WANG, X.; QIAO, M. YU, Y. The Numerical Simulation Research of Internal Curing Process for Fiber Winding Composite Shell. **Polymers and Polymer Composites**, v. 19, n. 4–5, p. 319–326, 2011.
- [17] MONTE, S.J. “Diluents and viscosity modifiers for epoxy resins,” in *Plastics Additives*. **Polymer Science and Technology Series**, v. 1, Editora Springer, Dordrecht, 1998.
- [18] VAZQUEZ, A.; AMBRUSTOLO, M.; MOSCHIAR, S.M.; REBOREDO M.M.; GÉRARD, J.F. Interphase modification in unidirectional glass-fiber epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 58, p. 549–558, 1998.
- [19] ALVAREZ, V.A.; VALDEZ, M.E.; VÁZQUEZ, A. Dynamic mechanical properties and interfase fiber/matriz evaluation of unidirectional glass fiber/epoxy composites. **Polymer Testing**, v. 22, n. 6, p. 611–615, 2003.
- [20] LEE, H.; NEVILLE, K. **Handbook of epoxy resins**. New York, Mc GrawHill, 1967.

- [21] ABREU, M. M. S. P. **Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de análise.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, USP. Lorena. 2008.
- [22] UGLEA, C. V. **Epoxy resins. Oligomer technology and applications.** New York: Marcel Dekker, 1998.
- [23] GOODMAN, S. H. **Handbook of Thermoset Plastics.** 2nd Edition. Noyes Publications. Westwood, New Jersey, 1999.
- [24] PILATO, L. A.; MICHNO M. J. **Advanced Composite Materials.** 1st Edition. Springer-Verlag, New York, 1994.
- [25] FISCH, W.; HOFFMANN W.; KOSKIKALLIO. The curing mechanism of epoxy resins. **Journal of Applied Chemistry** v. 6, n.10, p. 429–441, 1956.
- [26] FISCHER, R. F. Polyesters from expoxides and anhydrides. **Journal of Polymer Science**, v. 44, n. 143, p. 155–172, 1960.
- [27] PUNCHAIPETCH, P.; SOUZA, N. A. D’.; BROSTOW, W; AKINAY, A. E.; REED, J. Effect of glass fibers and polypropylene/glass fiber hybrid fibers on the kinetics and mechanical properties of epoxy composites. **Polymer Composites**, v. 22, p. 32–41, 2001.
- [28] PASCAULT, J. P.; SAUTEREAU, H.; VERDU, J.; WILLIAMS, R. J. J. **Thermosetting polymers.**, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 2002.
- [29] XU, H.; TIAN, G.; MENG, Y.; LI, X.; WU, D. Cure kinetic of a nadic methyl anhydride cured tertiary epoxy mixture. **Thermochimica Acta**, v. 701, p. 178942, 2021.
- [30] POLLARD, M; KARDOS, J. L. Analysis of epoxy resin curing kinetic using the Avrami theory of phase change. **Polymer Engineering & Science**, v. 27, p. 829–836, 1987.
- [31] DUTRA, G. B.; ZARGISKI, R. T.; FIORENTIN, T. A.; JUNOR, R. B.; ZANNETI, P. F. Avaliação da utilização da pós cura nas propriedades térmicas e mecânicas de um sistema epóxi de cura à temperatura ambiente. **Matéria**, [s.l.], v. 24, n. 3, p. 1–10, 2019.
- [32] MENCZEL J.D.; PRIME R.B., **Thermal analysis of Polymer, fundamentals and application**, 1st Edition, New York, Wiley, 2009.

- [33] MAURI, A. N.; GALEGO, N.; RICCARDI, C. C.; WILLIAMS, R. J. J. Kinetic Model for Gelation in the Diepoxide–Cyclic Anhydride Copolymerization Initiated by Tertiary Amines. **Macromolecules**, [s.l.], v. 30, n. 6, p.1616–1620, 1997.
- [34] JONES F.R. A review of the interphase formation and design in fiber reinforced composite. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 24, p. 171–202, 2012.
- [35] BARTON, J.M. The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions. **Advanced Polymer**. v. 72, n.1, p. 111–154, 1985.
- [36] COSTA, M.L.; PARDINI, L.C.; REZENDE, M.C. Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 2, p. 37–44, 1999.
- [37] BORCHARDT, H.J.; DANIELS, F.J. The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics. **Journal of American Chemical Society**, v.79, p. 41–46, 1957.
- [38] VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Mechanism and kinetic of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry. **Macromolecules**, v. 29, n. 6, p. 1867–1873, 1996.
- [39] LU, M. G.; SHIM, M. J.; KIM, S. W. Dynamic DSC characterization of epoxy resin by means of the Avrami equation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 58, p. 701–709, 1999.
- [40] BIANCHI O.; OLIVEIRA, R. V. B.; FIORIO, R.; MARTINS, J. N.; ZATTERA, A. J.; CANTO, L. B. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements. **Polymer Testing**. v. 27, n.6, p. 722–729, 2008.
- [41] JANG, W. **A review of DSC kinetic methods**. Du Pont Instruments. 1981.
- [42] FLORES, H. A., FASCE, L. A.; RICCARDI, C. C. On the cure kinetics modeling of epoxy-anhydride systems used in glass reinforced pipe production. **Thermochimica Acta**, v. 573, p. 1–9, 2013.
- [43] PRIME, R. B. “Thermosets, in thermal characterization of polymeric materials”. **Academic Press**, 1981.

- [44] BOEY, F. Y. C.; QIANG, W. Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexa-anhydro-4-methylphthalic anhydride (MHHPA) system. **Polymer**, v. 41, p. 2081–2094, 2000.
- [45] GUIMARÃES, L. M.; ZANOTTO, E. D. Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do poli(sebacato de decametileno). **Química Nova**, v. 26, p. 202–207, 2003.
- [46] MATUSITA, K.; KOMATSU, T.; YOKOTA, R. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for Crystal growth in amorphous materials. **Journal of Materials Science**, v. 19, p. 291–296, 1984.
- [47] LONG, Y.; SHANKS, R. A.; STACHURSKI, Z. H. Kinetics of Polymer crystallisation. **Progress in Polymer Science**, v. 20, n.4, p. 651–701, 1995.
- [48] CHEN, D. Z.; HE, P. S.; PAN, L. J. Cure kinetic of epoxy-based nanocomposites analyzed by Avrami theory of phase change. **Polymer Testing**, v. 22, n. 6, p. 689–697, 2003.
- [49] HIEMENZ, C. *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1984.
- [50] JEZIORNY. Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC, **Polymer**, v. 19, p. 1142–1144, 1978.
- [51] OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization, **Polymer**, v. 12, n. 3, p. 150–158, 1971.
- [52] VAUGHAN, D. J. Reinforcements and composites: Fiber glass reinforcement. In: PETERS, S.t. **Handbook of Composites**. 2ª edição. Londres: Chapman & Hall, 1998.
- [53] CORNING, Owens. **Product Information**: 2307 roving direto para tubo epóxi de alto desempenho. Rio Claro. 2012.
- [54] OWENS CORNING, “Advantex Glass Properties”, 1996.
- [55] ASTM **D578 / D578M-18, Standard Specification for Glass Fiber Strands**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.
- [56] CHAWLA, Krishan K. **Composite Materials: Science and Engineering**. 3. ed. Birmingham: Springer, 2011.
- [57] LISBOA, M.B.; FURTADO, H.C.; OLIVEIRA, W.P. Análise de falha em isolador polimérico, **Matéria**, v. 16, n.4, p. 811–818, 2011.

- [58] MALLICK, P. K.; NEWMAN, S. **Composite materials technology: process and properties**. Hanser Publishers, Munich. 1990.
- [59] MARGOLIS, J. M. **Advanced Thermoset Composites: Industrial and Commercial Applications**. New York: van Nostrand Reinhold Company, 1985.
- [60] TITA, V. **Projeto e Fabricação de Estruturas em Materiais Compósito Polimérico**. 1º ed.: EESC/SMM. 2007.
- [61] CARVALHO, J. **Computer Integrated Design Optimisation and Manufacturing of Filament Wound Parts**. Tese de doutorado. Faculty of Applied Sciences, Division PMA, K.U. Leuven, 1996.
- [62] ROUSSEAU, J.; PERREUX, D.; VERDIÈRE, N. The influence of winding patterns on the damage behavior of filament-wound pipes. **Composites Science and Technology**, v. 59, n. 9, p. 1439–1449, 1999.
- [63] KGAA, Merck. **Guia de Comparação do produto: 1,4-butanediol diglycidyl ether**. 1,4-Butanediol diglycidyl ether. 2020. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/14butanedioldiglycidylether20225242579811?lang=pt@ion=BR&attrlist=Assay|Brand>. Acesso em: 03 abr. 2020.
- [64] KGAA, Merck. **Guia de Comparação do produto: benzyltriethylammonium chloride**. Benzyltriethylammonium chloride. 2020. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/146552?lang=pt@ion=BR&gclid=CjwKCAiA-P7xBRAvEiwAow-Vadc0cuRB0LYHZcRqw_UWSM0CUcbpdCIVuileI8HD4W7V5IHjS-DxoC0IMQAvD_BwE. Acesso em: 03 abr. 2020.
- [65] CORPORATION, Olin. **Product Information: olin litestone™ filament winding system**.
- [66] ALDRICH, Sigma. **Sigma Aldrich**. 2021. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry.html>. Acesso em: 20 fev. 2021.
- [67] BOOK, Chemical. **Chemical Book**. 2021. Disponível em: https://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx. Acesso em: 22 fev. 2021.

- [68] ASTM. **D3417-99: Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC)**. West Conshohocken: ASTM International, 1999.
- [69] ASTM **D4065-12, Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures**, ASTM International (W. Conshohocken, PA, 2012).
- [70] ASTM **D7028-07. Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA)**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- [71] ASTM **D5229 / D5229M-20, Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020.
- [72] ISO **1172:1996. Textile-glass-reinforced plastics — Prepregs, moulding compounds and laminates — Determination of the textile-glass and mineral-filler content — Calcination methods**. 1996-12.
- [73] ISO **527-5 2009. Plastics – Determination of Tension Properties**. 2009.
- [74] ASTM **D790-17. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
- [75] MONTSERRAT, S.; ANDREU, G.; CORTÉS, P.; CALVENTUS, Y.; COLOMER, P.; HUTCHINSON, J. M.; MÁLEK, J. Addition of a reactive diluent to a catalyzed epoxy-anhydride system. I. influence on the cure kinetics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 1663–1674, 1996.
- [76] LORANDI, N. P; CIOFFI, M. O. H; ORNAGHI, H. Jr. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia Cum Industria**, v. 4, n. 13, p. 48–60, 2016.
- [77] FENG, J; GUO, Z. Temperature-frequency-dependent mechanical properties model of epoxy resin and its composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 85, p. 161–169, 2016.

- [78] ALVES, L. O.; KAWACHI, E. Y.; CASSU, S. N. An insight into molecular relaxation of organic-inorganic hybrids based on epoxy resin. **Polymer Testing**, v. 78, p. 105977, 2019.
- [79] RODRÍGUEZ, E.S.; ALVAREZ; V.A.; MONTEMARTINI; P.E. "Failure analysis of a GFRP pipe for oil transport; **Engineering Failure Analysis**, v. 28, p. 16–24, 2013.
- [80] WALSH, R. P.; MCCOLSKEY, J.D.; REED, R.P. Low temperature properties of a unidirectionally reinforced epoxy fiber glass composite. **Cryogenics**, v. 35, n. 11, p. 723–725, 1995.
- [81] REDDY, C. V.; BABU, P. R.; RAMNARAYANAN, R.; DAS, D. Mechanical characterization of unidirectional carbon and Glass/epoxy reinforced Composites for high strength applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 3166–3172, 2017.
- [82] LEITAO, E. da S.; MARINUCCI, G.; CARVALHO, O. de. **Estudo do comportamento mecânico de compósitos poliméricos com variação da orientação do reforço**. Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, 2018. Acesso em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/15856>.