

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

**Estudo dos efeitos do envelhecimento do *prepreg* em suas propriedades e ciclo de cura
por meio de técnicas tradicionais e análise dielétrica**

Olivia de Andrade Raponi

Itajubá

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Olivia de Andrade Raponi

Estudo dos efeitos do envelhecimento do *prepreg* em suas propriedades e ciclo de cura por meio de técnicas tradicionais e análise dielétrica

Texto submetido à **Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)**, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de ***Doutora em Ciências em Engenharia de Materiais***, pelo do programa de pós-graduação em **Materiais para Engenharia (PPG-ME)**.

Área de concentração: Não-metals

Orientador: Antonio Carlos Ancelotti Junior (UNIFEI)

Coorientador: Alessandro Guimarães (IPT/LEL)

Itajubá

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Olivia de Andrade Raponi

Estudo dos efeitos do envelhecimento do *prepreg* em suas propriedades e ciclo de cura por meio de técnicas tradicionais e análise dielétrica

Tese aprovada em 04 de outubro de 2019, conferindo à autora o título de *Doutora em Ciências em Engenharia de Materiais*, pelo do programa de pós-graduação em **Materiais para Engenharia (PPG-ME)**.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Antonio Carlos Ancelotti Junior (Orientador)

Dr. Alessandro Guimarães (Coorientador)

Profa. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende

Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Prof. Dr. Antonio José Faria Bombard

Profa. Dra. Maria Elena Leyva González

Itajubá

2019

Este trabalho é dedicado à Bárbara, Lorena e Paloma, minhas três amigas e mulheres corajosas que me enchem de orgulho por terem escolhido direcionar sua força, inteligência e sabedoria ao desenvolvimento científico e tecnológico do nosso país. Foi sempre um prazer dividir meu ambiente de trabalho com vocês.

*“Ignorance acknowledged is an opportunity;
ignorance denied is a closed door.”*

Chimamanda Ngozi Adichie, 2018

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus e aos Espíritos de Luz por todas as habilidades a mim concedidas nesta existência.

Aos meus pais, Tânia e Marcos, aos quais eu devo a maior parte do meu reconhecimento e gratidão, uma vez que tudo o que conquistei profissionalmente só foi possível através do encorajamento e suporte que me deram. Aos meus queridos tios, Adriana e Márcio, cujo suporte também foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Também gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Carlos Ancelotti Junior, por ter sido o primeiro a me oferecer uma oportunidade, abrindo as portas para o meu desenvolvimento profissional; e por me oferecer ainda outras diversas oportunidades de crescimento, desde quando começamos a trabalhar juntos, em dezembro de 2014. Obrigada também à toda equipe do Núcleo de Tecnologia em Compósitos (NTC), da UNIFEI, por me fazer companhia e me apoiar direta ou indiretamente no desenvolvimento deste e de outros projetos.

Agradeço também a José Everardo Baldo Junior por ter auxiliado no estabelecimento da parceria com o Núcleo de Estruturas Leves (LEL/IPT), da qual resulta o presente trabalho; e por ter contribuído, ainda, com seus conhecimentos e horas de trabalho.

Agradeço ainda ao meu coorientador, Dr. Alessandro Guimarães, por todas as contribuições significativas, e por sua abordagem transparente e honesta, a partir da qual eu pude ter liberdade e segurança para tomar decisões profissionais muito importantes. Obrigada!

Outras contribuições muito relevantes também resultaram do meu exame de qualificação, e, por todas elas, eu agradeço aos professores Dr. Antonio José Faria Bombard e Dra. Vanessa Mitchell Ferrari, e ao Dr. Hugo Borelli Resende.

Por fim, deixo ainda meu agradecimento a todos que se envolveram e contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada!

RESUMO

Matérias-primas pré-impregnadas (*prepregs*) são preferencialmente utilizadas na manufatura de compósitos avançados em função de algumas vantagens, tais como: integridade durante o manuseio e bom controle da relação fibra/matriz na peça final. Apesar destas vantagens, um dos maiores problemas do uso de *prepregs* é a progressão da cura (envelhecimento) durante algumas etapas de seu processamento. Este fenômeno consiste na continuidade da reação de cura da matriz em função de sua exposição à temperatura e umidade durante seu transporte, e etapas de corte e laminação. Embora a cura deste tipo de material esteja programada para acontecer mediante a aplicação de temperaturas elevadas, a exposição do material às condições do ambiente de processamento pode levar ao avanço da cura de forma a prejudicar a processabilidade do material e afetar a qualidade do compósito final. Portanto, a recomendação de fabricantes de *prepregs* é de que seu armazenamento seja feito em câmaras frias, nas quais a taxa de avanço da reação de cura é reduzida a valores mínimos. Toda vez que o material é removido da câmara fria, a reação de cura tende a progredir, e a soma dos tempos de exposição do material em condições diferentes das sugeridas para seu armazenamento, denominada *out-time*, deve ser monitorada com o intuito de garantir que os efeitos do envelhecimento nas propriedades do *prepreg* não afetem a qualidade da peça final. Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo (1) caracterizar os efeitos do *out-time* nas propriedades do pré-impregnado; (2) explorar novas metodologias para esta caracterização, visando tanto o monitoramento quanto a estimativa do tempo de exposição (*out-time*); e (3) identificar os efeitos do *out-time* do *prepreg* nas propriedades finais do compósito. Para tal, amostras de material pré-impregnado foram envelhecidas em condições controladas durante tempos pré-estabelecidos (entre 0 e 60 dias), e suas propriedades foram medidas por um conjunto de análises que inclui análises térmicas e reológicas. Laminados compósitos também foram manufaturados a partir da matéria-prima envelhecida, utilizando-se a técnica de laminação manual e cura em autoclave, e suas propriedades medidas com foco em avaliar seu desempenho térmico e mecânico. Os resultados obtidos indicam a possibilidade da utilização da análise dinâmico-mecânica como uma única técnica capaz de caracterizar completamente a matéria-prima e o compósito final com relação aos efeitos do envelhecimento do *prepreg*. Foi observada, ainda, a possibilidade de utilização da análise dielétrica como uma técnica alternativa para estimativa do tempo de exposição de *prepregs* e para monitoramento das particularidades do ciclo de cura de materiais envelhecidos. Por fim, a caracterização dos laminados compósitos aponta para a possibilidade da extensão dos limites de tempo de exposição da matéria-prima, o que pode permitir o uso de materiais anteriormente considerados como descarte. Sendo assim, tem-se que a combinação dos resultados obtidos no presente trabalho pode contribuir para a redução do desperdício no processamento de matérias-primas pré-impregnadas, em um cenário em que meios de produção sustentáveis são um dos maiores desafios associados à manufatura de compósitos.

ABSTRACT

Prepreg materials are usually preferred when manufacturing advanced composites due to some advantages, like integrity during handling and a good fiber/matrix ratio in the final part. Despite that, one of the main concerns associated with the use of prepregs is the cure advancement (prepreg aging) during some of the manufacturing stages. This phenomenon consists on the progression of the matrix cure reaction due to the exposition of the prepreg to the environmental conditions of temperature and humidity during its transportation, cutting and lay-up stages. Although the curing reaction is programmed to occur at high temperatures, the exposition of the material to such environmental conditions might lead to a certain cure advancement that can impair the material's processability and affect the final part quality. Therefore, it is recommended by prepreg manufacturers that the material is stored at a cold chamber, where the curing reaction rate is drastically reduced. Every time the material is removed from these storage conditions, the irreversible curing reaction tends to advance, and the sum of the exposition time (out-time), must be monitored in order to assure that the effects of the prepreg aging are not likely to affect the quality of the final part. In this context, the present work aims to: (1) characterize the out-time effects on the prepreg properties; (2) explore innovative characterization techniques to both monitor and estimate the prepreg out-time; (3) associate the effect of the out-time with the final composite properties. To do so, prepreg materials were aged for pre-established times (between 0 and 60 days) and their properties measured by a group of analyses, including thermal and rheological techniques. Also, laminates were manufactured from aged prepregs using an autoclave curing process and their properties were measured, focusing on both thermal and mechanical behavior. The results point out to the possibility of using dynamic mechanical analyses (DMA) as a single technique for fully characterizing the prepreg and final composite, regarding prepreg out-time effects. Also, dielectric analysis (DEA) is presented as an alternative technique for both estimating the prepreg out-time and monitoring the curing process specificities of composites manufactured from aged raw materials. Finally, the characterization of the final composite indicates the possibility of extending the out-time limits of the prepreg, allowing the use of materials formerly considered as out of specification. The combination of all the findings of the present work might contribute to the reducing of waste on prepreg processing, which is one of the major challenges in advanced composite manufacturing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Demanda por compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono (CFRP) ao longo dos anos (*estimativa).	27
Figura 2 - Tecnologias de processamentos que demandam matérias-primas na forma de resina líquida e reforço e na forma de pré-impregnados.	27
Figura 3 - Configuração dos reforços em <i>tape</i> (unidirecional) e tecido (bidirecional).	28
Figura 4 - Representação esquemática da cura em polímeros termorrígidos: (a) estágio A, (b) estágio B, (c) gelificação e (d) estágio C.	29
Figura 5 - Ciclo de cura em autoclave para materiais pré-impregnados com sistemas de resina de cura à temperatura de 177°C.	31
Figura 6 - Definição dos tempos de armazenamento e <i>out-time</i> de acordo com as etapas do processamento de pré-impregnados.	33
Figura 7 – Condutividade (σ) em função do tempo de exposição (<i>out-time</i>) do pré-impregnado medida a 30°C.	37
Figura 8 – Rolo de pré-impregnado posicionado para corte de amostras em máquina de corte automático no LEL.	40
Figura 9 – Esquema para identificação dos kits de amostras para a etapa de caracterização da matéria-prima.	41
Figura 10 - Esquema para identificação dos kits de amostras para a etapa de confecção dos laminados.	41
Figura 11 – Disposição dos kits de amostras para envelhecimento em sala limpa.	42
Figura 12 – Metodologia utilizada no preparo e condicionamento de amostras para caracterização da matéria-prima e confecção dos laminados.	42
Figura 13 – Fluxograma da metodologia utilizada no desenvolvimento experimental da tese.	43
Figura 14 - Exemplo de curva típica obtida e dos eventos térmicos que podem ser identificados via análise DSC.	45

Figura 15 – Seleção da temperatura de isoterma para realização de ensaio de verificação de ordem de reação de acordo com ASTM E2041.....	50
Figura 16 – Classificação da ordem de reação com base em análise DSC isotérmica de acordo com a norma ASTM E2041.....	50
Figura 17 – Ciclo térmico de aquecimento para cura do pré-impregnado conforme sugestão do fornecedor.....	51
Figura 18 – Geometrias utilizadas para análises reológicas com aplicação de tensão torcional: (a) placas paralelas e (b) placa-cone.....	52
Figura 19 – Comportamento da tensão (τ) e deformação (γ) cisalhante para materiais em testes oscilatórios.....	52
Figura 20 – Representação vetorial do módulo de cisalhamento complexo para ensaios de torção em reômetro.....	53
Figura 21 – Metodologia utilizada no ensaio de <i>tack</i> em reômetro de placas paralelas.....	55
Figura 22 – Resultado da etapa de <i>pull off</i> da análise de aderência utilizado para determinação da força máxima e energia de adesão.....	56
Figura 23 – Montagem utilizada para medida da concentração de voláteis: amostras de pré-impregnados depositadas sobre proteções de folha de alumínio dispostas em suportes com grades metálicas.....	57
Figura 24 – Montagem para realização da análise dinâmico-mecânica com aplicação de tensão de flexão e utilização do suporte <i>dual cantilever</i>	58
Figura 25 – Dispositivo para suporte de amostras para análise DMA em <i>dual cantilever</i> e esforços sofridos por diferentes regiões da amostra durante o ensaio.....	59
Figura 26 – Proteção de alumínio utilizada em amostra de pré-impregnado sujeita à análise DMA da reação de cura.....	60
Figura 27 – Curva exemplo da variação de impedância em função do grau de cura para uma resina termorrígida.....	61
Figura 28 – Representação esquemática da montagem utilizada para medida DEA	61
Figura 29 – Montagem do sensor de placas paralelas utilizado para as medições DEA.....	62

Figura 30 – Metodologia utilizada para realização das medidas DEA de envelhecimento e cura.	63
Figura 31 – Primeira etapa de laminação dos compósitos: molde metálico, desmoldante, <i>teflon</i> poroso e laminado (16 camadas).	64
Figura 32 – Segunda etapa da laminação dos compósitos: inserção de outra camada de <i>teflon</i> poroso e uma camada de filme desmoldante azul sobre os laminados.....	64
Figura 33 – Terceira etapa da laminação: cobertura do molde com a manta, colagem da bolsa de vácuo e inserção dos bicos de vácuo e termopares.	65
Figura 34 – Ciclo de cura utilizado em autoclave para fabricação dos laminados.....	66
Figura 35 – Inserção do molde na autoclave após a compactação prévia dos laminados por aplicação de vácuo.....	66
Figura 36 – Laminados após a cura em autoclave.....	67
Figura 37 – Montagem para caracterização dos laminados via ultrassom.	68
Figura 38 – Mapa de corte de corpos de prova a partir dos laminados (180x200mm).	69
Figura 39 – Dispositivo de ensaio utilizado na determinação da resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito fabricado a partir de <i>prepregs</i> com diferentes tempos de envelhecimento.....	71
Figura 40 – Fluxo de calor em função da temperatura obtido via DSC dinâmica das amostras com diferentes tempos de exposição (envelhecimento).	74
Figura 41 – Temperatura de início da reação (<i>T_{onset}</i>) para DSC dinâmico em função do tempo de exposição (envelhecimento).	76
Figura 42 – Temperaturas de pico (<i>T_{pico}</i>) obtidas a partir do DSC dinâmico em função do tempo de exposição (envelhecimento).	77
Figura 43 – Temperatura de transição vítrea subambiente (<i>T_g – sub</i>) do pré-impregnado em função do tempo de exposição (envelhecimento).....	78
Figura 44 – Entalpia (ΔH_{total}) da reação de cura do pré-impregnado calculada a partir das análises de DSC dinâmicas em função do tempo de exposição (envelhecimento).	79

Figura 45 – Grau de pré cura ($\alpha_{pré}$) do pré-impregnado em função do tempo de exposição (envelhecimento) calculado a partir da análise DSC dinâmica.	80
Figura 46 – Análise DSC isotérmica para classificação da reação de cura do pré-impregnado em ordem n ou autocatalítica.	81
Figura 47 – Validação do modelo cinético utilizado (ASTM E2041) por meio da comparação do grau de conversão experimental e estimado pelo modelo em ciclo de cura isotérmica (185°C).	82
Figura 48 – Energia de ativação (E_a) em função do tempo de exposição (envelhecimento) do pré-impregnado.....	83
Figura 49 – Ordem de reação (n) e em função do tempo de exposição (envelhecimento) do pré-impregnado.	84
Figura 50 – Fator pré exponencial ($\ln(A)$) em função do tempo de exposição (envelhecimento) do pré-impregnado.....	85
Figura 51 – Previsão do grau de cura final (α_{final}) em função do tempo de exposição (envelhecimento) para ciclos de cura isotérmica (177°C por 120min).....	86
Figura 52 – Fluxo de calor em função do tempo e da temperatura obtido via DSC em ciclo de cura com patamar em função do tempo de exposição (envelhecimento).	87
Figura 53 – Tempo de início da reação (t_{onset}) em função do tempo de exposição (envelhecimento) para análise de DSC com ciclo de cura sugerido pelo fornecedor.	88
Figura 54 – Tempo de pico da reação (t_{pico}) em função do tempo de exposição (envelhecimento) para análise DSC com ciclo de cura sugerido pelo fornecedor.	88
Figura 55 – Entalpia total (ΔH_{total}) da reação de cura do pré-impregnado calculada a partir das análises DSC em ciclo de cura sugerido pelo fornecedor em função do tempo de exposição (envelhecimento).	90
Figura 56 – Grau de pré cura ($\alpha_{pré}$) do pré-impregnado em função do tempo de exposição (envelhecimento) calculado a partir da análise DSC em ciclo de cura sugerido pelo fornecedor.	90
Figura 57 – Força de aderência (F_{ad}) em função do gap em função do tempo de exposição (envelhecimento).	92

Figura 58 – Força máxima de aderência ($F_{ad} - máx$) em função do tempo de exposição (envelhecimento) para o pré-impregnado.....	93
Figura 59 – Energia de aderência (E_{ad}) em função do tempo de exposição (envelhecimento) para o pré-impregnado.....	94
Figura 60 – Concentração de voláteis média em função do tempo de exposição (envelhecimento) para o pré-impregnado.....	96
Figura 61 – Módulo de armazenamento (E') obtido via análise DMA da cura do pré-impregnado para amostras com diferentes tempos de exposição (envelhecimento).	97
Figura 62 – Início ($tonset$) e fim ($tendset$) da cura do pré-impregnado determinados a partir da curva do módulo de armazenamento (análise DMA) em função do tempo de exposição (envelhecimento).	98
Figura 63 – Módulo de elasticidade inicial e final (curado) para o pré-impregnado obtido via análise DMA em função do tempo de exposição (envelhecimento).	99
Figura 64 - Módulo perda (E'') obtido via análise DMA da cura do pré-impregnado para amostras com diferentes tempos de exposição (envelhecimento).	100
Figura 65 – Tempo para o pico de E'' (vitificação) obtido via análise DMA da cura do pré-impregnado em função do tempo de exposição (envelhecimento).....	101
Figura 66 – Tangente de delta ($\tan\delta$) obtido via análise DMA da cura do pré-impregnado para amostras com diferentes tempos de exposição (envelhecimento).	102
Figura 67 – Viscosidade iônica ($\log(\rho)$) em função do tempo de exposição (envelhecimento) do <i>pregreg</i>	103
Figura 68 – Viscosidade iônica em função do envelhecimento do <i>pregreg</i> medida em 20°C com variação de umidade relativa do ambiente de medição.	105
Figura 69 – Viscosidade iônica em função do tempo de envelhecimento e da temperatura na qual a medição DEA foi realizada.	106
Figura 70 – Análise DEA da cura da matéria-prima pré-impregnada com diferentes tempos de exposição (envelhecimento).	107

Figura 71 – Região de rampa de aquecimento e início do patamar ampliada, extraída da Figura 70.	108
Figura 72 – Região final do patamar isotérmico (177°C), extraída da Figura 70.	109
Figura 73 – Imagem <i>C-scan</i> da placa fabricada a partir de matéria-prima (<i>prepreg</i>) com 0 dias de exposição.	110
Figura 74 – Imagem <i>C-scan</i> da placa fabricada a partir de matéria-prima (<i>prepreg</i>) com 5 dias de exposição.	110
Figura 75 – Imagem <i>C-scan</i> da placa fabricada a partir de matéria-prima (<i>prepreg</i>) com 15 dias de exposição.	111
Figura 76 – Imagem <i>C-scan</i> da placa fabricada a partir de matéria-prima (<i>prepreg</i>) com 30 dias de exposição.	111
Figura 77 – Imagem <i>C-scan</i> da placa fabricada a partir de matéria-prima (<i>prepreg</i>) com 60 dias de exposição.	112
Figura 78 – Coeficiente de atenuação do laminado em função do tempo de exposição da matéria-prima utilizada na sua fabricação.	113
Figura 79 – Volume de matriz (resina) estimado via Arquimedes para os laminados fabricados com matéria-prima com diferentes tempos de exposição.	114
Figura 80 – Volume de fibra (reforço) estimado via Arquimedes para os laminados fabricados com matéria-prima com diferentes tempos de exposição.	114
Figura 81 – Volume de vazios estimado via Arquimedes para os laminados fabricados com matéria-prima com diferentes tempos de exposição.	115
Figura 82 – Módulo de elasticidade em função da temperatura para os laminados fabricados a partir de matérias-primas com diferentes tempos de exposição.	116
Figura 83 – Tangente de delta em função da temperatura para os laminados fabricados a partir de matérias-primas com diferentes tempos de exposição.	117
Figura 84 – Resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito (τ) em função do tempo de exposição da matéria-prima a partir da qual foi fabricado.	119

Figura 85 – Falha por cisalhamento interlaminar sofrida pelas amostras de compósito manufaturadas a partir de <i>prepregs</i> com 0 e 60 dias de exposição (envelhecimento).	120
Figura 86 – Região selecionada para descrição visual dos itens identificáveis na análise microscópica da amostra.	121
Figura 87 – Micrografias obtidas para as amostras de compósitos fabricadas a partir de <i>prepregs</i> com 0 e 30 dias de exposição.	122
Figura 88 – Montagem utilizada para medida da concentração de voláteis: amostras de pré-impregnados depositadas sobre proteções plásticas e fixadas em molde de silicone com percevejos.	144
Figura 89 – Montagem para ensaio de concentração de voláteis baseada em um varal metálico e cliques de papel.	145
Figura 90 – Montagem com suporte metálico para ensaio de caracterização de voláteis.	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição dos tipos de matrizes em função de sua utilização no mercado de compósitos.	26
Tabela 2 - Propriedades do pré-impregnado utilizado no presente trabalho.	39
Tabela 3 – Fatores e níveis utilizados na randomização da ordem de realização dos experimentos da etapa de caracterização da matéria-prima.	44
Tabela 4 – Sistema de classificação para níveis de <i>tack</i> de acordo com a NCAMP.	54
Tabela 5 – Parâmetros utilizados no ensaio de <i>tack</i> em reômetro de placas paralelas.	55
Tabela 6 – Sequência de lixamento e polimento de amostras durante preparação para microscopia óptica.	72
Tabela 7 – Massa inicial, final e conteúdo de voláteis (%) do pré-impregnado em função do tempo de exposição (envelhecimento).	95
Tabela 8 – Temperaturas de transição vítrea determinadas, com base na ASTM D7028, para o aditivo termoplástico e matriz epóxi do <i>prepreg</i> em função do tempo de exposição (envelhecimento).	118
Tabela 9 – Detalhamento da identificação dos kits de amostras utilizados para a caracterização da matéria-prima e confecção dos laminados.	139
Tabela 10 – Detalhamento da identificação dos kits de amostras utilizados para a caracterização da matéria-prima e confecção dos laminados (continuação).	140
Tabela 11 – Ordem aleatorizada de realização das análises para caracterização da matéria-prima pré impregnada.	141
Tabela 12 – Ordem aleatorizada de realização das análises para caracterização da matéria-prima pré impregnada (continuação 1).	142
Tabela 13 – Ordem aleatorizada de realização das análises para caracterização da matéria-prima pré impregnada (continuação 2).	143
Tabela 14 – Massa inicial, final e conteúdo de voláteis (%) do pré-impregnado com 5 dias de envelhecimento obtido para as diferentes montagens de ensaio.	146

Tabela 15 - Massa inicial, final e conteúdo de voláteis (%) do pré-impregnado com 5 dias de envelhecimento obtido para os diferentes tempos de duração do ensaio.	147
Tabela 16 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de fluxo de calor para as trélicas sujeitas à análise DSC dinâmica.	148
Tabela 17 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de fluxo de calor para as trélicas sujeitas à análise DSC em ciclo de cura com patamar.	148
Tabela 18 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de força de aderência para as trélicas sujeitas à análise de <i>tack</i> em reômetro.	149
Tabela 19 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de módulo de elasticidade para as trélicas sujeitas à análise DMA da cura.	149
Tabela 20 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de módulo de perda para as trélicas sujeitas à análise DMA da cura.	150
Tabela 21 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de tangente de delta para as trélicas sujeitas à análise DMA da cura.	150
Tabela 22 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de módulo de perda para as trélicas sujeitas à análise DMA do compósito.	150
Tabela 23 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de tangente de delta para as trélicas sujeitas à análise DMA do compósito.	151

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
1.1. Considerações iniciais	21
1.2. Objetivos.....	22
1.3. Estrutura do texto.....	23
2. REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1. Matérias-primas pré-impregnadas para compósitos avançados	25
2.2. Processamento de materiais compósitos a partir de pré-impregnados	28
2.3. Envelhecimento da matéria-prima pré-impregnada	32
2.4. Análise dielétrica de compósitos termorrígidos	35
3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.1. Material.....	39
3.2. Preparação de amostras	39
3.3. Metodologia experimental.....	42
3.3.1. Caracterização da matéria-prima	43
3.3.1.1. Planejamento para realização das análises	43
3.3.1.2. Calorimetria exploratória diferencial.....	44
3.3.1.3. Análise de aderência utilizando reômetro de placas paralelas	51
3.3.1.4. Concentração de voláteis	56
3.3.1.5. Análise dinâmico-mecânica.....	57
3.3.1.6. Análise dielétrica	60
3.3.2. Fabricação dos laminados.....	63
3.3.3. Caracterização dos laminados	67
3.3.3.1. Análise por ultrassom e corte de corpos de prova	67

3.3.3.2. Análise por Arquimedes	69
3.3.3.3. Análise dinâmico-mecânica.....	70
3.3.3.4. Ensaio de cisalhamento interlaminar	70
3.3.3.5. Análise por microscopia óptica	71
3.3.4. Considerações gerais sobre a apresentação dos resultados	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1. Caracterização da matéria-prima	74
4.1.1. Calorimetria exploratória diferencial	74
4.1.1.1. Análise DSC dinâmica	74
4.1.1.2. Temperatura de transição vítrea do pré-impregnado	77
4.1.1.3. Entalpia de cura dinâmica	78
4.1.1.4. Estudo cinético	80
4.1.1.5. Análise DSC em ciclo de cura com patamar	86
4.1.1.6. Entalpia de cura com patamar	89
4.1.2. Análise de aderência utilizando reômetro de placas paralelas	91
4.1.3. Concentração de voláteis	94
4.1.4. Análise dinâmico-mecânica.....	96
4.1.5. Análise dielétrica	102
4.2. Caracterização dos laminados	109
4.2.1. Análise por ultrassom	109
4.2.2. Análise por Arquimedes	113
4.2.3. Análise dinâmico-mecânica.....	115
4.2.4. Ensaio de cisalhamento interlaminar	119
4.2.5. Análise por microscopia óptica	120

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
5.1. Conclusões.....	123
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	125
6. REFERÊNCIAS	126
7. APÊNDICES	139
7.1. Detalhamento dos kits de amostras	139
7.2. Planejamento experimental da etapa de caracterização de amostras.....	140
7.3. Seleção da metodologia a ser utilizada na análise de concentração de voláteis	143
7.4. Desvios padrão máximos obtidos entre as curvas das réplicas de alguns ensaios	147
7.4.1. Calorimetria exploratória diferencial	148
7.4.2. Análise de aderência utilizando reômetro de placas paralelas	149
7.4.3. Análise dinâmico-mecânica da cura do pré-impregnado	149
7.4.4. Análise dinâmico-mecânica do compósito	150
7.5. Compilação de artigos	152
7.5.1. Artigos relacionados ao tema da tese	152
7.5.2. Artigos publicados em temas adjacentes	152

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

Matérias-primas pré-impregnadas (ou *prepregs*) a base de fibra de carbono e resina epóxi são conhecidas pela crescente aplicação na manufatura de estruturas com baixo peso e elevado desempenho mecânico [1]. Dentre as principais indústrias que utilizam este tipo de matéria-prima, destacam-se os segmentos aeronáutico e automotivo, sendo que o primeiro tem grande representatividade no uso deste tipo de material, em função do elevado volume de matéria-prima consumido na fabricação de seus componentes.

Assim como para outros tipos de materiais, as propriedades finais dos componentes fabricados a partir de matérias-primas pré-impregnadas são totalmente dependentes da combinação entre as características destas matérias-primas e dos parâmetros de processamento utilizados. Além disso, *prepregs* de fibra de carbono e resina epóxi são matérias-primas de alto custo associado tanto à sua aquisição quanto ao seu processamento. Por estas razões, o controle das propriedades da matéria-prima aliado ao monitoramento do processo produtivo se faz extremamente importante, para a redução de desperdícios e garantia da qualidade e desempenho do produto.

Uma das principais fontes de variação de propriedades de matérias-primas pré-impregnadas a base de resinas termorrígidas, como a epóxi, é o envelhecimento. Este fenômeno é caracterizado pela progressão da reação de cura em função da exposição do material a condições de temperatura e umidade diferentes daquelas indicadas pelo fornecedor, que sugere o armazenamento deste material em pacotes selados e temperatura inferior a -10°C . Esta exposição é inerente ao processo produtivo e, em sua maior parte, ocorre na etapa de laminação da matéria-prima na qual o material fica exposto ao ambiente da sala limpa para processamento de compósitos, com temperatura de 24°C , umidade relativa de 50% e controle de partículas. O envelhecimento resulta em diversas mudanças nas propriedades dos *prepregs*, tais como perda de reatividade, aumento da viscosidade, absorção de umidade, entre outras variações que podem afetar significativamente as condições de processamento, impactando na qualidade e desempenho mecânico do componente manufaturado em compósito [2].

As principais metodologias utilizadas para monitorar o envelhecimento da matéria-prima são baseadas em técnicas tradicionais de caracterização de materiais, tais como a calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia de infravermelho, reologia e análise

dinâmico-mecânica [3,2]. Entretanto, ainda não há um consenso, em termos práticos, quanto a relevância do conjunto de propriedades obtidos por estas técnicas na determinação do melhor ajuste de parâmetros de processo e garantia de qualidade da peça a ser manufaturada.

Diante deste cenário, o presente trabalho propõe avaliar os efeitos da variação de propriedades de uma matéria-prima pré-impregnada envelhecida em sua processabilidade e nas propriedades finais de laminados compósitos. Além das técnicas tradicionais já utilizadas como metodologia de monitoramento do envelhecimento de *prepregs*, tais como a calorimetria exploratória diferencial e a reologia, será explorada a aplicação da análise dielétrica na medida da progressão da reação de cura pelo envelhecimento. Alguns trabalhos são encontrados na literatura utilizando a medida de propriedades elétricas como metodologia de monitoramento do processamento do material envelhecido [4,5]. Entretanto, até a presente data, foi encontrada em apenas um trabalho a utilização deste tipo de análise para monitorar as propriedades da matéria-prima envelhecida para um tipo de *prepreg* específico [6]. A este indicativo da necessidade de exploração da análise dielétrica como metodologia de monitoramento do envelhecimento de matérias-primas pré-impregnadas, soma-se a crescente demanda por processos de manufatura inteligentes e adaptáveis às características da matéria-prima [7].

Portanto, a partir dos dados obtidos via caracterização do envelhecimento da matéria-prima por meio das metodologias tradicionais e através da análise dielétrica, será visado o estabelecimento de uma relação entre as propriedades do material envelhecido e as propriedades finais do componente manufaturado. Com isso, espera-se contribuir para a redução do desperdício por meio do ajuste de parâmetros de processamento que permitam o melhor aproveitamento da matéria-prima não curada (*prepreg* envelhecido) e, mediante o entendimento da contribuição do envelhecimento nas propriedades finais do compósito, a garantia de desempenho deste em aplicações com alto nível de exigência mecânica.

1.2. Objetivos

A presente tese de doutorado teve como objetivo principal investigar a variação de propriedades térmicas, elétricas e características de processabilidade da matéria-prima pré-impregnada, em função de seu envelhecimento, bem como, a contribuição deste fenômeno no ciclo de cura e propriedades finais de laminados em compósito. Para atingir este objetivo, foi dado foco à utilização da análise dielétrica como meio de estimar a progressão da reação de cura, relacionando as consequências desta progressão com as propriedades e desempenho do compósito final. Sendo assim, tem-se ainda os objetivos específicos a seguir:

- Explorar as técnicas de caracterização convencionalmente utilizadas para caracterização do envelhecimento de matérias-primas pré-impregnadas, quanto a sua sensibilidade à variação de propriedades e relevância do conjunto de dados obtidos;
- Explorar a utilização da medida de propriedades dielétricas como metodologia de monitoramento do envelhecimento de pré-impregnados e do processamento desta matéria-prima envelhecida, propondo um modelo que permita estimar o tempo de exposição (envelhecimento) do pré-impregnado a partir da medida de propriedades dielétricas;
- Avaliar a influência da utilização de matérias-primas pré-impregnadas envelhecidas nas propriedades do componente final, confeccionado em material compósito, com foco principal na formação de porosidade.

1.3. Estrutura do texto

O presente texto, elaborado como parte do processo avaliativo para a obtenção do título de Doutora em Ciências em Engenharia de Materiais, pelo programa de pós-graduação em Materiais para Engenharia da UNIFEI é composto por 7 capítulos, conforme descrição a seguir.

Capítulo 1 – Introdução

Este capítulo apresenta de forma sucinta considerações iniciais acerca do estudo a ser desenvolvido na tese de doutorado, contextualizando o leitor no tema abordado. São apresentados também os objetivos e a motivação para o desenvolvimento da tese.

Capítulo 2 – Revisão da literatura

Neste capítulo é apresentado o embasamento teórico para compreensão do trabalho desenvolvido. São abordados os temas: matérias-primas pré-impregnadas para compósitos avançados, processamento de materiais compósitos a partir de pré-impregnados, envelhecimento da matéria-prima pré-impregnada e análise dielétrica de compósitos termorrígidos.

Capítulo 3 – Desenvolvimento experimental

O capítulo sobre o desenvolvimento experimental, contempla a descrição da metodologia utilizada para condicionamento e caracterização da matéria-prima pré-impregnada e de seu ciclo de cura, bem como a preparação dos corpos de prova (confecção dos laminados) e caracterização do compósito final.

Capítulo 4 – Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante as etapas de caracterização da matéria-prima, ciclo de cura e do compósito final, a fim de responder aos objetivos previstos para o presente trabalho.

Capítulo 5 – Conclusões

No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões obtidas após a caracterização do pré-impregnado, de seu ciclo de cura e dos laminados, bem como sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

Capítulo 6 – Referências

No capítulo 6 são apresentadas as principais referências utilizadas para a contextualização, desenvolvimento e análise de resultados desta tese.

Capítulo 7 – Apêndices

Neste capítulo, são apresentados alguns detalhes de etapas da metodologia, bem como as informações para acesso aos artigos publicados pela autora durante o período de desenvolvimento deste trabalho de tese.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Matérias-primas pré-impregnadas para compósitos avançados

Compósitos são sistemas formados por duas ou mais fases, em escala macroscópica, cuja performance mecânica e propriedades são projetadas para serem superiores àquelas de seus constituintes isolados [8]. Tais materiais usualmente estão associados a aplicações avançadas, tendo sua crescente demanda global estimulada pelas indústrias aeronáutica, automobilística, militar e naval.

As fases que compõem um material compósito são denominadas matriz e reforço. Em geral, o reforço é responsável por resistir às solicitações mecânicas enquanto a matriz tem como principais funções definir e manter a forma final do componente e transferir os esforços mecânicos para o reforço. Os reforços podem ser fibras, particulados ou fios e as matrizes podem ser compostas por materiais cerâmicos, metálicos ou poliméricos, sendo estes últimos a classe de material mais consagrada para utilização como matrizes para compósitos em diversas aplicações industriais [9].

Os compósitos de matriz polimérica podem ser divididos de forma generalista em termoplásticos e termorrígidos, de acordo com o comportamento da matriz mediante o aquecimento. Os materiais termoplásticos são aqueles que, com o aumento da temperatura, passam pelo processo de fusão, amolecem e fluem, podendo ser solidificados novamente através de seu resfriamento. Os termorrígidos, por sua vez, são materiais que passam por transformações químicas irreversíveis que os tornam insolúveis e infusíveis e, para determinadas aplicações específicas, podem oferecer propriedades e desempenho superiores aos termoplásticos. Dentre as principais características atrativas para a utilização de polímeros termorrígidos como matriz em compósitos, destacam-se: boas propriedades mecânicas, resistência a altas temperaturas, baixa absorção de umidade e liberdade de escolha quanto à formulação, fornecedores e técnicas de processamento [10].

A Tabela 1 apresenta as cotas de mercado para polímeros utilizados como matrizes para compósitos. É possível notar que a quota associada a termorrígidos é de 75%, tendo como principais matérias-primas resinas a base de poliésteres insaturados e epóxis. O volume de utilização das resinas epóxis é baixo quando comparado às resinas à base de poliésteres insaturados, porém, sua relevância está associada à aplicação em componentes voltados para a indústria aeronáutica, sendo este um setor de alto impacto no consumo de materiais compósitos, especialmente em termos de volume de negócios [11].

Tabela 1 – Distribuição dos tipos de matrizes em função de sua utilização no mercado de compósitos.

Termorrígidas	Termoplásticas	Quota de mercado (%)
Resinas à base de poliésteres insaturados	-	65
Resinas epóxis	-	8
Resinas fenólicas	-	1
Outros	-	< 1
-	Polipropileno	24
-	Outros	1

Fonte: Adaptado de [11].

Com relação aos tipos de matérias-primas para reforços em materiais compósitos, ainda que o consumo de fibras de vidro concentre cerca de 95% do consumo geral [11], as fibras de carbono ocupam um lugar de destaque na manufatura de compósitos avançados em função de suas propriedades. Os principais atrativos para a utilização deste tipo de reforço são: alta performance mecânica, bom comportamento em fadiga, elevada condutividade térmica e baixos coeficientes de atrito e de expansão térmica. Tais propriedades são responsáveis pela crescente demanda de fibras de carbono para utilização como reforço em compósitos, conforme apresenta o gráfico da Figura 1.

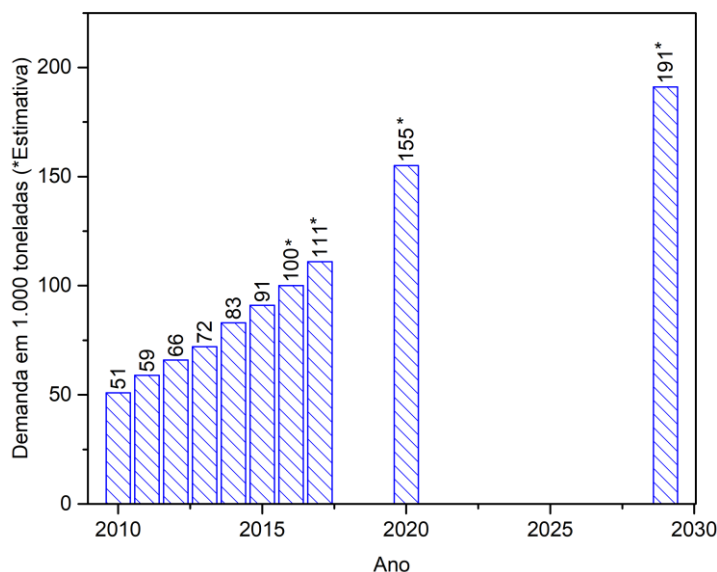


Figura 1 - Demanda por compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono (CFRP) ao longo dos anos (*estimativa).

Fonte: Adaptado de [10].

Dependendo do tipo de processamento a ser utilizado, as matérias-primas para compósitos termorrígidos podem ser fornecidas separadamente ou na forma de fibras pré-impregnadas pela matriz, formando os chamados pré-impregnados ou *prepregs*. Os tipos de processamento associados a estas duas principais configurações de matérias-primas, considerando a utilização de fibras longas, estão apresentados na Figura 2.

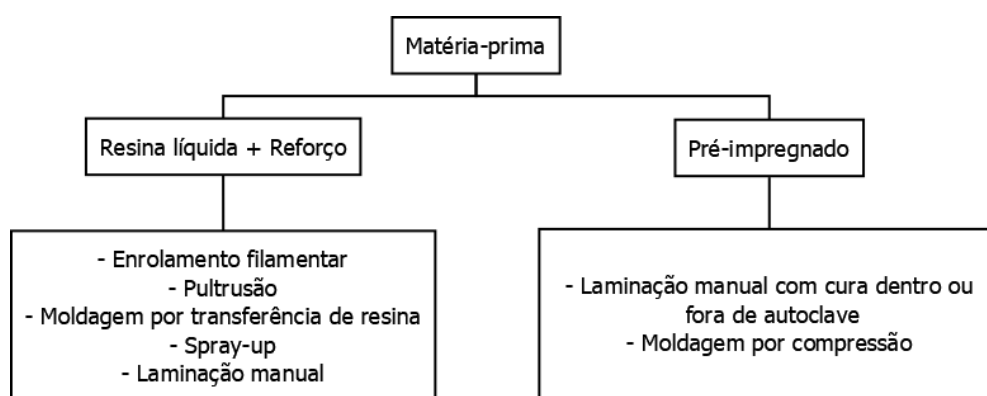


Figura 2 - Tecnologias de processamentos que demandam matérias-primas na forma de resina líquida e reforço e na forma de pré-impregnados.

Fonte: Adaptado de [12].

A obtenção de pré-impregnados pode ser feita através da utilização de matrizes termorrígidas ou termoplásticas combinadas a fibras de reforço tecidas ou unidirecionais, sendo este tipo de material considerado um produto intermediário, pronto para moldagem, contendo

a fibra e matriz em uma fração em peso pré-determinada [13]. As principais vantagens associadas a utilização deste tipo de material contemplam a integridade física do material durante o manuseio, maior controle de viscosidade e garantia da qualidade do desempenho do conjunto matriz polimérica/fibra de reforço.

Cerca de 43% das indústrias que utilizam materiais compósitos na manufatura de componentes estruturais optam por matérias-primas pré-impregnadas [10]. Na fabricação deste tipo de matéria-prima, tecidos ou fibras são embebidos ou recobertos por uma mistura de resina parcialmente curada. As fibras em um material pré-impregnado podem estar dispostas na forma unidirecional (*tape*) ou bidirecional (tecido), conforme apresentado na Figura 3 e são impregnadas pela resina termorrígida no estágio B da cura, onde cerca de 30% de ligações cruzadas estão presentes. Esta configuração possibilita a utilização do processo de laminação manual (“*hand lay-up*”) com cura em autoclave, sendo este o processo com maior maturidade e histórico nas indústrias que utilizam compósitos avançados, tais como a indústria aeronáutica [14].

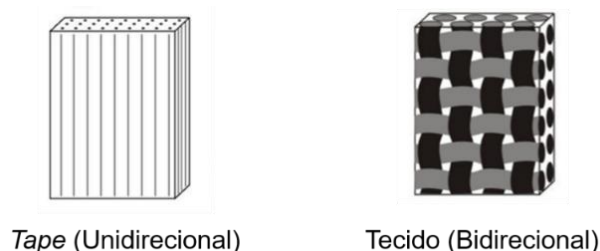


Figura 3 - Configuração dos reforços em *tape* (unidirecional) e tecido (bidirecional).

Fonte: Adaptado de [15].

2.2. Processamento de materiais compósitos a partir de pré-impregnados

No processamento via laminação manual, as lâminas de material compósito são cortadas manualmente ou em máquinas de corte, com orientação e dimensões pré-definidas no projeto estrutural do componente. Após o corte, é feita a operação de laminação, onde estas lâminas são dispostas sobre o molde com uma sequência (*lay-up*) pré-determinada. O molde deve ser previamente limpo e superficialmente tratado com um desmoldante para facilitar a remoção do laminado após o processo de cura. Terminada a sequência de laminação, uma bolsa de vácuo é montada sobre o laminado com o objetivo de ajudar a imobilizar o laminado, auxiliar na compactação, evitar a contaminação e eliminar voláteis provenientes da matéria-prima, reduzindo a possibilidade da formação de vazios.

A consolidação do laminado é feita a partir do processo de cura da matriz, que, para este tipo de processamento, ocorre dentro de uma autoclave com um controle rigoroso de temperatura, pressão e vácuo. Normalmente as pressões apropriadas para estruturas avançadas variam de 0,2 a 0,8 MPa e a temperatura de cura depende do tipo de resina utilizada. A aplicação de vácuo pode ser mantida até o final da cura, porém, por questões econômicas, também pode ser desligado após o início do processo de cura da resina.

O tempo de cura em autoclave depende do número de peças a serem curadas, do tamanho dos ferramentais e de sua inércia térmica, mas, em geral, se completam entre 4 e 8 horas. Após a consolidação, as peças são desmoldadas e usinadas em sua dimensão final. Este processo pode, ainda, contemplar etapas de inspeção não-destrutiva, especialmente quando se trata de peças de alta responsabilidade estrutural, com o objetivo de verificar a qualidade e a integridade da peça após seu processamento e cura.

As propriedades finais de compósitos termorrígidos estão intimamente ligadas com a qualidade das etapas de consolidação e cura, e, portanto, o entendimento aprofundado deste processo é de extrema relevância na manufatura de compósitos. Conforme mencionado anteriormente, a cura de termorrígidos consiste na mudança das propriedades físicas e químicas destes materiais, por meio de reações de polimerização e reticulação que acontecem a partir da aplicação de um catalisador, endurecedor ou energia na forma de luz e calor [16], e ocorrem em três estágios, representados esquematicamente na Figura 4.

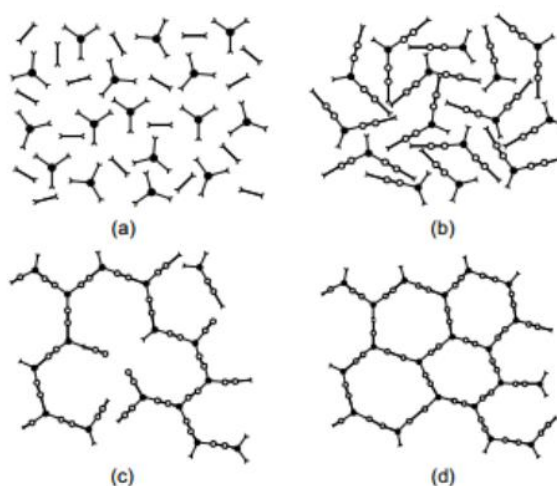


Figura 4 - Representação esquemática da cura em polímeros termorrígidos: (a) estágio A, (b) estágio B, (c) gelificação e (d) estágio C.

Fonte: [17].

No primeiro estágio (estágio A), também chamado de indução ou pré-gelificação, ocorre a difusão dos reagentes até os sítios de reação, nos quais os monômeros irão se ligar uns aos outros, formando uma longa cadeia polimérica [17]. Este estágio é caracterizado por baixa massa molar, nenhuma formação de rede e valores de viscosidade mínimos [16] e, para pré-impregnados ocorre principalmente durante seu processo de fabricação.

No estágio B, no qual os pré-impregnados são fornecidos para a fabricação de compósitos, a cura é iniciada a partir de uma fonte de energia, geralmente calor. É nesse estágio que ocorre predominantemente a formação de polímeros a partir das moléculas de monômeros presentes no estágio A, e tem-se o início da formação de ligações cruzadas entre estas moléculas poliméricas, o que promove o aumento da massa molar e da viscosidade do sistema [17]. A formação de ligações cruzadas em pré-impregnados usualmente não ultrapassa 30%, estágio em que o material apresenta as propriedades de viscosidade e maleabilidade adequadas ao processamento via laminação manual. Sendo assim, para garantir que o material não perca estas propriedades em função da continuidade do processo de cura, o mesmo deve ser armazenado e mantido em baixas temperaturas (em torno de -18°C) e descongelado antes do início da laminação.

Após a laminação e mediante o aquecimento dos materiais dentro da autoclave, o processo de cura progride e tem-se o início do estágio intermediário denominado gelificação, no qual a formação de ligações cruzadas é predominante num fenômeno chamado de reticulação ou *crosslinking*, o que limita ainda mais o movimento das cadeias poliméricas e promove um rápido aumento da viscosidade do sistema. A gelificação é seguida pelo estágio C, no qual ocorre o completo endurecimento da resina, que passa a se comportar como um sólido, permitindo a difusão em taxas mínimas dos sítios de reação remanescentes, seguida da vitrificação e da cura completa com um alto grau de reticulação das cadeias poliméricas. O termorrígido atinge, então, suas propriedades mecânicas e térmicas finais, a partir da formação de um material vítreo com características de um sólido predominantemente elástico [18].

Conforme mencionado anteriormente, nos últimos anos, a utilização de materiais compósitos como alternativa para componentes estruturais tem crescido sensivelmente em função de suas propriedades. Entretanto, tal crescimento é limitado tanto pelo alto custo do processamento quanto, principalmente, da matéria-prima utilizada [19]. Processos de manufatura de alto custo são utilizados, principalmente com o intuito de obter elevadas propriedades mecânicas por meio da maximização do volume de fibras e minimização da

presença de defeitos, objetivos que podem ser alcançados por meio da utilização de parâmetros adequados de temperatura e pressão durante o processamento.

A Figura 5 apresenta graficamente um ciclo de cura típico para materiais pré-impregnados com sistema de resina termorrígida de cura a 177°C, no qual é possível observar duas etapas de aquecimento, seguidas por dois patamares isotérmicos. A utilização de um duplo patamar é associada, entre outros fatores, à necessidade de temperaturas mais baixas para que nos estágios iniciais da cura, a intensa liberação de voláteis ocorra de forma lenta, evitando a formação de vazios. Para resinas com alta reatividade, este primeiro patamar também tem a função de controlar a reação evitando os riscos associados à liberação de grande quantidade de calor. O segundo patamar, por sua vez, tem a finalidade de fornecer maior energia, utilizando-se de uma temperatura mais elevada para promover a continuidade das reações de reticulação em um sistema em processo de vitrificação e com baixa mobilidade. Observa-se ainda que, durante o processamento, são combinadas etapas em que há a aplicação de vácuo e/ou pressão, sendo esta uma forma de consolidar as camadas de pré-impregnado e minimizar a formação de vazios.

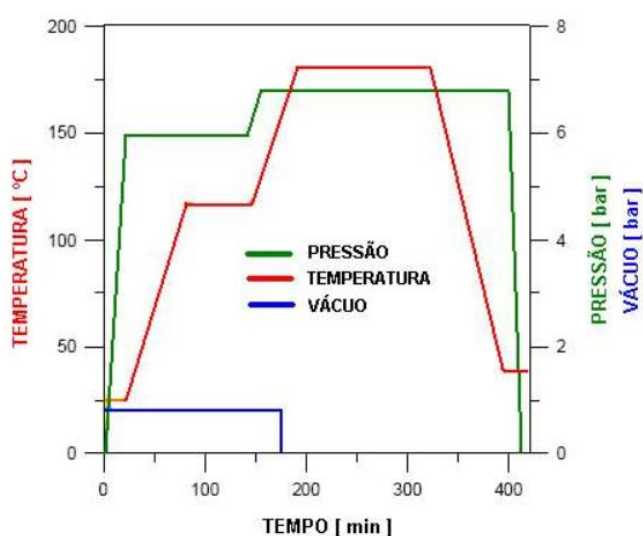


Figura 5 - Ciclo de cura em autoclave para materiais pré-impregnados com sistemas de resina de cura à temperatura de 177°C.

Fonte: [20].

O processamento de materiais compósitos a partir de matérias-primas pré-impregnadas é considerado tecnologia de ponta, devido ao seu impacto nas características dos componentes finais. Neste cenário, a cura da matriz termorrígida é especialmente crítica, por envolver reações químicas em um sistema multifásico que dependem de diversos parâmetros e irão influenciar

diretamente as propriedades do material. Por esta razão, são utilizadas metodologias de controle e monitoramento de cura, cujo principal objetivo é promover as condições necessárias e distinguir os diferentes estágios da formação estrutural, a fim de definir a janela de processamento, identificar o grau de cura que atende aos requisitos mínimos e otimizar o ciclo de cura para uma dada resina [21].

Por esta razão, métodos para o controle da cura de termorrígidos têm sido desenvolvidos com foco no monitoramento *in-situ* e em tempo real, durante o processamento deste tipo de Matéria-prima. Dentre estes métodos, destaca-se a análise dielétrica, que promove uma medida do estágio de cura por meio do acompanhamento das propriedades dielétricas de sistemas termorrígidos. Este tipo de análise se baseia no monitoramento da polarização elétrica e propriedades condutivas de sistemas poliméricos sujeitos a um campo elétrico, que varia com o tempo [22], e será abordado de forma mais detalhada no item 2.4 desta mesma seção.

2.3. Envelhecimento da matéria-prima pré-impregnada

A busca por matérias-primas que garantam uma alta performance do componente final em compósitos engloba tanto parâmetros de processamento bem estabelecidos quanto o cuidado com as condições em que a matéria-prima a ser utilizada se encontra. Matérias-primas com elevada variabilidade de propriedades e prazo de validade curto estão entre as diversas variáveis de processo que devem ser controladas de perto, a fim de garantir a qualidade da manufatura de compósitos de alta performance [23].

Embora a reação de cura de termorrígidos ocorra pela aplicação de temperaturas elevadas durante algumas horas, o *crosslinking* também pode ocorrer à temperatura ambiente, normalmente em taxas mínimas, mas capazes de promover o denominado envelhecimento da matéria-prima. Tal envelhecimento resulta no crescimento gradual dos valores de viscosidade e perda de reatividade, limitando a janela de processamento do material, o que pode prejudicar o desempenho do componente final [2]. Este fenômeno se torna especialmente crítico no processamento de compósitos em função da necessidade do descongelamento do material antes da laminação por um período de 10 a 12 horas [23] e da duração da laminação de peças grandes que pode levar de dias a semanas [5], períodos nos quais o material fica exposto às condições ambientais da sala limpa (usualmente: temperatura de 24°C, 50% de umidade relativa e livre de particulados).

O somatório do tempo de exposição do material ao ambiente é denominado *out-time* e tem seu limite pré-determinado pelo fabricante do pré-impregnado, sendo sugerido que todas

as etapas de processamento sejam planejadas respeitando-se o avanço considerável da viscosidade do material, associado ao processo de gelificação [2]. Além do tempo de exposição ao ambiente, o material pré-impregnado também tem sua utilização limitada ao prazo de validade (*shelf life*), que é definido como o tempo limite de armazenamento do material em câmara fria (entre -12 e -18°C), sem que haja perdas significativas na sua reatividade e que impeça a cura completa do material [2]. Os tempos de exposição e prazo de validade estão apresentados de forma esquemática na Figura 6, que segue a definição proposta pela *Federal Aviation Administration (FAA)*, entidade governamental responsável pelo regulamento e todos os aspectos da aviação civil dos Estados Unidos.

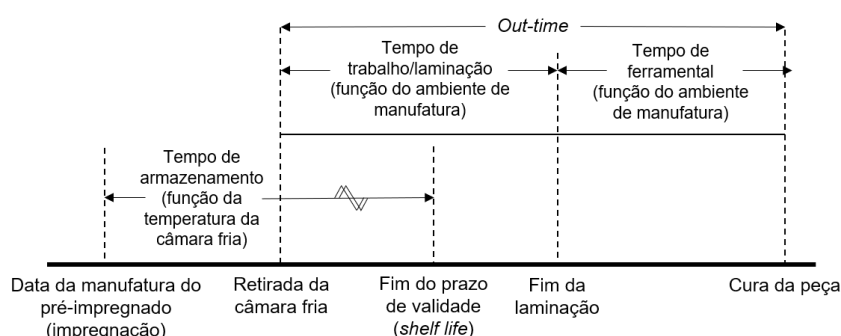


Figura 6 - Definição dos tempos de armazenamento e *out-time* de acordo com as etapas do processamento de pré-impregnados.

Fonte: Adaptado de [24].

Outro fator capaz de favorecer o envelhecimento do material é a umidade que pode ser adquirida pelo material em três diferentes situações. A primeira é quando a embalagem na qual o material é armazenado em câmara fria não é completamente vedada, absorvendo umidade da câmara. A segunda está associada à etapa de descongelamento e homogeneização do material com o ambiente: caso o pacote vedado no qual o material se encontra ao ser retirado da câmara seja aberto imediatamente, o ar em contato com a superfície do material pode sofrer condensação, devido à baixa temperatura, promovendo o contato direto do material com a umidade. Por fim, a terceira forma de absorção é através do contato do material com a umidade do ambiente, durante a etapa de laminação. Seja qual for a forma de absorção, as moléculas de água podem se difundir entre as cadeias do polímero, atuando como plastificantes que aumentam o volume livre e, conseqüentemente, reduzem a temperatura de transição vítrea [25] e favorecem a progressão da reação de cura (envelhecimento) [26].

Existem diversas metodologias para o monitoramento do envelhecimento do material, incluindo a calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de infravermelho com

transformada de Fourier (FTIR), reologia, análise dinâmico-mecânica (DMA) e espectroscopia fotoacústica [3,27]. O envelhecimento do material é capaz de afetar tanto a processabilidade quanto o desempenho final de compósitos termorrígidos. Por esta razão, diversos estudos são encontrados na literatura contemplando tanto a determinação da perda de propriedades das matérias-primas e seu impacto na processabilidade destes materiais. Kim et al. [5], por exemplo, estudaram a influência do envelhecimento na cinética de cura da resina e na viscosidade, utilizando as técnicas de análise via DSC e reologia, respectivamente, em um estudo semelhante ao proposto por Gu et al. [26], onde foram estudados o comportamento reológico e a consolidação dos laminados em função do envelhecimento. Blass et al. [28], por outro lado, estudaram o efeito do envelhecimento de pré-impregnados no processamento e nas propriedades pós-cura de compósitos de fibra de carbono com matriz de resina epóxi, tendo como objetivo obter dados sobre a possibilidade de extensão da validade das matérias-primas, reduzindo o desperdício. Chandrakala et. al [29] estudaram o efeito do armazenamento do material nas propriedades mecânicas de laminados compósitos, encontrando um decréscimo destas propriedades, sem que houvesse alteração significativa nos valores da temperatura de transição vítrea obtida utilizando-se material envelhecido.

Com base nestes estudos, é possível afirmar que o maior efeito do envelhecimento da matriz termorrígida em pré-impregnados está associado com o aumento gradual da viscosidade, como consequência do avanço lento da reação de cura, podendo impactar significativamente no comportamento das matérias-primas durante o processamento. O comportamento viscoelástico do pré-impregnado durante a cura é intimamente ligado com as propriedades mecânicas finais e alterações indesejáveis e não controladas na viscosidade do material durante a cura podem induzir defeitos macro e microscópicos no componente final [2]. Sendo assim, se faz necessário o estudo e a compreensão da variação das características de matérias-primas em função do envelhecimento, a fim de estabelecer parâmetros de processamento que garantam a qualidade do produto final.

Além desta garantia de qualidade, também se faz necessário o monitoramento do envelhecimento do material visando a redução de desperdícios de matéria-prima pré-impregnada. O descarte de matéria-prima pode ocorrer tanto em função dos retalhos resultantes das etapas de corte, quanto em função da perda das propriedades especificadas para o processo produtivo em função do envelhecimento durante o *out-time*. É esperado um crescimento considerável do volume de descarte de matéria-prima não curada em um futuro próximo, em função do crescimento da demanda pela utilização de pré-impregnados de fibra de carbono, em

especial pela indústria aeronáutica [30]. Por esta razão, manter o controle do envelhecimento de pré-impregnados, ajustando os parâmetros de processamento em função da variação de suas propriedades se faz necessário também como uma medida de redução do desperdício e do impacto da manufatura de compósitos no meio-ambiente.

2.4. Análise dielétrica de compósitos termorrígidos

As propriedades mecânicas de materiais termorrígidos são dependentes de seu histórico de exposição à temperatura, tempo de armazenamento, envelhecimento e cura, e, por esta razão, o monitoramento deste processo se faz necessário para garantir a qualidade do produto [31]. Usualmente, este monitoramento é limitado ao controle de parâmetros como tempo e temperatura, de acordo com instruções do fornecedor da matéria-prima termorrígida utilizada. Porém, a utilização de sistemas mais avançados de controle de cura pode trazer diversas vantagens, tais como a adaptação dos parâmetros de cura em função do envelhecimento da resina e a indicação precisa do momento em que a cura está completa, reduzindo desperdícios e economizando o tempo e energia gastos no processamento destes materiais.

A maioria das metodologias de monitoramento de cura tem sua aplicação voltada para utilização em amostras de tamanho reduzido, em experimentos laboratoriais. Sendo assim, por vezes, este monitoramento não é capaz de traduzir a realidade do processamento de uma peça de dimensões reais voltada para a indústria aeronáutica, por exemplo. Dentre estas metodologias, podem ser citadas a calorimetria exploratória diferencial [32,33], espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier [34], entre outros.

Algumas alternativas para aumentar a eficiência do controle do processo de cura vem sendo desenvolvidas, dentre as quais, destacam-se o monitoramento dielétrico, acústico, ultrassônico e por fibra ótica. O método dielétrico é bem estabelecido e promove uma medida do estágio de cura por meio do acompanhamento das propriedades dielétricas de permissividade e resistividade da resina termorrígida [35,36]. O instrumental é composto de um sensor (eletrodo), inserido no material e conectado a um dispositivo capaz de gerar um campo elétrico alternado. Como a resina termorrígida apresenta um comportamento dielétrico, a combinação entre esse eletrodo e o material compósito forma um capacitor. De acordo com Vassilikou-Dova e Kalogeras [37], a variação do comportamento dielétrico do material em função da cura ocorre em função de três fenômenos principais, sendo (1) um decréscimo na condutividade iônica induzido pelo aumento da viscosidade, o que dificulta a difusão de íons no sistema; (2) o ajuste das características de relaxação da orientação e oscilação de dipolos permanentes

induzidas pelo campo aplicado durante a evolução da estrutura molecular; e (3) mudanças no momento de dipolo por unidade de volume, devido ao aumento das ramificações, densidade de ligações cruzadas e mudança no número de dipolos durante a cura.

Na literatura são identificados diversos trabalhos envolvendo a utilização da análise dielétrica (DEA) como metodologia de monitoramento da cura de materiais termorrígidos. Ao utilizar a ferramenta de busca da plataforma *ScienceDirect*, até a data de setembro de 2019, foram encontrados 49 resultados de artigos entre 1990 e 2018 envolvendo os termos “*dielectric analysis*”, “*cure monitoring*” e “*thermosets*”. Dentre estes artigos, destacam-se alguns dos resultados obtidos nos últimos 5 anos, tais como no trabalho desenvolvido por Yang et al. [38] que apresenta a utilização da análise dielétrica para o monitoramento da cura de uma formulação de resina epóxi, com base em um sensor interdigital flexível. Por meio da medida das propriedades de permissividade relativa e fator de perda do material, os autores obtiveram informações precisas que permitiram a identificação dos principais estágios da cura. Raponi et al. [39] e Polansky et al. [40], por sua vez, apresentaram trabalhos cujo objetivo foi desenvolver um equipamento simples para aplicação da análise dielétrica como metodologia de monitoramento da cura em ambientes industriais de manufatura de compósitos termorrígidos. Os resultados obtidos via DEA foram comparados com técnicas tradicionais de monitoramento, tais como análise por DSC e FTIR, mostrando-se confiáveis, precisos e, em alguns casos, apresentando ainda uma maior sensibilidade a determinados pontos de interesse do processo de cura, tais como: viscosidade mínima, ponto de gel, vitrificação e cura completa.

Conforme mencionado anteriormente, o envelhecimento de pré-impregnados ocorre em função da progressão da reação de cura destes materiais mediante a exposição à temperatura e umidade do ambiente de manufatura. Sendo assim, é razoável considerar a extensão da aplicação da análise dielétrica como metodologia de monitoramento do envelhecimento. De fato, 40 resultados de publicações são encontrados na plataforma de busca *ScienceDirect* quando utilizados os termos “*dielectric analysis*”, “*prepreg*” e “*aging*”, entre 1980 e 2015. Entretanto, dentre estes resultados, apenas 3 publicações associam diretamente a medida dielétrica com a medida do envelhecimento de matérias-primas pré-impregnadas. Outros resultados se dividem entre menções não aprofundadas da técnica ou sua utilização para monitoramento do envelhecimento do componente final compósito em seu ambiente de operação.

Em ordem cronológica, o atual estado da arte para a análise dielétrica associada ao envelhecimento de pré-impregnados apresenta o trabalho desenvolvido por Day e Shepard [4].

Nesse trabalho, foram utilizados sensores dielétricos para estudar os efeitos do envelhecimento em dois tipos de pré-impregnados, ambos compostos por matriz epóxi, e diferentes tipos de fibra (vidro e carbono). O envelhecimento foi acelerado mediante aplicação de diferentes temperaturas (65 °C a 120 °C), durante 1 hora, seguido de resfriamento das amostras até a temperatura ambiente. Foram observadas variações nas propriedades dielétricas em temperatura ambiente e durante o ciclo de cura do material, tais como o aumento da resistividade, o que sugere a possibilidade da utilização da análise dielétrica como metodologia de acompanhamento da evolução do envelhecimento de materiais termorrígidos.

Outros dois trabalhos, ambos desenvolvidos por Kim, Centea e Nutt [5,6], exploram a aplicação da análise dielétrica como medida para o envelhecimento de pré-impregnados de processamento sem autoclave, focando na medida do impacto da progressão da cura na cinética de reação, viscosidade, gelificação e vitrificação. Ambas as publicações são de 2014, e, em um dos trabalhos [5], a análise dielétrica é utilizada para medida das propriedades dielétricas de um pré-impregnado de resina epóxi e fibra de carbono e posterior correlação entre sua cinética de cura e viscosidade, considerando-se 0, 28 e 49 dias de envelhecimento em $21 \pm 1^\circ\text{C}$ e $51 \pm 5\%$ de umidade relativa. No segundo trabalho [6], os autores exploraram a utilização da análise dielétrica como uma medida do envelhecimento do material, através da relação entre a condutividade e o tempo de exposição, conforme apresentado na Figura 7. Os autores propõem ainda a utilização da Equação (1) para estimativa do tempo de exposição (t) a partir da medida da condutividade, em que $B_3 = 0,05 \frac{\text{S}}{\text{m}} \cdot \text{dia}$ e $C_3 = 8,64 \frac{\text{S}}{\text{m}}$, conforme estimado pelos autores para este material.

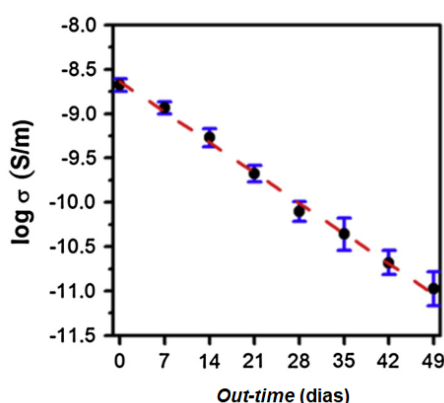


Figura 7 – Condutividade (σ) em função do tempo de exposição (*out-time*) do pré-impregnado medida a 30°C .

Fonte: Adaptado de [6].

$$\log(\sigma) = -B_3 t - C_3 \quad (1)$$

Em face do limitado número de trabalhos encontrados nos quais a análise dielétrica é relacionada diretamente com o monitoramento do envelhecimento de pré-impregnados, o desenvolvimento do presente trabalho foca seu caráter inovador na extensão da aplicação deste tipo de análise para a otimização de ciclos de cura em autoclave em função do envelhecimento da matéria-prima. Nota-se ainda a necessidade de uma ferramenta e de um conjunto de dados que possam correlacionar de maneira precisa o grau de envelhecimento do material com a formação de porosidade, sendo este também um dos objetivos específicos do presente trabalho que visa relacionar as propriedades dielétricas com o grau de envelhecimento e formação de porosidade no laminado compósito. Espera-se, dessa forma, estabelecer novas técnicas para a redução do desperdício de matéria-prima em função do envelhecimento, através do entendimento das mudanças de propriedades dos pré-impregnados envelhecidos e ajuste dos parâmetros de cura para garantia da qualidade de componentes voltados para aplicações de ponta.

3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Material

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foi utilizado um material pré-impregnado composto por fibras de carbono e matriz epóxi, cedido pelo Núcleo de Estruturas Leves (LEL) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). O material é composto por fibras dispostas em orientação unidirecional (*tape*) e a Tabela 2 apresenta algumas de suas propriedades mais relevantes, de acordo com a especificação do fabricante. Também estão presentes, na formulação da matriz, aditivos termoplásticos (poliamida) que conferem ao material uma melhor resistência à fratura e processabilidade. Maiores informações sobre a matéria-prima pré-impregnada, incluindo referência à ficha técnica do material, estão protegidas por um acordo de confidencialidade firmado entre as instituições envolvidas no desenvolvimento desta tese. Entretanto, a ausência de tais informações não oferece prejuízo à qualidade e relevância dos resultados obtidos, sendo estes apresentados de forma comparativa entre os materiais com diferentes tempos de exposição (envelhecimento).

Tabela 2 - Propriedades do pré-impregnado utilizado no presente trabalho.

Propriedade	Valor
Temperatura final de cura	177°C
Configuração da fibra	Unidirecional (<i>Tape</i>)
Conteúdo de resina (em peso)	~35 %
Tempo limite de exposição (envelhecimento ou <i>out-time</i>)	42 dias (~24°C)
Tempo de armazenamento (<i>shelf life</i>)	24 meses (< 10°C)
Espessura da camada	~0,2 mm

Fonte: Autora.

3.2. Preparação de amostras

A preparação de amostras teve início com a retirada do rolo completo de pré-impregnado da câmara fria, seguido pela homogeneização deste com o ambiente da sala limpa (descongelamento) durante aproximadamente 12 horas em embalagem selada. Após a homogeneização, a embalagem foi aberta e o material seguiu para a etapa de corte de amostras.

Amostras de pequenas dimensões, destinadas a etapa de caracterização da matéria-prima foram cortadas manualmente, utilizando uma tesoura. Amostras maiores destinadas à confecção de laminados foram cortadas a partir do rolo completo, utilizando-se máquina de corte automático da marca GERBER, apresentada na Figura 8. Todo o corte de amostras foi realizado em ambiente controlado dentro da sala limpa do LEL, cuja temperatura e umidade são mantidas em $(23 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ e $(50 \pm 8) \%$.

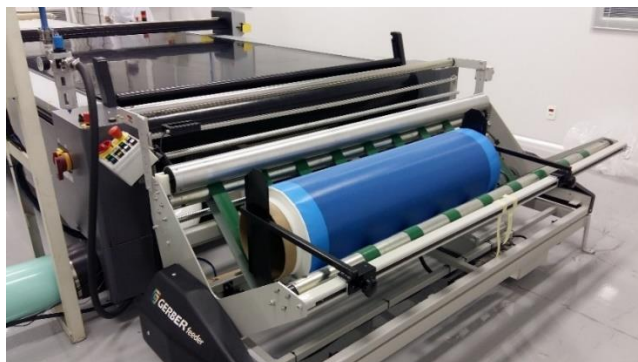


Figura 8 – Rolo de pré-impregnado posicionado para corte de amostras em máquina de corte automático no LEL.

Fonte: Autora.

Após o corte, as amostras foram distribuídas em kits e acondicionadas em sacos plásticos com fechamento a vácuo. A identificação dos kits para caracterização da matéria-prima segue o esquema da Figura 9, para o qual os tempos de envelhecimento B variam entre 0, 5, 15, 30 e 60 dias; as siglas de ensaio (CCC) se dividem em DSC para calorimetria exploratória diferencial, REO para análise reológica, VOL para concentração de voláteis, DMA para análise dinâmico-mecânica e DEA para análise dielétrica. Por fim, a identificação do tipo de ensaio (E) se divide em D para dinâmico, I para isotérmico, P para rampa de aquecimento seguida de patamar isotérmico e AD para ensaio de adesão.

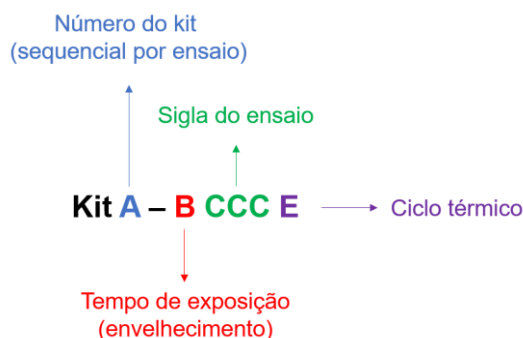


Figura 9 – Esquema para identificação dos kits de amostras para a etapa de caracterização da matéria-prima.

Fonte: Autora.

No caso dos kits de amostras separados para a etapa de confecção dos laminados, a identificação segue o esquema da Figura 10, na qual as siglas de ensaio são substituídas pela identificação LAM. Um maior detalhamento da identificação dos kits está apresentado no Item 7 (Apêndices), subitem 7.1. da tese.



Figura 10 - Esquema para identificação dos kits de amostras para a etapa de confecção dos laminados.

Fonte: Autora.

A Figura 11 ilustra a forma como as amostras foram dispostas para condicionamento em sala limpa. A temperatura foi mantida em $(23 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ e a umidade relativa em $(50 \pm 8)\%$, conforme configuração padrão deste ambiente no LEL/IPT. Apenas os kits de condição inicial (0 dias de envelhecimento) foram selados a vácuo e inseridos diretamente em câmara fria após o corte. Os outros kits foram mantidos em sala limpa, durante 5, 15, 30 e 60 dias, conforme condição de envelhecimento previamente estabelecida, quando foram também inseridos em câmara fria. Um resumo geral da etapa de preparação das amostras está apresentado no fluxograma da Figura 12.

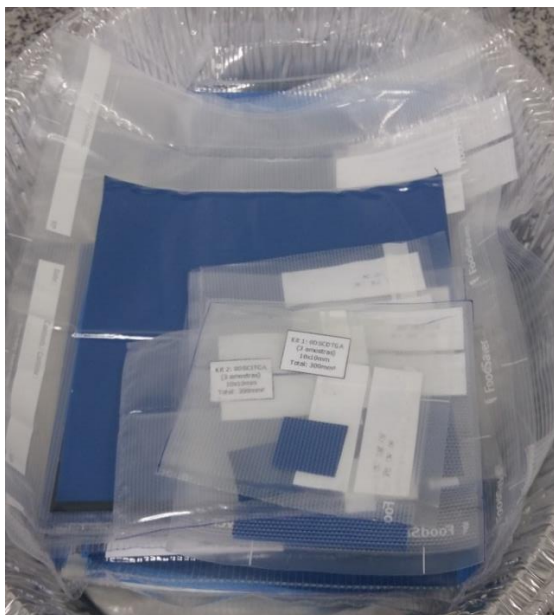


Figura 11 – Disposição dos kits de amostras para envelhecimento em sala limpa.

Fonte: Autora.

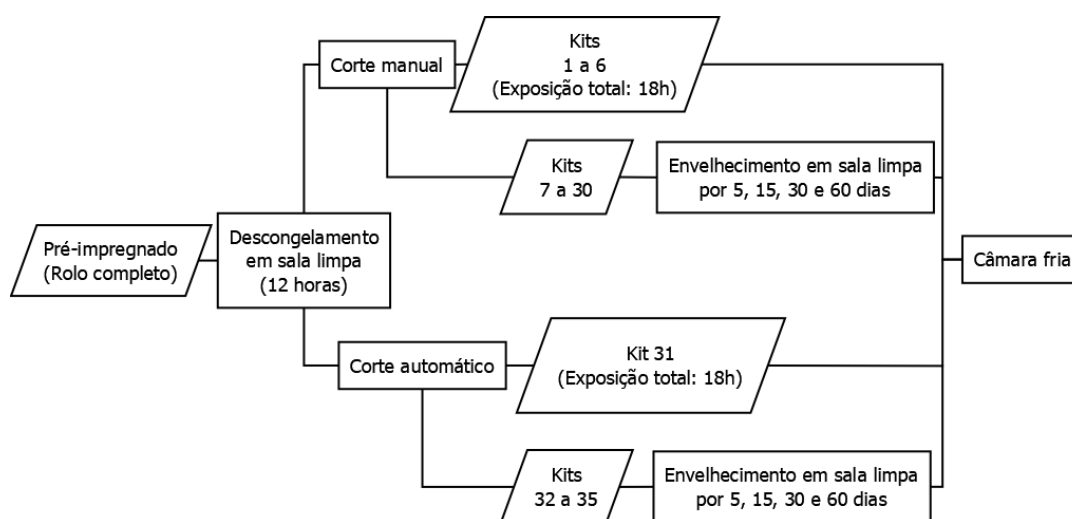


Figura 12 – Metodologia utilizada no preparo e condicionamento de amostras para caracterização da matéria-prima e confecção dos laminados.

Fonte: Autora.

3.3. Metodologia experimental

A Figura 13 apresenta o fluxograma da metodologia experimental utilizada no desenvolvimento da tese, dividida em duas etapas, sendo a primeira a caracterização da matéria-prima nas condições 0 e envelhecida. Esta etapa contempla a utilização de análises via

calorimetria exploratória diferencial (DSC), reológica (REO), concentração de voláteis, dinâmico-mecânica (DMA) e dielétrica (DEA). A segunda etapa, por sua vez, tem início com a fabricação de laminados também a partir da matéria-prima nas condições 0 e envelhecida. Estes laminados são então destinados para inspeção de defeitos por ultrassom (US), corte de corpos de prova (CDP), análise por Arquimedes, análise dinâmico-mecânica, cisalhamento interlaminar e microscopia óptica do compósito. Um maior detalhamento das etapas, objetivos e parâmetros das análises será apresentado nos tópicos que a seguir.

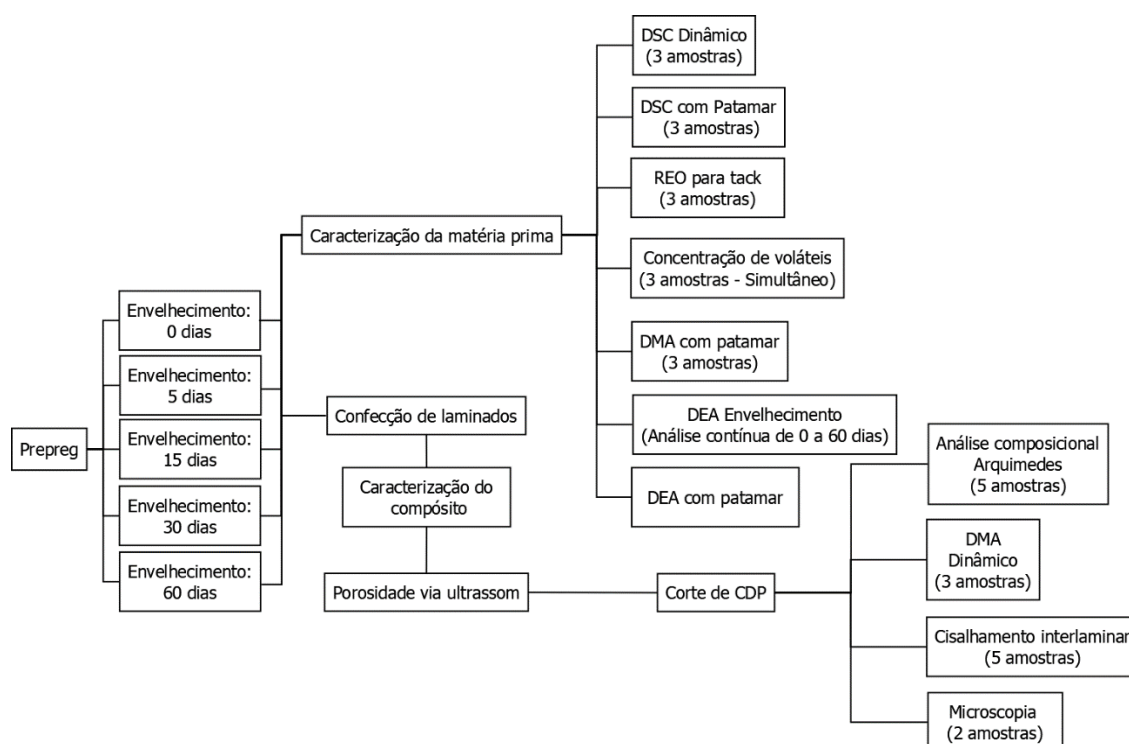


Figura 13 – Fluxograma da metodologia utilizada no desenvolvimento experimental da tese.

Fonte: Autora.

3.3.1. Caracterização da matéria-prima

3.3.1.1. Planejamento para realização das análises

Dado o volume de ensaios a serem realizados e, conseqüentemente, de dados a serem coletados durante a etapa de caracterização da matéria-prima, foi identificada a necessidade da utilização de uma metodologia de planejamento para realização das análises que garanta a aleatoriedade. Tal necessidade visa eliminar a influência de fatores não associados ao envelhecimento da matéria-prima nas propriedades medidas durante esta etapa.

Sendo assim, para estabelecer a ordem de realização das análises foi utilizada uma ferramenta de randomização (*randomizing*), considerando-se triplicatas para todas as análises e os fatores e níveis apresentados na Tabela 3, para estabelecer a ordem de realização dos ensaios, conforme apresentado no item 7.2 (Apêndices). Faz-se importante mencionar que a análise dielétrica, não foi considerada como um dos fatores em tipos de análise por se tratar de análise de caráter contínuo, realizada diariamente em ambiente controlado.

Tabela 3 – Fatores e níveis utilizados na randomização da ordem de realização dos experimentos da etapa de caracterização da matéria-prima.

Fator	Níveis
Tempo de envelhecimento (dias)	0,5,15,30,60
	Calorimetria exploratória diferencial dinâmica
	Calorimetria exploratória diferencial isotérmica
Tipo de análise	Análise reológica (<i>tack</i>)
	Concentração de voláteis
	Análise dinâmico-mecânica da cura

Fonte: Autora.

3.3.1.2. Calorimetria exploratória diferencial

A análise DSC mede a diferença de fluxo de calor (ou potência) entre uma determinada amostra e um material de referência, enquanto ambos estão sujeitos a um dado programa de temperatura, que pode ser composto tanto por ciclos de aquecimento e/ou resfriamento (rampas) como por ciclos isotérmicos (patamares), nos quais a temperatura é mantida constante por um certo intervalo de tempo. Como resultado são obtidas as curvas de fluxo de calor em função do tempo e da temperatura, cuja forma e tamanho são determinados pelos mecanismos de reação e características da amostra.

Os eventos termodinâmicos passíveis de monitoramento via DSC se dividem em eventos de primeira e segunda ordem. Os primeiros, tais como a fusão, cristalização ou oxidação, aparecem na forma de picos ou vales nas curvas de fluxo de calor, pois envolvem variação de entalpia. Os eventos de segunda ordem, por sua vez, são caracterizados por

variações na linha de base da curva de fluxo de calor do material, como é o caso da transição vítrea, pois envolvem a variação da capacidade calorífica.

A Figura 14 apresenta uma curva típica para uma análise DSC, na qual estão identificados alguns dos eventos térmicos citados anteriormente. A representação dos eventos exotérmicos ou endotérmicos através de picos ou vales varia conforme o equipamento utilizado e, por esta razão, é comum encontrar setas indicativas do sentido adotado para cada tipo de evento. Observa-se nesta figura que é possível caracterizar a reação em função das temperaturas de onset (T_{onset}) e endset (T_{endset}), adotadas como o início e fim da reação, bem como em função da temperatura de pico (T_{pico}) para qual a taxa de reação é máxima. Também é possível calcular a entalpia total da reação que equivale a área do pico ou vale, podendo ser obtida via integração da curva.

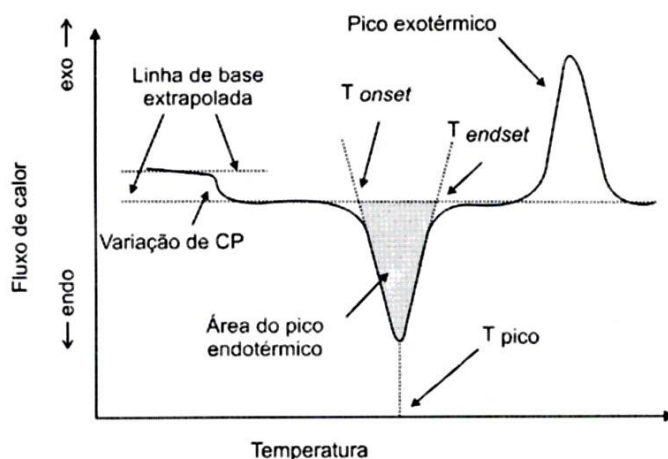


Figura 14 - Exemplo de curva típica obtida e dos eventos térmicos que podem ser identificados via análise DSC.

Fonte: [41].

Dentre os eventos térmicos detectáveis via DSC para os materiais poliméricos, destaca-se a possibilidade de acompanhamento da cinética de cura para os termorrígidos. Em geral, ao se trabalhar com o processamento de um material termorrígido, é necessário um conhecimento profundo da cinética química da reação de cura, que é acompanhada pela liberação de calor (caráter exotérmico) sendo que a quantidade de calor liberado é proporcional ao número de grupos reagidos [42].

O estudo da cura via DSC pode ser realizado tanto de forma dinâmica, onde a amostra está sujeita a uma rampa de aquecimento com aumento linear de temperatura (taxa constante),

de forma isotérmica (temperatura constante) ou por meio da combinação de ambas as formas, simulando, por exemplo, o ciclo térmico de processamento do material. A cura se apresenta na forma de um pico exotérmico no resultado da análise DSC e a integração deste pico fornece uma medida quantitativa do calor envolvido nesta reação de polimerização (entalpia), a partir do qual é possível calcular o grau de cura ou grau de conversão (α), de acordo com a Equação (2). Nesta equação $H(t)$ é a entalpia parcial da reação em um dado instante t , e ΔH_{total} representa a entalpia total da reação. O grau de cura, portanto, varia de 0 a 1 podendo também ser expresso na forma percentual.

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{\Delta H_{total}} \quad (2)$$

Com base nos valores de entalpia total obtidos via análise DSC dinâmica, foram ainda calculados o grau de pré-cura ($\alpha_{pré}$) atingido pelo pré-impregnado durante o tempo de exposição, sendo esta uma medida indireta da evolução da reação de cura do material com o envelhecimento. Este cálculo foi feito com base na Equação (3), em que ΔH_0 é o valor máximo de entalpia obtido entre as amostras com 0 dias de exposição, e ΔH_{env} é o valor médio de entalpia obtido para as três amostras de cada tempo de exposição (envelhecimento). À fração de pré-cura calculada para cada tempo de envelhecimento são somados 30% de cura, referentes ao valor aproximado teórico do grau de cura atingido pelo pré-impregnado durante sua manufatura [13].

$$\alpha_{pré} = 30 + \frac{(\Delta H_0 - \Delta H_{env})}{\Delta H_0} \times 100 \quad (3)$$

O grau de cura (α) calculado a partir da análise DSC também pode ser utilizado para o estudo cinético da reação, partindo-se do princípio de que o fluxo de calor exibido é proporcional à taxa de reação ou taxa de conversão $\frac{d\alpha}{dt}$ [43]. De acordo com Costa et. al [18], todo estudo cinético inicia-se com a equação básica que relaciona a taxa de conversão à temperatura constante, com a concentração de um dos reagentes $f(\alpha)$ por meio da constante de velocidade k do sistema, como descrito pela Equação (4) [43].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

A reação de cura de termorrígidos pode ser descrita pelo mecanismo de ordem n , autocatalítico ou ambos. Esta diferenciação pode ser feita com base no comportamento da curva de fluxo de calor em uma varredura DSC isotérmica. Para as reações de cura autocatalíticas, a taxa máxima de reação é atingida entre 30 e 40% da reação total de cura obtida nesta varredura, pois a taxa depende da concentração de moléculas formadas no início da reação que a aceleram, agindo, portanto, como autocatalisadores [18,43]. As equações que descrevem a função de consumo dos reagentes para reações de ordem n e autocatalíticas são representadas pelas Equações (5) e (6), respectivamente, onde α é a concentração fracionária dos reagentes consumidos no tempo t , e m e n representam as ordens de reação.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

Polímeros termorrígidos que utilizam a temperatura como fonte de energia para a reação de cura podem ter a constante de velocidade k do sistema descrita pela equação de Arrhenius (Equação (7)), em que E_a representa a energia de ativação em J/mol, R é a constante dos gases (8,314 J/K.mol), T é a temperatura absoluta em Kelvin e A é o fator pré-exponencial ou de frequência, que para reações de ordem 1 tem unidade de s^{-1} [44].

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (7)$$

Ainda de acordo com Costa et. al [18], na área de compósitos estruturais, a técnica de DSC é utilizada no estudo da cinética de polimerização de matrizes poliméricas, sendo fundamental no processamento de pré-impregnados para a parametrização adequada do ciclo térmico de cura a ser utilizado. Este tipo de estudo pode ser realizado via métodos dinâmicos e isotérmicos, sendo o método de Borchardt e Daniels um método dinâmico capaz de oferecer resultados rápidos e com boa aproximação da realidade.

Este método permite calcular a energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial (A) e a ordem de reação (n) a partir de uma única varredura dinâmica de DSC, assumindo que a reação obedece a Equação (8). Nota-se que o modelo é aplicável para reações de ordem n , e

que considera que a constante de velocidade k depende da temperatura, seguindo a Equação de Arrhenius (Equação (7)).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1 - \alpha)^n \quad (8)$$

A norma ASTM E2041 [45] padroniza a metodologia para a estimativa dos parâmetros cinéticos (E_a , A e n) a partir do método de Borchardt e Daniels, baseando-se em múltiplas regressões lineares da Equação (9), obtida através da substituição de $k(T)$ pela Equação de Arrhenius e aplicação do logaritmo natural na Equação (8) combinada aos valores de grau de conversão (α) e temperatura (T) obtidos pelo ensaio dinâmico DSC.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} + n \cdot \ln(1 - \alpha) \quad (9)$$

De posse dos parâmetros cinéticos estimados pelo estudo cinético, é possível ainda prever o grau de cura ou conversão obtido pelo material durante ciclos de cura isotérmicos. Tal previsão é feita com base na Equação (10, fixando-se o tempo de isoterma (patamar) e escolhendo-se os limites inferior e superior de temperatura [46,47].

$$\alpha = 1 - \left[1 - (1 - n) \cdot A \cdot t \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \right]^{\left(\frac{1}{(1-n)}\right)} \quad (10)$$

Observa-se, portanto, que a utilização da técnica DSC combinada ao estudo cinético pode fornecer um conjunto de dados capaz de caracterizar a reação de cura de materiais termorrígidos. Tal caracterização tem sido utilizada por alguns autores [2,25,48] como metodologia para o acompanhamento do impacto do envelhecimento nas características da reação de cura destes materiais, e para ajuste de parâmetros dos ciclos térmicos de processamento para garantir as propriedades finais do compósito curado. Sendo assim, esta técnica foi uma das análises escolhidas no presente trabalho para acompanhar a variação de propriedades do pré-impregnado em função de envelhecimento, e seu impacto no ciclo térmico de processamento do compósito final.

3.3.1.2.1. Análise DSC dinâmica

As análises DSC dinâmicas (DSCD) foram realizadas no equipamento DSC Q20 2151 da marca TA Instruments, com sistema de refrigeração acoplado, em amostras com massa entre 9 e 14 mg aproximadamente, utilizando-se porta amostras de alumínio hermeticamente fechados. Foi utilizado gás inerte nitrogênio (N_2), com fluxo de 50ml/min. Os ensaios foram realizados entre -25 e 250°C, utilizando-se taxa de aquecimento de 5°C/min.

Para todos os tempos de exposição (envelhecimento), a partir do resultado destas análises foram determinadas as temperaturas de transição vítrea subambiente (T_{g-sub}) do pré-impregnado, início de reação (T_{onset}) e de pico (T_{pico}), entalpia total da reação (ΔH) e grau de conversão (α), utilizando-se um software de análise de gráficos. A T_{g-sub} foi determinada com base no método das tangentes aplicado ao degrau na linha de base entre 0 e 50°C semelhante ao apresentado como “variação de CP” na Figura 14. A T_{onset} também foi determinada pelo método das tangentes, conforme apresentado na Figura 14, enquanto a entalpia total da reação foi calculada pela integração da área sob a curva do pico exotérmico que serviu de base para a integração parcial da curva e cálculo do grau de conversão, conforme Equação (2).

A partir das análises DSC dinâmicas, aplicou-se a metodologia proposta pela ASTM E2041 [45] para estimativa dos parâmetros cinéticos da cura do material. Conforme recomenda a norma, para a condição inicial de exposição (0 dias), foi realizado o ensaio dinâmico em 5°C/min, a partir do qual foi determinada a temperatura para realização do ensaio isotérmico para estabelecer a ordem de reação. A norma recomenda que a ordem de reação seja definida a partir dos resultados de uma análise isotérmica realizada em uma temperatura correspondente a aproximadamente 10% da área sob a curva obtida para o ensaio dinâmico, conforme Figura 15. Para o material utilizado, essa temperatura é de 185°C, sendo o ensaio isotérmico realizado durante 60 minutos, utilizando-se o mesmo equipamento e as mesmas condições de amostra e gás de purga que os ensaios dinâmicos. A ordem de reação, por fim, é determinada mediante comparação entre a curva obtida e as curvas apresentadas na Figura 16.

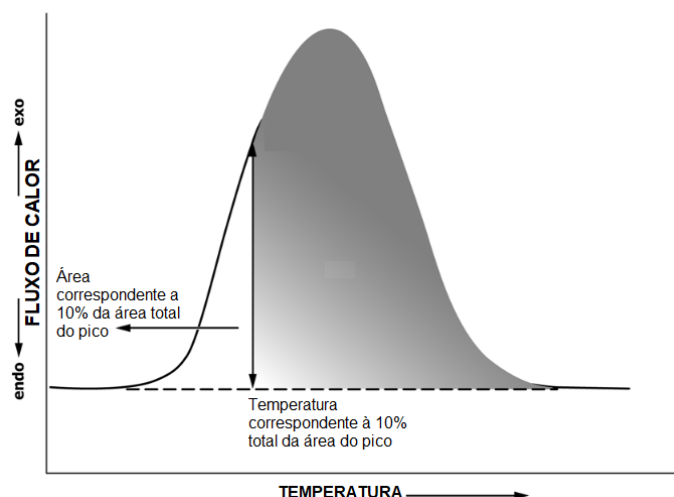


Figura 15 – Seleção da temperatura de isoterma para realização de ensaio de verificação de ordem de reação de acordo com ASTM E2041.

Fonte: Adaptado de [45].

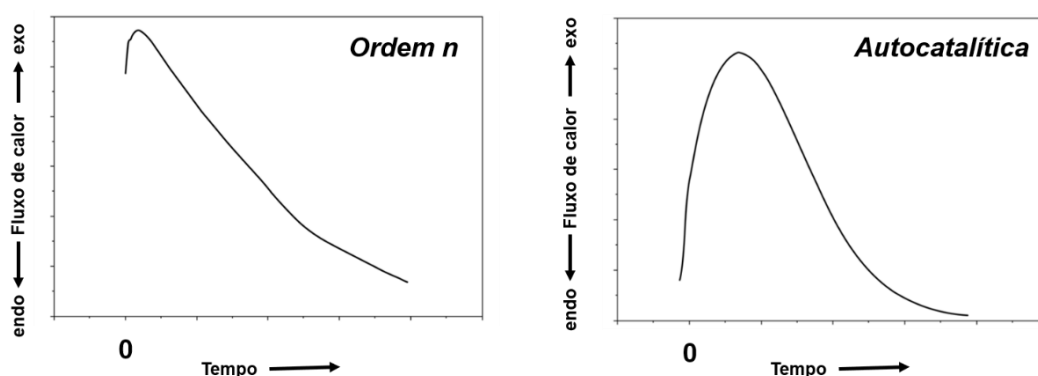


Figura 16 – Classificação da ordem de reação com base em análise DSC isotérmica de acordo com a norma ASTM E2041.

Fonte: Adaptado de [45].

Após a confirmação de que a reação de cura em temperatura elevada da matriz apresenta ordem n , os parâmetros de energia de ativação (E_a), ordem de reação (n) e fator pré-exponencial ($\ln(A)$) foram estimados para os materiais com diferentes tempos de envelhecimento, possibilitando ainda a previsão do grau de cura (α) obtido durante o ciclo isotérmico de 177°C, durante 120 min a partir da Equação (10).

3.3.1.2.2. Análise DSC em ciclo de cura com patamar

A fim de avaliar o comportamento da cura do material em ciclo térmico sugerido pelo fornecedor (cura com patamar) que sugere que a cura seja feita utilizando-se uma rampa de aquecimento com taxa de $(1,7 \pm 1,1) ^\circ\text{C}/\text{min}$ seguido de um patamar isotérmico em $(177 \pm 5) ^\circ\text{C}$ durante 120 min, foram realizadas análises DSC com o ciclo térmico conforme Figura 17.

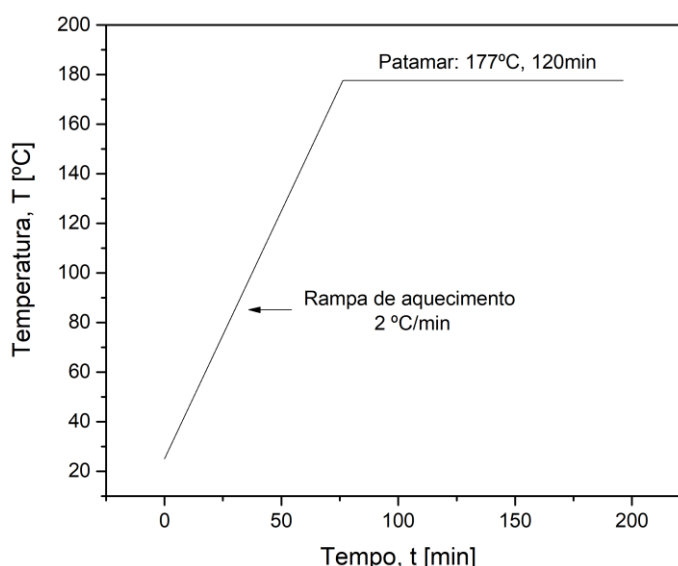


Figura 17 – Ciclo térmico de aquecimento para cura do pré-impregnado conforme sugestão do fornecedor.

Fonte: Autora.

Para os resultados destas análises, foram calculados o tempo de início da reação (t_{onset}) e tempo de pico (t_{pico}) de maneira análoga à análise dinâmica. Também foi determinada a entalpia da reação (ΔH_{total}).

3.3.1.3. Análise de aderência utilizando reômetro de placas paralelas

A reologia é o estudo do fluxo e da deformação dos materiais mediante a aplicação de forças, sendo aplicável a diversos tipos de materiais no estado sólido, líquido ou gasoso. Uma das principais naturezas de forças aplicáveis no estudo reológico é a torcional, utilizada especialmente para materiais de baixa viscosidade e em equipamentos denominados reômetros, cujas geometrias de medida usuais se dividem em placas paralelas ou placa-cone, conforme Figura 18.

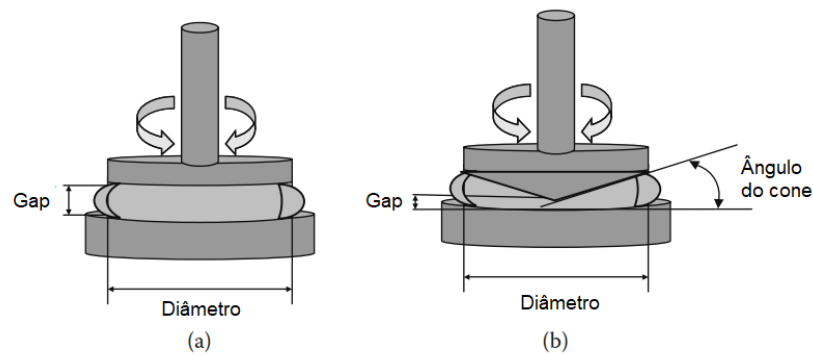


Figura 18 – Geometrias utilizadas para análises reológicas com aplicação de tensão torcional: (a) placas paralelas e (b) placa-cone.

Fonte: Adaptado de [49].

Para ensaios de torção oscilatórios, as medidas são baseadas no comportamento da tensão cisalhante (τ) e da deformação cisalhante (γ). Estas duas grandezas estão relacionadas com o comportamento viscoelástico do material, conforme apresentado na Figura 19, em função do ângulo de fase (δ). Para materiais idealmente elásticos este ângulo assume valor nulo, enquanto que para materiais idealmente viscosos o ângulo de fase é de 90° .

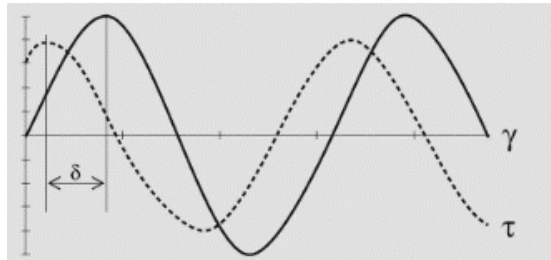


Figura 19 – Comportamento da tensão (τ) e deformação (γ) cisalhante para materiais em testes oscilatórios.

Fonte: [50].

A maioria dos materiais, em especial os polímeros, apresentam comportamento viscoelástico, ou seja, para o qual $0^\circ < \delta < 90^\circ$, e a partir da aplicação da lei de Hooke para ensaios oscilatórios, tem-se a definição do módulo de cisalhamento complexo (G^*), conforme Equação (11), cuja representação vetorial é apresentada na Figura 20.

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} \quad (11)$$

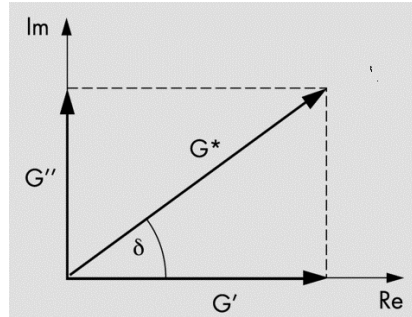


Figura 20 – Representação vetorial do módulo de cisalhamento complexo para ensaios de torção em reômetro.

Fonte: [50].

Os componentes real e imaginário do módulo de cisalhamento complexo são denominados módulo de armazenamento, G' , e módulo de perda, G'' e estão associadas com a energia armazenada e dissipada pelo material, respectivamente, sendo o fator de perda ou amortecimento denominado $\tan \delta$, a razão entre as grandezas G'' e G' . O módulo de cisalhamento pode ainda ser utilizado para o cálculo da viscosidade complexa do material (η^*), de acordo com a Equação 11, em que ω é a frequência angular de oscilação em rad/s.

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad (12)$$

Uma das propriedades indicativas da qualidade do pré-impregnado é a sua capacidade de aderência (*tack*), sendo esta uma propriedade essencial para a laminação, em especial, quando se trata de geometrias complexas [51]. Existem diversas metodologias para medida da aderência em pré-impregnados, dentre as quais a mais utilizada pela indústria aeronáutica segue as diretrizes propostas pela NCAMP (*National Center for Advanced Materials Performance*). Nesta metodologia, duas camadas de pré-impregnado em dimensões pré-definidas são unidas e aderidas a uma placa metálica posicionada verticalmente, a partir da qual são medidas as propriedades de adesão entre as camadas e em relação à placa metálica, classificando-as conforme tabela abaixo.

Tabela 4 – Sistema de classificação para níveis de *tack* de acordo com a NCAMP.

Categoria	Nível de <i>tack</i>	Descrição
Baixo <i>tack</i>	1	Pré-impregnado rígido
<i>Tack</i> leve	2	Pré-impregnado seco, porém, ainda não enrijecido
<i>Tack</i> bom	3	Pré-impregnado adere a si mesmo, mas não à superfície metálica
<i>Tack</i> médio	4	Pré-impregnado adere às mãos ou luvas, porém não deixa resíduo de resina
Alto <i>tack</i>	5	Pré-impregnado pegajoso que transfere resina ao toque

Fonte: Adaptado de [51].

Outras metodologias utilizadas no estudo de aderência do pré-impregnado são baseadas na aplicação de cargas de compressão na amostra através de um sensor ou ponteira, seguida da remoção desta carga com medida da força/energia de separação [52,53,54]. O reômetro de placas paralelas é um equipamento que pode ser adaptado para realização deste tipo de análise quando operado no modo *squeeze/pull off*, para o qual a geometria é comprimida (*squeeze*) contra uma amostra depositada na placa de aquecimento (placa Peltier) e tracionada (*pull-off*) até que perca o contato com a amostra, podendo-se ajustar tanto a velocidade de aplicação de carga de compressão/tração quanto os valores de carga máxima. Em geral, embora este tipo de abordagem envolva a utilização de equipamentos específicos e uma metodologia mais elaborada, resultados mais completos e precisos são obtidos. Sendo assim, para a caracterização de *tack* do pré-impregnado no presente trabalho foi utilizado o reômetro de placas paralelas em modo de operação *squeeze/pull off*, utilizando-se amostras circulares de 20mm de diâmetro e espessura de uma única camada de pré-impregnado. As análises foram realizadas em triplicata para cada condição de envelhecimento (tempo de exposição), seguindo-se o procedimento apresentado na Figura 21 e parâmetros apresentados na Tabela 5. Tais parâmetros foram estabelecidos a partir de um conjunto de pré-testes, visando garantir a repetibilidade e aplicabilidade da técnica.

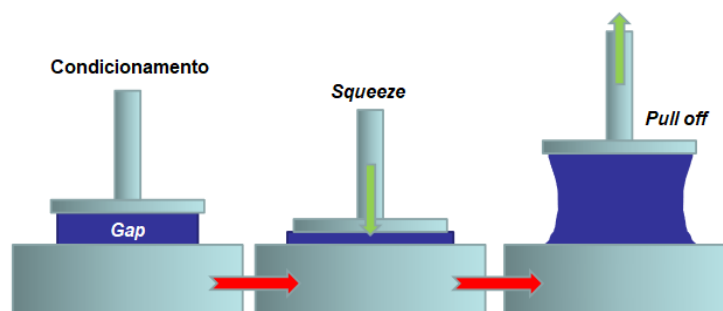


Figura 21 – Metodologia utilizada no ensaio de *tack* em reômetro de placas paralelas.

Fonte: Adaptado de [55].

Tabela 5 – Parâmetros utilizados no ensaio de *tack* em reômetro de placas paralelas.

Etapa	Descrição e parâmetros
Condicionamento da amostra	Condicionamento da amostra em 30°C (temperatura de realização do ensaio) durante 30 segundos.
Compressão (<i>squeeze</i>)	Aplicação de carga de compressão com velocidade de 10µm/s até limite máximo de 35N.
Tração (<i>pull off</i>)	Aplicação de carga de tração com velocidade de 1µm/s até perda de contato da geometria com a amostra.

Fonte: Autora.

A partir do resultado da força normal, denominada força de adesão (F_{ad}) em função do *gap* para a etapa de *pull off*, representado de forma ilustrativa na Figura 22, foram determinadas a força de adesão máxima ($F_{ad-máx}$), pelo ponto de máximo, e a energia de adesão (E_{ad}) pela integração da curva.

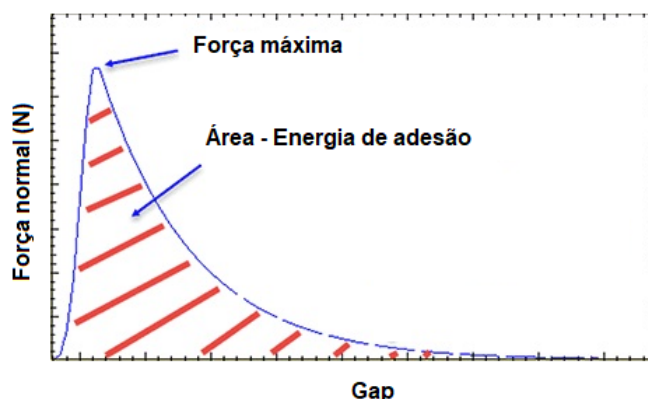


Figura 22 – Resultado da etapa de *pull off* da análise de aderência utilizado para determinação da força máxima e energia de adesão.

Fonte: Adaptado de [56].

3.3.1.4. Concentração de voláteis

Durante o envelhecimento da matéria-prima pré-impregnada, a quantidade de voláteis associados à formulação da resina termorrígida pode variar tanto em função de sua evaporação, quanto da absorção de umidade durante o armazenamento e progressão da reação de cura com o tempo de exposição ao ambiente (*out-time*). Com o objetivo de monitorar esta variação, são encontradas na literatura diferentes metodologias e parametrização de ensaios de concentração de voláteis [57,58,59].

No presente trabalho, foi utilizada uma montagem conforme apresentada pela Figura 23, na qual amostras de pré-impregnado com dimensões de aproximadamente (4x4)cm² foram pesadas juntamente com uma proteção de folha de alumínio, e sua massa inicial (m_1) foi anotada. A massa da folha de alumínio (m_{Al}) também foi medida separadamente. As amostras foram posicionadas juntamente com o alumínio de proteção em suportes metálicos com grades vazadas. A folha de alumínio foi utilizada com o intuito de impedir a aderência da resina nas grades bandeja metálica e, conseqüentemente a influência desta aderência na perda de massa do material, mascarando o resultado.

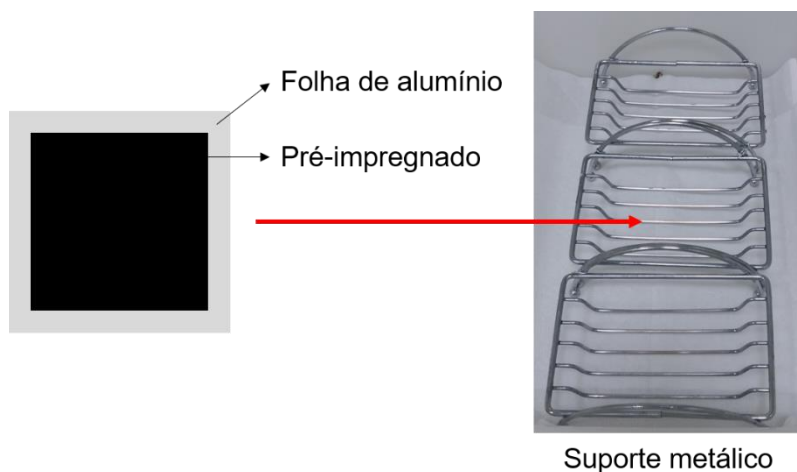


Figura 23 – Montagem utilizada para medida da concentração de voláteis: amostras de pré-impregnados depositadas sobre proteções de folha de alumínio dispostas em suportes com grades metálicas.

Fonte: Autora.

O conjunto apresentado na Figura 23 foi então colocado em estufa ao ar, pré-aquecida na temperatura final de cura (177°C) do material, onde permaneceu por 20 minutos. Após a retirada, o pré-impregnado teve sua massa final (m_2) medida, juntamente com o alumínio de proteção. O cálculo da concentração (conteúdo) de voláteis foi feito conforme Equação (13) para cada uma das três amostras ensaiadas por tempo de exposição (envelhecimento). A justificativa para a escolha do tipo de montagem utilizado no presente trabalho se encontra no item 7.3 (Apêndices) do texto, que apresenta uma análise detalhada dos testes realizados com diferentes tipos de montagem e metodologias encontradas na literatura.

$$\text{Concentração de voláteis (\%)} = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_{Al})} \times 100 \quad (13)$$

3.3.1.5. Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA), também conhecida como análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) é uma técnica na qual uma pequena deformação é aplicada na amostra de forma cíclica, medindo-se a resposta mecânica do material, levando-se em consideração parâmetros como a tensão, temperatura e frequência. De maneira análoga à análise reológica, esta também é uma técnica utilizada para mensurar o comportamento viscoelástico

de materiais, porém, com a possibilidade de aplicação de cargas cíclicas de diferentes naturezas, tais como tração, compressão e flexão.

A caracterização de termorrígidos é feita via análise DMA comumente mediante a aplicação de tensão de flexão, no modo *bending*. Para este tipo de análise o módulo complexo é identificado como E^* , e também representa o quociente entre a tensão (σ) e a deformação (ε), cujo comportamento é análogo ao apresentado para a análise reológica na Figura 19 e Figura 20. O módulo de elasticidade ou de armazenamento é representado por E' , enquanto o módulo de viscosidade ou perda é representado por E'' . A tensão é aplicada na amostra através da montagem apresentada na Figura 24, a partir de um dispositivo de suporte de amostra denominado *dual cantilever* no qual é possível fixar o material em ambas as extremidades, ou deixar uma das extremidades livres (*single cantilever*). Este dispositivo de amostra e o tipo de esforço sofrido por diferentes regiões das amostras submetidas ao ensaio estão apresentados de forma detalhada na Figura 25. Nota-se que, a principal diferença entre o ensaio de flexão em *dual cantilever* para um ensaio de flexão em três pontos é o surgimento de tensões cisalhantes nas extremidades fixas da amostra.

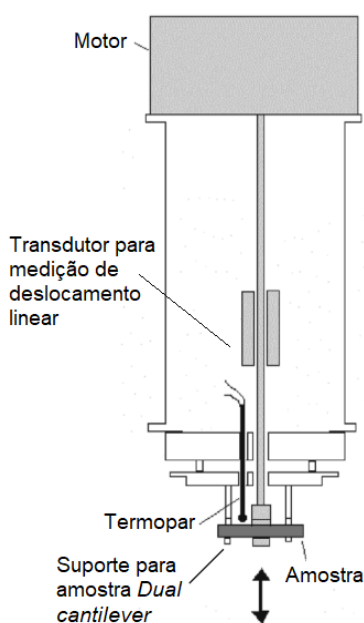


Figura 24 – Montagem para realização da análise dinâmico-mecânica com aplicação de tensão de flexão e utilização do suporte *dual cantilever*.

Fonte: Adaptado de [49].

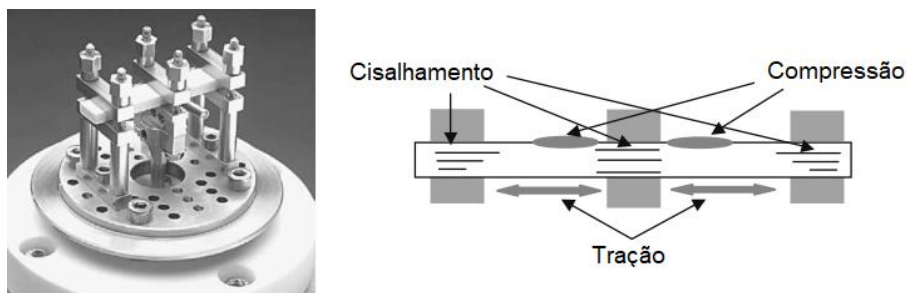


Figura 25 – Dispositivo para suporte de amostras para análise DMA em *dual cantilever* e esforços sofridos por diferentes regiões da amostra durante o ensaio.

Fonte: Adaptado de [49].

Dentre as características de materiais termorrígidos que podem ser extraídas via análise DMA, destacam-se para o objetivo do presente trabalho o comportamento viscoelástico do material durante a cura e a temperatura de transição vítrea para o compósito curado. A utilização deste tipo de técnica para tais aplicações é encontrada em diversos trabalhos na literatura [60,61,62,63] e o detalhamento dos ensaios realizados no pré-impregnado e no compósito serão apresentados a seguir.

As técnicas de DSC e análise reológica são comumente empregadas no estudo da reação de cura de materiais pré-impregnados em função da possibilidade de obter de forma precisa características como a temperatura de transição vítrea (T_g) e a progressão da reação de cura [64,65]. Entretanto, a análise DMA tem se mostrado como uma alternativa interessante para o monitoramento deste tipo de reação, especialmente para pré-impregnados com baixo volume de resina, para os quais a análise reológica é de difícil utilização [61].

Nas análises DMA para o monitoramento da reação de cura do pré-impregnado e determinação da temperatura de transição vítrea dos laminados (material curado), foi utilizado o equipamento DMA Exstar 6000, da marca SII Nanotechnology, com modo de operação *dual cantilever* por se tratar do modo com maior sensibilidade no monitoramento da cura de materiais termorrígidos com sustentação própria, como é o caso de materiais pré-impregnados. Esta afirmação é feita com base em nota técnica da TA Instruments, fabricante de equipamentos de análise térmica [66].

Para o monitoramento da cura via DMA, foram utilizadas amostras de uma única camada de pré-impregnado (~0,2mm de espessura) com dimensões retangulares de 12 x 45mm, envolta em papel alumínio conforme Figura 26, para proteção dos pontos de contato com o suporte de amostras do tipo *dual-cantilever*. A frequência utilizada foi de 1Hz, com força de

1N e amplitude de 10 μ m. O ciclo térmico para a análise DMA foi estabelecido conforme Figura 17, e o comportamento das grandezas de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente de delta ($\tan \delta$) foram analisadas quanto ao comportamento da cura do material.



Figura 26 – Proteção de alumínio utilizada em amostra de pré-impregnado sujeita à análise DMA da reação de cura.

Fonte: Autora.

3.3.1.6. Análise dielétrica

As propriedades dielétricas das resinas termorrígidas são função de sua condutividade iônica, variando conforme a progressão da cura em razão da orientação dos dipolos elétricos permanentes e com a intensidade do campo elétrico [67], da presença e mobilidade de impurezas e aditivos utilizados na manufatura do polímero [68], e da diminuição do momento dipolar por unidade de volume em função do aumento do comprimento da cadeia polimérica e da densidade de reticulação [69]. A condutividade e permissividade, por sua vez, estão associadas com a corrente iônica e rotação dos dipolos no material, para os quais o fluxo de íons pode ser modulado como uma impedância, sendo a análise DEA um dos tipos de análise sensível a esta propriedade a nível molecular, permitindo o acompanhamento da progressão da cura em sistemas termorrígidos [16].

Um exemplo do comportamento do módulo da impedância complexa ($|Z|$) é apresentado na Figura 27, para a qual observa-se que, durante a etapa de aquecimento inicial para que se atinja a temperatura de cura isotérmica, os valores de impedância tendem a decrescer conforme o aumento de temperatura. Tal queda é associada à redução de viscosidade e elevada mobilidade inicial das impurezas. Quando o sistema atinge a temperatura de isoterma, tem-se então um aumento exponencial dos valores de viscosidade iônica, em função do início e progressão da reação de cura. Finalmente, ao atingir as etapas finais de cura, em que a progressão da reação passa a ser regida por difusão no estado sólido, os valores de impedância tendem a se estabilizar. Desta forma, a medida de impedância cobre todas as etapas da cura, sendo, portanto, uma ferramenta de elevado potencial para uso no controle de processamento e monitoramento do envelhecimento de matérias-primas pré-impregnadas.

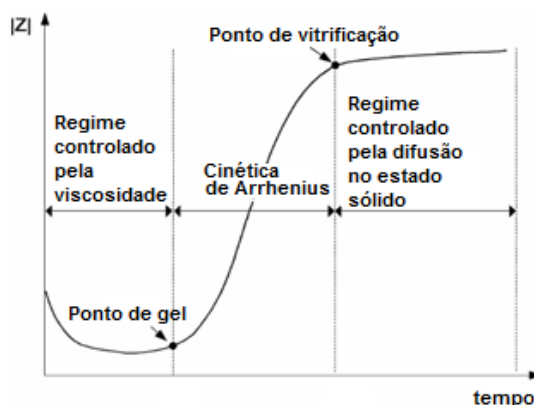


Figura 27 – Curva exemplo da variação de impedância em função do grau de cura para uma resina termorrígida.

Fonte: Adaptado de [70].

Tanto os ensaios para detecção do envelhecimento da matéria-prima quanto a caracterização do comportamento de cura do pré-impregnado foram realizados utilizando o equipamento previamente desenvolvido pela autora em sua dissertação de mestrado [71]. Tal equipamento é composto por sensores de placas paralelas, manufaturados em fenolite cobreada e conectados a um conversor de impedância por meio de um cabo de par trançado, blindado e resistente à altas temperaturas. A montagem para análise está representada esquematicamente pela Figura 28. Todas as análises foram realizadas em 1,5kHz de frequência, sendo este valor determinado também com base no estudo anterior envolvendo a caracterização de cura de resinas termorrígidas utilizando DEA [71]. A Figura 29, por sua vez, apresenta em detalhe a montagem do sensor de placas paralelas utilizada em todas as medições.

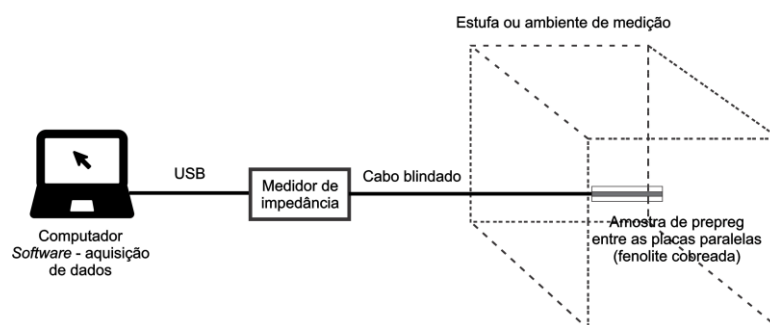


Figura 28 – Representação esquemática da montagem utilizada para medida DEA

Fonte: Adaptado de [71].

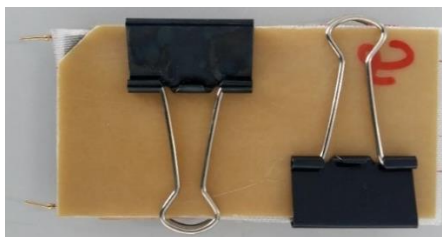


Figura 29 – Montagem do sensor de placas paralelas utilizado para as medições DEA.

Fonte: Autora.

Para a caracterização do envelhecimento e da cura da matéria-prima, seis amostras de uma única camada de *prepreg* com dimensões de (100 x 50) mm² foram sujeitas à análise DEA. A partir destas amostras, foram coletados dados referentes tanto da progressão de cura com o envelhecimento, quanto da influência da umidade e da temperatura do ambiente de medição nas propriedades dielétricas do material. É importante mencionar, ainda, que uma camada de tecido de fibra de vidro poroso (*peel ply*) foi inserida entre as placas paralelas de fenolite cobreada e a amostra de pré-impregnado com o intuito de isolar os efeitos condutores das fibras de carbono. Também foram utilizados prendedores metálicos para garantir que a distância entre as placas permanecesse a mesma. Para 5 destas amostras, quando o tempo de envelhecimento pré-estabelecido foi atingido (0, 5, 15, 30 e 60 dias de exposição), o material foi removido da sala-limpa e submetido ao ciclo de cura proposto pelo fornecedor. A medida foi, portanto, realizada em estufa a ar, e um período extra de 80min em 177°C foi adicionado ao patamar de 120min indicado pelo fornecedor, com o intuito de mapear possíveis atrasos nos fenômenos associados à cura, em função do envelhecimento do *prepreg*.

A amostra restante, por sua vez, foi utilizada para verificar os efeitos da umidade relativa do ambiente nas medidas de propriedades dielétricas, e, consequentemente no monitoramento do envelhecimento do pré-impregnado. Para tal, esta mesma amostra foi removida da sala limpa repetidas vezes (nos tempos pré-estabelecidos de envelhecimento) e sujeita à análise DEA em uma sala com temperatura controlada ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) e umidade variável. Após cada medida, a amostra era devolvida ao ambiente da sala limpa, até atingir o tempo máximo de envelhecimento previsto (60 dias). O preparo de amostras e a sequência de ensaios utilizados na análise DEA estão apresentados de forma esquemática na Figura 30.

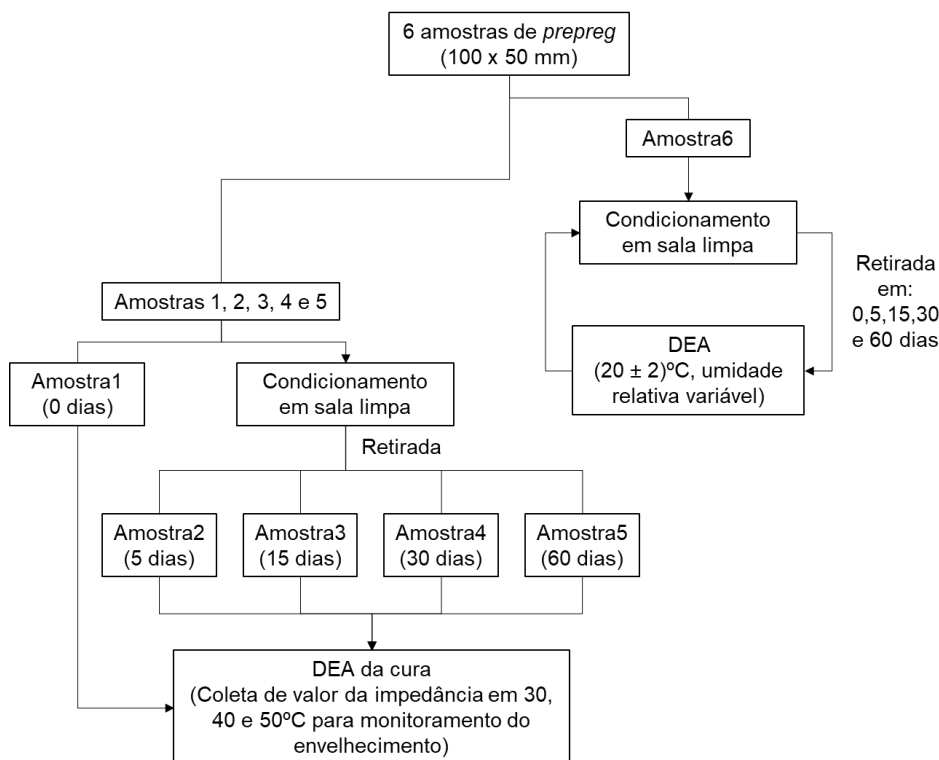


Figura 30 – Metodologia utilizada para realização das medidas DEA de envelhecimento e cura.

Fonte: Autora.

A propriedade dielétrica monitorada no conjunto de análises aqui descrito foi a resistividade iônica, utilizada em sua forma logarítmica ($\log(\rho)$). Sendo esta mesma grandeza denominada por alguns dos autores das principais referências em DEA da cura de termorrígidos como viscosidade iônica (VI) [16]. Os cálculos envolvidos na conversão dos valores de impedância obtidos pelo equipamento em valores de $\log(\rho)$ também estão detalhados no trabalho desenvolvido anteriormente pela mesma autora desta tese [71].

3.3.2. Fabricação dos laminados

Com o objetivo de caracterizar os efeitos da utilização de pré-impregnados envelhecidos no compósito final, placas retangulares de (180x200) mm² foram laminadas manualmente e curadas em autoclave. Ambas as etapas de laminação e cura foram realizadas nas instalações do LEL. Antes do início da laminação, os pacotes selados contendo os kits de camadas de pré-impregnados com diferentes tempos de exposição foram retirados da câmara fria e homogeneizados com o ambiente da sala limpa por aproximadamente 2h. Após esse período, a laminação foi realizada em um molde metálico plano previamente limpo, conforme Figura 31. Dentre os consumíveis apresentados nesta imagem, estão: (1) o tecido desmoldante (*teflon* não

poroso) que cobre praticamente toda a extensão do molde metálico com o objetivo de facilitar a remoção das placas após a cura; (2) o teflon poroso, cujas dimensões excedem em aproximadamente 5mm as dimensões do laminado e (3) as 16 camadas do laminado empilhadas na orientação $[0/90]_{8s}$.

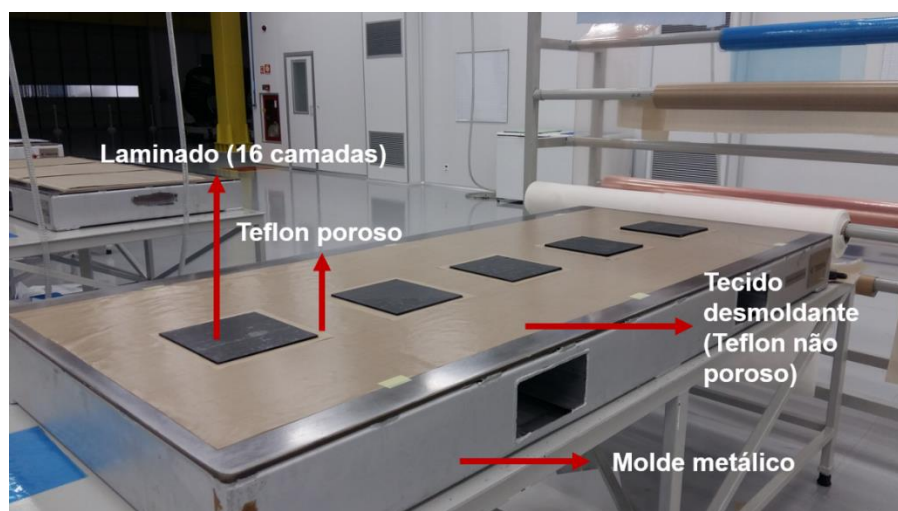


Figura 31 – Primeira etapa de laminação dos compósitos: molde metálico, desmoldante, *teflon* poroso e laminado (16 camadas).

Fonte: Autora.

Em seguida, os laminados foram cobertos com mais uma camada de *teflon* poroso, seguida por uma camada de filme desmoldante azul, conforme apresentado pela Figura 32.



Figura 32 – Segunda etapa da laminação dos compósitos: inserção de outra camada de *teflon* poroso e uma camada de filme desmoldante azul sobre os laminados.

Fonte: Autora.

Finalmente, a montagem foi coberta com uma manta de tecido absorvente de fibra de poliéster (*breather*), para absorver o excesso de resina da peça durante o processamento. Sobre a manta, foi fixada a bolsa de vácuo, colada nas bordas do molde com o auxílio de uma fita selante de vácuo, conforme apresentado na Figura 31. Também foram acoplados à montagem 3 bicos e 3 sensores de vácuo, sendo os 3 primeiros utilizados para aplicar o vácuo na bolsa os 3 últimos para a medida e controle da pressão durante a cura em autoclave. A escolha pela utilização de 3 bicos de vácuo se baseou na melhor distribuição do vácuo, a fim de evitar que peças mais distantes do ponto de aplicação do vácuo ficassem sujeitas à diferentes pressões em função do possível estrangulamento da bolsa em determinados pontos. A fim de monitorar a temperatura durante a cura também foram inseridos termopares dentro da bolsa de vácuo.



Figura 33 – Terceira etapa da laminação: cobertura do molde com a manta, colagem da bolsa de vácuo e inserção dos bicos de vácuo e termopares.

Fonte: Autora.

A compactação prévia dos laminados foi feita por meio da aplicação de uma etapa de pré-vácuo (0,88 bar) à bolsa, antes da inserção da montagem na autoclave (Figura 35). Na sequência, o molde foi, então, inserido em autoclave para início da cura, conforme ciclo apresentado na Figura 34. Após a cura, o molde metálico foi retirado da autoclave (Figura 36) e os laminados foram extraídos manualmente e identificados em função do tempo de exposição da matéria-prima utilizada em sua confecção, seguindo para a etapa de corte e caracterização do compósito.

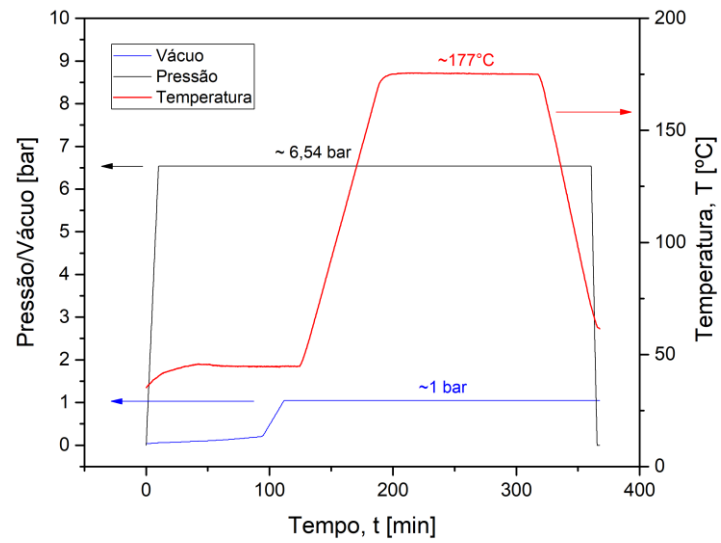


Figura 34 – Ciclo de cura utilizado em autoclave para fabricação dos laminados.

Fonte: Autora.

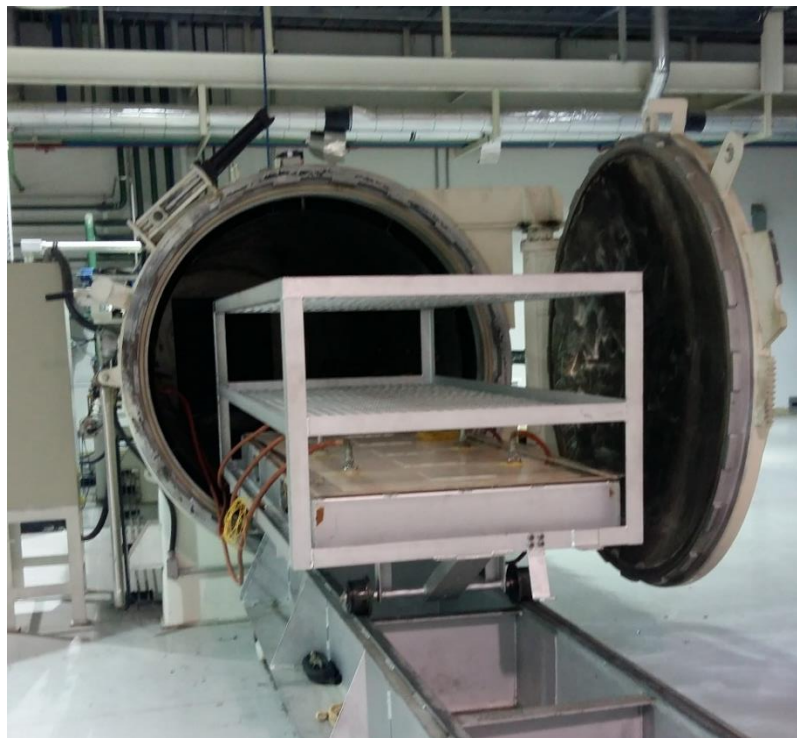


Figura 35 – Inserção do molde na autoclave após a compactação prévia dos laminados por aplicação de vácuo.

Fonte: Autora.

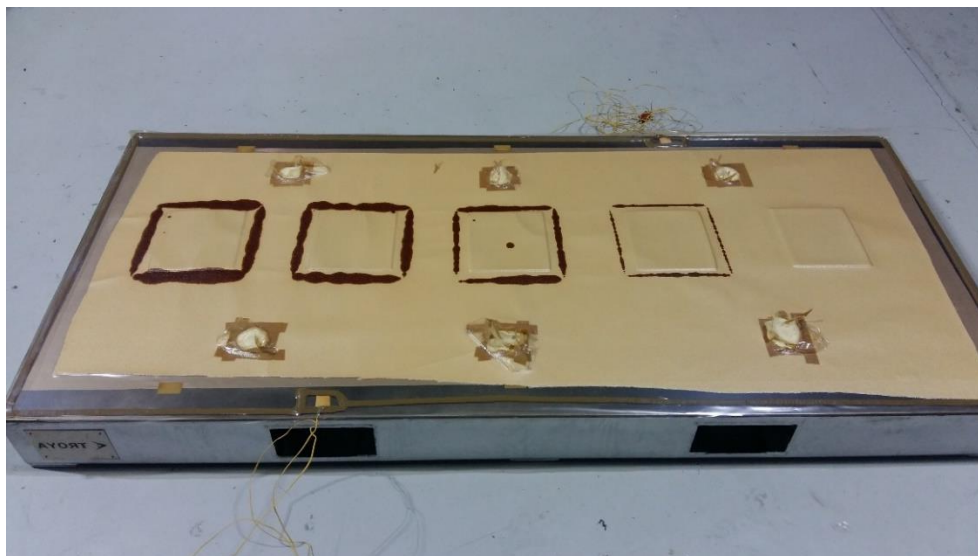


Figura 36 – Laminados após a cura em autoclave.

Fonte: Autora.

3.3.3. Caracterização dos laminados

3.3.3.1. Análise por ultrassom e corte de corpos de prova

Dentre as diversas metodologias de análises não destrutivas utilizadas na caracterização de compósitos, a análise por ultrassom tem posição de destaque em função de uma série de vantagens, tais como: alto poder de penetração, permitindo a caracterização de descontinuidades profundas, e alta sensibilidade [20]. Este tipo de ensaio se baseia na geração de ondas mecânicas de alta frequência, direcionadas para interagir com diversas características do material a ser testado. Desta interação, resultam fenômenos de atenuação e/ou retorno por meio de reflexões da onda original.

Quando aplicado à caracterização de compósitos, usualmente, a técnica utilizada para realização de análise por ultrassom é a de transmissão por registro de dados do tipo “C-scan”, para a qual os resultados são fornecidos em um sistema gráfico que corresponde à planta da peça, com dimensão e posição de possíveis descontinuidades. Além disso, outras propriedades que podem ainda ser determinadas com base neste tipo de caracterização são: orientação das fibras, relação fibra/matriz e distribuição de resina; delaminação, porosidade e danos por impacto, propriedades elásticas e tensões residuais [72].

No presente trabalho, a análise por ultrassom foi realizada com dois principais objetivos, sendo: (1) caracterizar os corpos de prova quanto à possível presença de porosidade para futura correlação com o volume de vazios por Arquimedes e (2) orientar o corte e seleção de corpos

de prova para as análises de caracterização dos laminados. Para esta análise, foi utilizado um equipamento manual (Olympus OMNIScanSX) e uma sonda do tipo *linear array*, com 16 elementos, da mesma marca que o equipamento (Olympus). O laminado foi posicionado em uma bandeja e sua movimentação inibida por meio de limitadores flexíveis prateados, conforme Figura 37. A inspeção foi realizada manualmente utilizando a água como meio, e estando a sonda presa a guias para movimentação no plano do laminado.

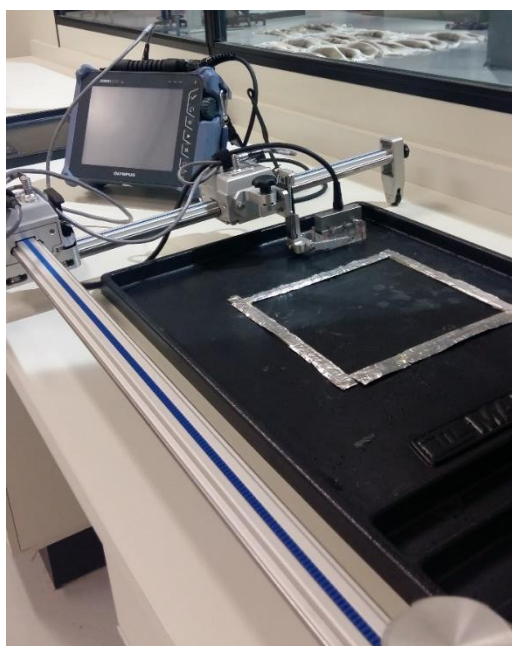


Figura 37 – Montagem para caracterização dos laminados via ultrassom.

Fonte: Autora.

A partir das imagens obtidas via inspeção por ultrassom, foram elaborados mapas de corte, conforme a Figura 38, para extração de corpos de prova para as análises descritas a seguir (Arquimedes, DMA e cisalhamento interlaminar - ILSS). Em função da uniformidade das imagens obtidas para laminados com um mesmo tempo de exposição, a distribuição dos corpos de prova foi realizada de forma a promover um melhor aproveitamento da placa e garantir que para cada análise houvesse um corpo de prova com alta, média e baixa atenuação a fim de medir a dispersão de propriedades em regiões dentro de uma mesma placa. O mesmo critério foi aplicado à seleção dos três corpos de prova que serão sujeitos a cada uma das análises. Após a definição do mapa de corte, os corpos de prova foram extraídos de cada placa utilizando-se a

máquina de corte Router CNC, com fresa de topo de 3mm de diâmetro. Após o corte, os corpos de prova tiveram suas bordas lixadas manualmente para remoção de rebarbas.

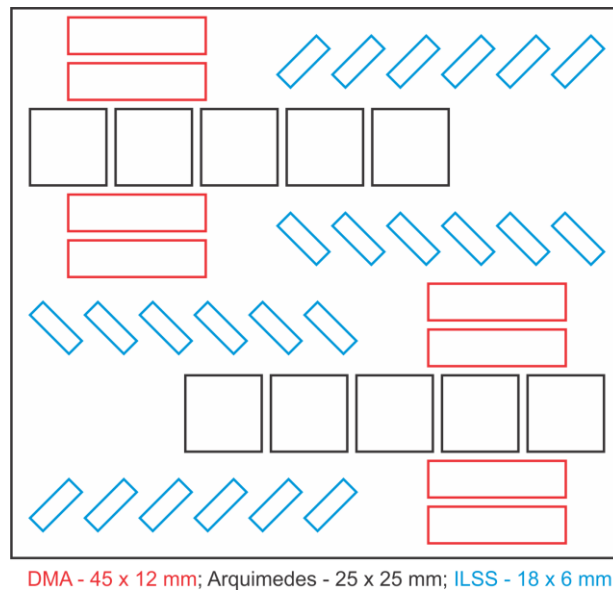


Figura 38 – Mapa de corte de corpos de prova a partir dos laminados (180x200mm).

Fonte: Autora.

3.3.3.2. Análise por Arquimedes

A análise de composição volumétrica do compósito foi realizada por meio da metodologia de Arquimedes, com base nas diretrizes da norma ASTM D3171-15 – Metodologia II [73]. Para tal, cinco amostras de (25x25) mm² foram selecionadas dentre as extraídas dos laminados, conforme apresentado anteriormente na Figura 38, e sujeitas a um banho ultrassônico durante 10min. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 80°C, durante 8 horas. E os pesos secos e úmidos de cada amostra foram determinados em balança analítica de 4 casas decimais (Sartorius). A densidade destas amostras foi então calculada, com base na ASTM D792-13 [74], seguido do cálculo do conteúdo em volume de fibra (V_f) e resina ou matriz (V_m), utilizando as Equações (14) e (15). Nestas equações, A_r é o peso de uma camada de reforço (fibra) por unidade de área; N é o número de camadas presente na amostra, ρ_f , ρ_m e ρ_c são as densidades do reforço, da matriz e do compósito, respectivamente; h é a espessura da amostra e W_m é o conteúdo de matriz, em peso, também calculado a partir da ASTM D792-13. Finalmente, o volume de vazios (V_v), foi também calculado a partir da Equação (16).

$$V_f = \frac{(A_f \times N \times 0.1)}{(\rho_f \times h)} \quad (14)$$

$$V_m = W_m \times \left(\frac{\rho_c}{\rho_m} \right) \quad (15)$$

$$V_v = 100 - V_f - V_m \quad (16)$$

3.3.3.3. Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica do material curado foi realizada com o intuito de explorar a relação entre o comportamento viscoelástico do compósito com o envelhecimento da matéria-prima utilizada na sua fabricação. Sendo assim, as análises foram conduzidas também no equipamento DMA Exstar 6000, da marca SII Nanotechnology, com modo de operação *dual cantilever* em corpos de prova de dimensão aproximada de (12x45x3) mm em frequência de ensaio de 1Hz. As análises foram realizadas com base na norma ASTM D7028, em ciclo térmico dinâmico partindo da temperatura ambiente até 270°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min, sem a utilização de gás de purga. A força aplicada foi de 4N, com amplitude de deformação calculada para cada corpo de prova a fim de obedecer ao limite máximo de deformação de 0,01% sugerido pela norma.

3.3.3.4. Ensaio de cisalhamento interlaminar

O ensaio de cisalhamento interlaminar (ILSS) é um dos ensaios mais utilizados para avaliação qualitativa de materiais compósitos, em função da utilização de pouca quantidade de matéria-prima e facilidade de fabricação de corpos de prova [20]. Realizado com o intuito de caracterizar propriedades fora do plano em vigas curtas, este ensaio é baseado na aplicação de carga na região central da viga quando esta é colocada sobre dois apoios.

No presente trabalho, este tipo de ensaio foi realizado conforme o procedimento descrito na ASTM D2344 [75], com o objetivo de fornecer uma medida indicativa do desempenho mecânico final de compósitos manufaturados a partir de matérias-primas envelhecidas. Para tal, os cinco corpos de prova utilizados foram selecionados à partir daqueles extraídos dos laminados, conforme Figura 38, com dimensões de 6 x 18 mm, conforme recomendado pela norma com base na espessura de ~3 mm do laminado. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca INSTRON. A distância entre os apoios adotada

corresponde à uma relação de 4:1 (distância: espessura). O dispositivo utilizado para determinação da resistência ao cisalhamento interlaminar está apresentado na Figura 39.



Figura 39 – Dispositivo de ensaio utilizado na determinação da resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito fabricado a partir de *prepregs* com diferentes tempos de envelhecimento.

Fonte: Autora.

A resistência ao cisalhamento interlaminar aparente (τ) foi calculada de acordo com a Equação (17), em que P_{falha} é a carga correspondente a ruptura da amostra e A a área da seção (largura x espessura), também conforme a norma ASTM D2344 [75].

$$\tau = \frac{3}{4} \times \frac{P_{falha}}{A} \quad (17)$$

3.3.3.5. Análise por microscopia óptica

As análises por microscopia óptica foram realizadas com o intuito de identificar a presença de algum tipo de defeito ou especificidade visual nas amostras de compósitos fabricadas a partir da matéria-prima pré-impregnada com diferentes tempos de envelhecimento.

Para tal, duas amostras por condição de envelhecimento foram seccionadas, e embutidas em resina epóxi, seguindo para lixamento e polimento, realizados em lixadeira automática da marca Buehler. A sequência de lixamento foi composta de 6 etapas, conforme Tabela 6.

Tabela 6 – Sequência de lixamento e polimento de amostras durante preparação para microscopia óptica.

Lixa/Pano	Rotação cabeçote/prato (rpm)	Força (N)	Duração
P200	60/250	20	45 s
P400	60/250	20	45 s
P1200	60/250	20	45 s
Pano com fluido de 6 μm	50/150	27	5 min
Pano com fluido de 3 μm	30/150	27	5 min
Pano com fluido de 1 μm	30/150	27	1min30s

Fonte: Autora.

Após o polimento, as amostras foram analisadas em microscópio opto-digital Olympus DSX500 de forma comparativa em função do tempo de exposição, levando em conta principalmente, a presença de defeitos, tais como porosidade/vazios.

3.3.4. Considerações gerais sobre a apresentação dos resultados

Em função do volume de dados a serem apresentados, alguns critérios foram adotados para facilitar a interpretação dos resultados, mantendo-se o foco na influência do tempo de exposição nas propriedades do pré-impregnado e do compósito.

O primeiro critério adotado foi o de que para cada propriedade medida em função do tempo ou temperatura para uma determinada análise (exemplo: fluxo de calor em função da temperatura obtido via análise DSC dinâmica) foi calculada uma curva média com base na média ponto a ponto das curvas obtidas para cada uma das três amostras com o mesmo tempo de exposição (triplicata), sujeitas à referida análise. As curvas médias obtidas para cada tempo de envelhecimento foram então dispostas em um único gráfico para cada propriedade medida, a fim de comparar a variação do comportamento da amostra durante o ensaio em função do tempo de exposição. A fim de validar a aplicabilidade deste critério em termos comparativos,

para cada curva média, também foi calculado o desvio padrão ponto a ponto, apresentado na forma de tabelas no item 7.4 (Apêndices) deste documento. Esta abordagem visa dispor as curvas de materiais com diferentes tempos de exposição em um mesmo gráfico, permitindo a comparação visual direta entre estas amostras.

Ressalta-se que as propriedades determinadas a partir das curvas de cada análise (por exemplo: temperatura de *onset* determinada a partir da análise DSC dinâmica) não foram calculadas a partir da curva média, mas sim, individualmente. A partir dos valores de cada uma das três amostras com um mesmo tempo de exposição, para os quais também foram calculados os desvios, apresentados de forma comparativa em gráficos que relacionam cada uma destas propriedades com o tempo de tempo de exposição (envelhecimento).

O segundo critério, diz respeito à massa de amostra. Conforme mencionado anteriormente, o pré-impregnado é uma matéria-prima intermediária composta pelo reforço e pela matriz. Sendo assim, para propriedades extensivas é comum a sugestão da normalização dos valores em função da massa de matriz ou de reforço [57], que pode ser calculada com base no teor nominal (informado pelo fornecedor da matéria-prima) ou pela utilização de metodologias de cálculo dos teores de matriz e reforço aplicadas a cada amostra. No entanto, durante a revisão da literatura, os principais trabalhos com resultados de propriedades extensivas comparativos aos apresentados na tese para *prepregs* com formulação semelhante, o fazem com base na massa total de amostra (matriz e reforço) [76,77]. Além disso, para a correção da massa de cada amostra, seria necessário adicionar cerca de 30 análises de termogravimetria (TGA) de longa duração (~2h) em atmosfera inerte, o que acabaria por elevar o custo das análises, que dependeriam da utilização de instalações diferentes das do NTC e LEL. Sendo assim, na normalização de todas as propriedades extensivas da etapa de caracterização da matéria-prima foi considerada a massa total de amostra (matriz + reforço).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da matéria-prima

4.1.1. Calorimetria exploratória diferencial

4.1.1.1. Análise DSC dinâmica

A Figura 40 apresenta as curvas médias do fluxo de calor normalizado (W/g) em função da temperatura para cada tempo de envelhecimento. É possível observar um decréscimo nos valores de fluxo de calor para as amostras de 30 e 60 dias em relação às amostras de 0, 5 e 15 dias. Tal redução é um indicativo da perda de reatividade em função da progressão da reação de cura com o envelhecimento, uma vez que o calor liberado durante a análise é proporcional ao número de grupos reagidos [18]. Comparando-se as curvas da média da triplicata das amostras com 0, 5 e 15 dias de exposição, é observada uma pequena diferença entre as curvas de fluxo de calor que contradiz a tendência decrescente do fluxo de calor com o envelhecimento. Tal contradição pode, no entanto, ser explicada em função de variações no teor de resina, devido às perdas que podem ocorrer durante o preparo das amostras e/ou diferenças na distribuição da resina ao longo do pré-impregnado [57].

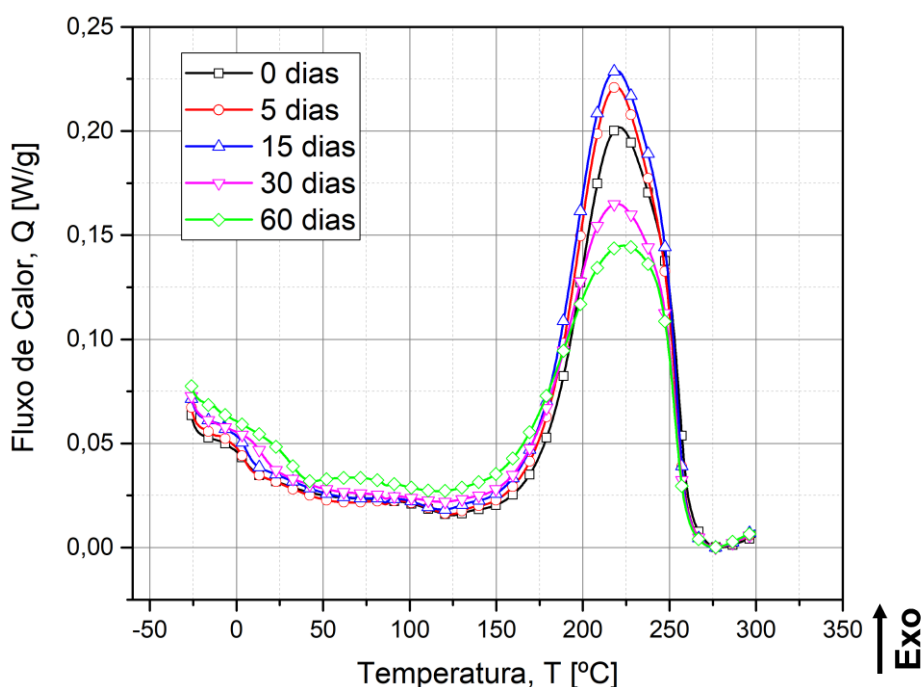


Figura 40 – Fluxo de calor em função da temperatura obtido via DSC dinâmica das amostras com diferentes tempos de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

Ainda na Figura 40 , é possível observar que todas as curvas apresentam um pico de fluxo de calor exotérmico associado à reação de cura do pré-impregnado. A partir deste pico, foram determinadas as temperaturas de início (T_{onset}) e de taxa máxima (T_{pico}) de cura para os diferentes tempos de envelhecimento. A temperatura de início da reação em função do envelhecimento está apresentada na Figura 41, onde é possível observar uma tendência decrescente linear destes valores, indicando um adiantamento em até aproximadamente 20°C da cura em função do tempo de exposição, também evidenciado por outros autores [78], embora não seja apresentada uma clara explicação do fenômeno. Uma possível razão para a redução da temperatura de início da cura seria o caráter autocatalítico da reação entre as aminas primárias e o grupo epóxi para temperaturas acima de 140°C [77]. Tal reação é identificada por alguns autores [77,76] como uma das que ocorrem durante a cura de resinas epóxis e, em função deste caráter, pode ser favorecida quanto maior a quantidade de produtos formados (material curado) durante o envelhecimento. Os valores de T_{onset} foram ajustados linearmente, gerando a Equação (18) em que t_{env} é o tempo de envelhecimento em dias. De acordo com Costa et al. [79], a temperatura adequada para o processamento isotérmico do material deve ser escolhida próxima da temperatura de início (T_{onset}) para garantir que a cura ocorra de forma mais lenta e para que haja tempo suficiente para a liberação de voláteis evitando a formação de porosidade na peça final. Com base nessa afirmação, a Equação (18) pode, portanto, ser utilizada a fim de prever uma possível redução da temperatura de cura para processamento de matéria-prima envelhecida, garantindo redução do consumo de energia durante o processamento.

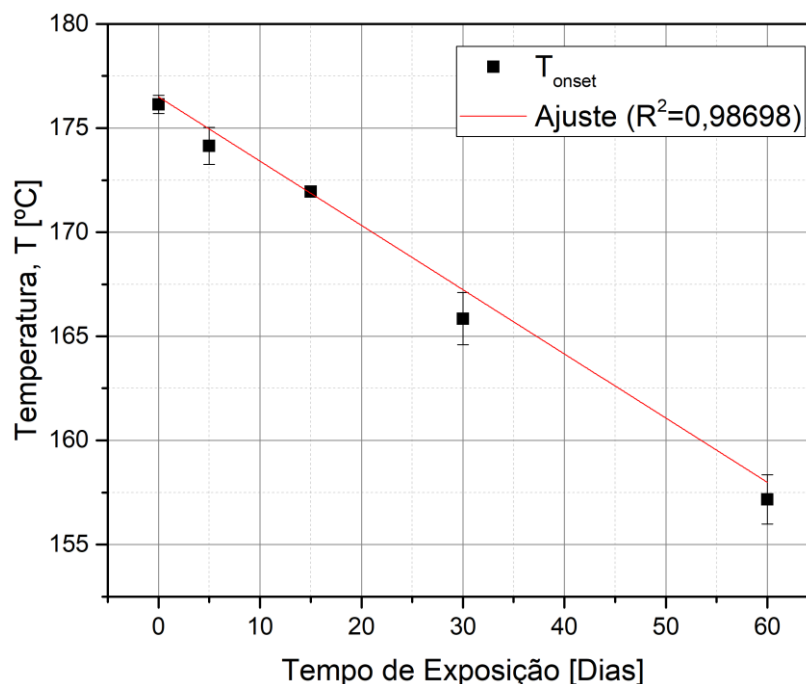


Figura 41 – Temperatura de início da reação (T_{onset}) para DSC dinâmico em função do tempo de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

$$T_{onset} = 176,50 - 0,31 \times t_{env} \quad (18)$$

A temperatura de pico (T_{pico}) em função do envelhecimento está apresentada na Figura 42. Embora haja uma aparente variação dos valores em função do tempo de exposição, quando considerados os desvios, observa-se que tal variação pode ser desconsiderada, sendo os valores médios mínimo e máximo de $(219,77 \pm 0,25)$ °C e $(226,91 \pm 4,82)$ °C, respectivamente. Estes valores estão próximos aos encontrados na literatura para um pré-impregnado de formulação semelhante [76], para a cura em altas temperaturas, em que predominam as reações de eterificação e homopolimerização, para as quais os efeitos do aquecimento se sobrepõem aos efeitos do grau de pré-cura atingido durante o envelhecimento [18,76].

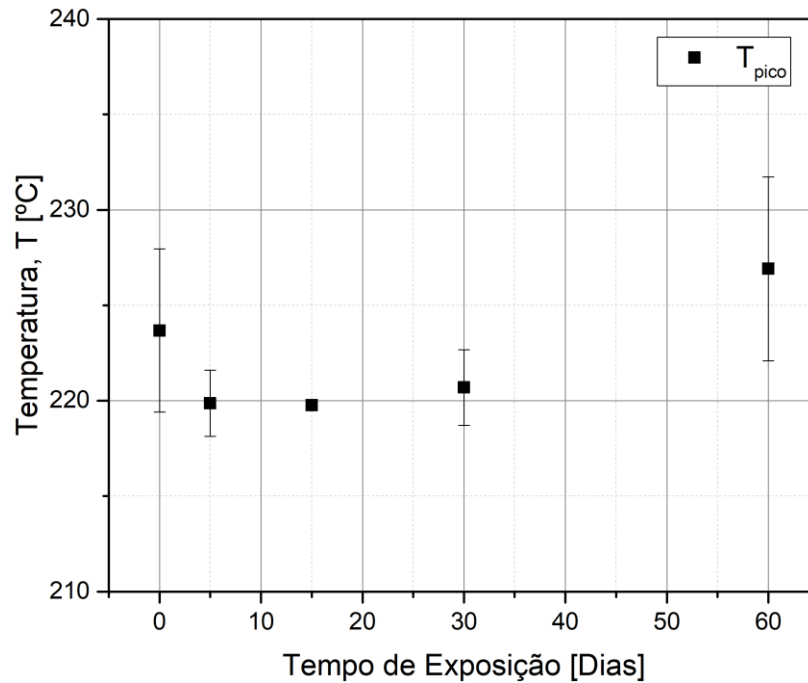


Figura 42 – Temperaturas de pico (T_{pico}) obtidas a partir do DSC dinâmico em função do tempo de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

4.1.1.2. Temperatura de transição vítrea do pré-impregnado

A Figura 43 apresenta as temperaturas de transição vítrea do *prepreg* (T_{g-sub}) em função do tempo de exposição, determinadas a partir das análises de DSC dinâmicas pela variação na capacidade térmica representada pelo degrau na linha base entre 0 e 50°C na Figura 40. É possível notar um crescimento de ordem quadrática nos valores, para os quais foi feito um ajuste que gerou a Equação (19), em que t_{env} é o tempo de exposição em dias.

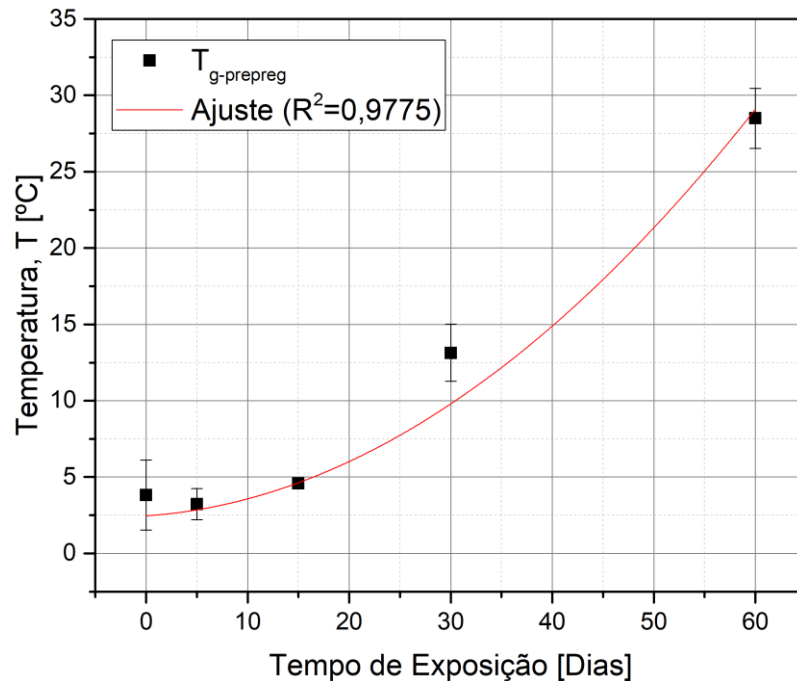


Figura 43 – Temperatura de transição vítrea subambiente (T_{g-sub}) do pré-impregnado em função do tempo de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

$$T_{g-prepreg} = 2,46 + 0,04 \times t_{env} + 0,01 \times t_{env}^2 \quad (19)$$

O aumento da $T_{g-prepreg}$ em função do tempo de envelhecimento da matéria-prima pré-impregnada também é observado por outros autores [24,80,48]. Para todos os casos citados este aumento é linear, tendência que confirma a teoria da temperatura de transição vítrea proposta por Stutz [81], na qual a T_g aumenta linearmente com o grau de cura. Entretanto, no estudo apresentado por Kim et al. [6] também foi observado um crescimento de ordem quadrática dos valores que é justificado pelo fato de a $T_{g-prepreg}$ estar associada à quantidade de grupos terminais não reagidos. Portanto, um decréscimo na quantidade destes grupos em função do envelhecimento de forma quadrática (reação autocatalítica) é identificado como a justificativa para um aumento na temperatura de transição vítrea subambiente em função da redução da mobilidade dos segmentos. Também se faz importante mencionar que os parâmetros encontrados para a Equação (19) estão próximos aos encontrados pelo autores deste estudo [6].

4.1.1.3. Entalpia de cura dinâmica

Para todos os tempos de exposição em dias, foram calculados os valores de entalpia de reação por meio da integração da curva de fluxo de calor em função da temperatura, conforme

descrito na metodologia. Neste cálculo, também foi considerada a massa total da amostra (resina + reforço). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 44, na qual é possível observar que a entalpia está entre 100-170 J/g, aproximadamente, sendo estes valores próximos aos encontrados por outros autores para a cura de pré-impregnados [63,82,83].

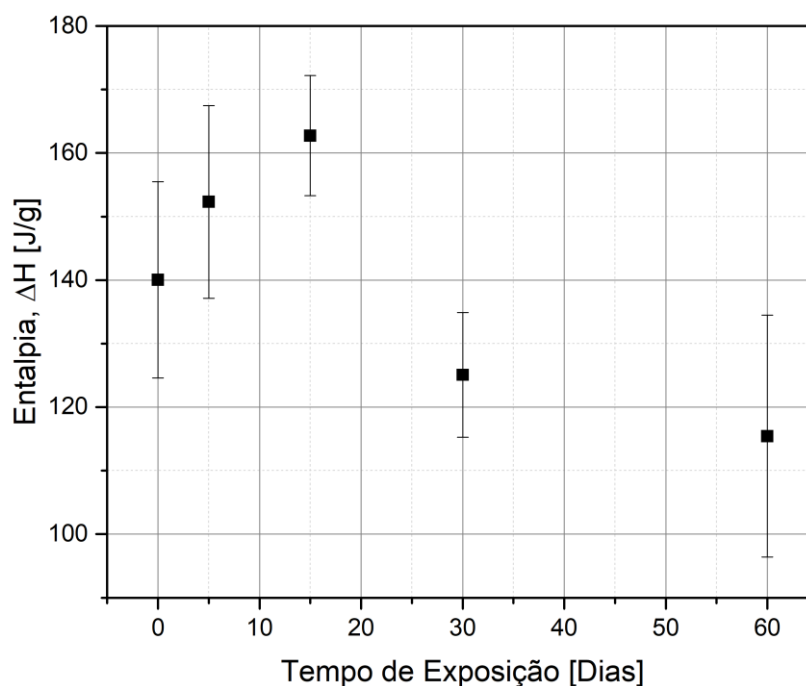


Figura 44 – Entalpia (ΔH_{total}) da reação de cura do pré-impregnado calculada a partir das análises de DSC dinâmicas em função do tempo de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

Em uma análise semelhante à apresentada para o fluxo de calor, nota-se na Figura 44 que os valores de entalpia são inferiores para os maiores tempos de exposição (30 e 60 dias), conforme observado também por outros autores [24,57], indicando a progressão da reação de cura durante o envelhecimento. Também para os valores de entalpia é observado um desvio entre amostras de mesmo tempo de exposição associado à variação no teor de resina em função de perdas durante o preparo de amostra e variações na distribuição da resina ao longo do pré-impregnado.

A partir dos valores de entalpia, foi calculado o grau de pré cura ($\alpha_{pré}$), a partir da Equação (3), para a matéria-prima pré-impregnada com base no maior valor de entalpia obtido para o material com 0 dias de envelhecimento, conforme descrito anteriormente na seção de metodologia. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 45, na qual nota-se, apesar do

desvio, uma tendência de crescimento destes valores em função do tempo de exposição, indicando também a progressão da cura com o envelhecimento.

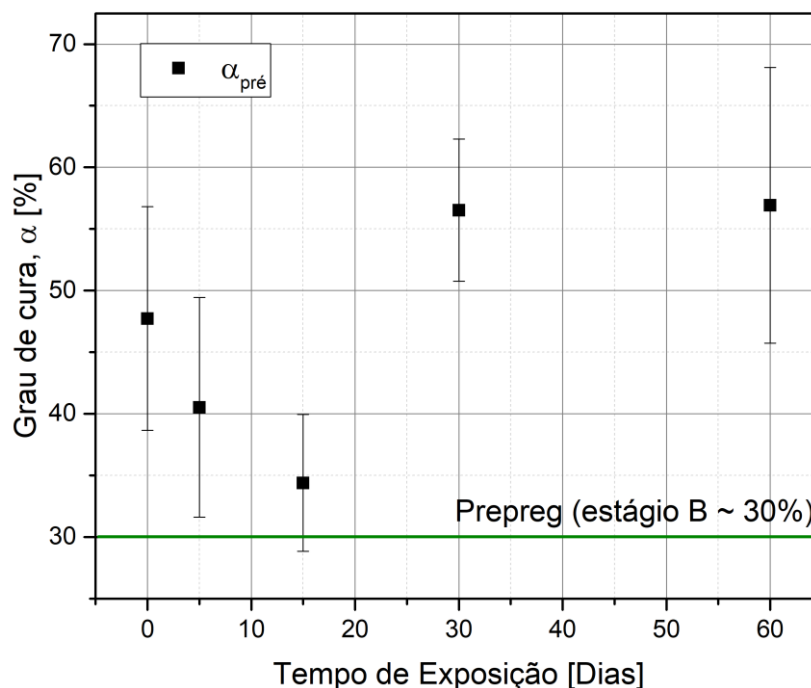


Figura 45 – Grau de pré cura ($\alpha_{pré}$) do pré-impregnado em função do tempo de exposição (envelhecimento) calculado a partir da análise DSC dinâmica.

Fonte: Autora.

A partir da Figura 45 é possível observar ainda que o valor médio máximo de pré cura atingido pelo pré-impregnado durante o envelhecimento é de aproximadamente 70%, sendo que destes, apenas cerca de 55% são resultantes do processo de envelhecimento, sendo os outros ~30% o valor associado ao estágio B atingido pelo material durante sua manufatura [13]. Valores semelhantes são encontrados na literatura por meio de medidas diretas [57] e indiretas [80] do grau de pré cura máximo obtido em função do envelhecimento.

4.1.1.4. Estudo cinético

Conforme descrito na metodologia, a fim de verificar a aplicabilidade do modelo cinético proposto pela ASTM E2041, uma amostra do material com 0 dias de exposição foi sujeita a uma análise DSC isotérmica em 185°C durante 60 min, cujo resultado de fluxo de calor em função do tempo está apresentado na Figura 46. Nota-se por esta figura, que, de acordo com a classificação proposta pela ASTM E2041 (Figura 16), o material apresenta ordem de reação n para a reação de cura em alta temperatura, mesmo que haja uma tendência de comportamento autocatalítico durante a progressão da cura em temperatura ambiente (envelhecimento) [18,43].

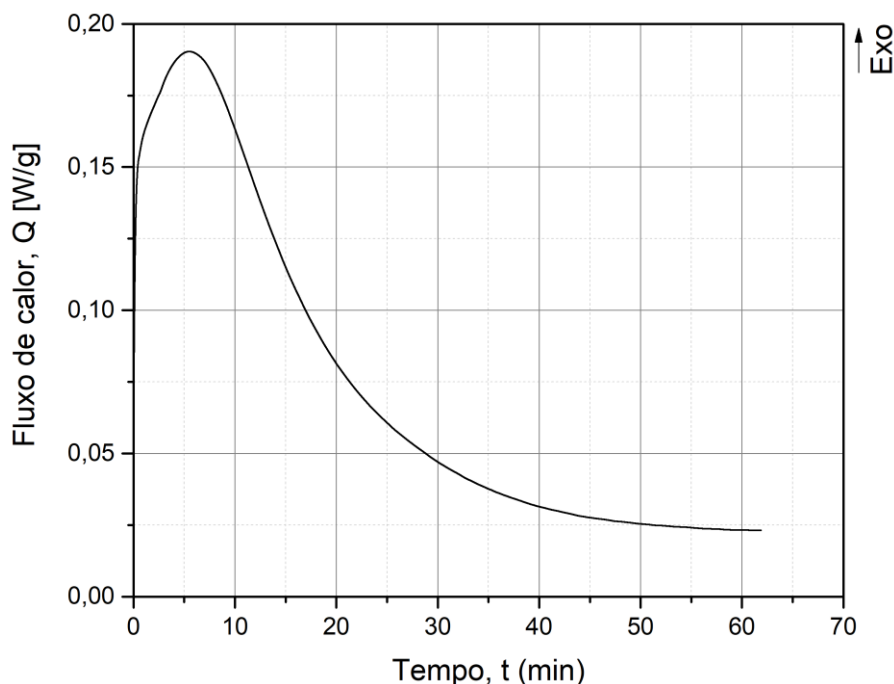


Figura 46 – Análise DSC isotérmica para classificação da reação de cura do pré-impregnado em ordem n ou autocatalítica.

Fonte: Autora.

Entretanto, classificações divergentes foram encontradas na literatura. Zhang et al. [77], por exemplo, afirmam que a reação de cura para um pré-impregnado com formulação semelhante ao estudado no presente trabalho é autocatalítica para temperaturas acima de 140°C, muito embora a taxa máxima de reação ocorra para um grau de conversão de aproximadamente 10%. Nam e Seferis [76], por outro lado, afirmam a existência de um mecanismo de ordem n para a reação entre aminas primárias e grupos epóxis e de um mecanismo autocatalítico para as reações de eterificação e homopolimerização durante a cura.

Desta forma, após o cálculo dos valores de grau de cura (α) para cada uma das análises dinâmicas de acordo com a Equação (2), estes valores foram então utilizados na estimativa dos parâmetros cinéticos de energia de ativação (E_a), ordem de reação (n) e fator pré-exponencial ($\ln(A)$) através do modelo de Borchardt e Daniels para o material em cada tempo de exposição. Os parâmetros cinéticos foram então aplicados na Equação (10), permitindo a estimativa do grau de cura para a reação isotérmica em 185°C. O grau de cura estimado pelo modelo (α_{modelo}) foi então confrontado com os valores experimentais ($\alpha_{experimental}$) para a cura isotérmica em 185°C (Figura 46), conforme Figura 47, afim de validar a aplicabilidade do modelo escolhido.

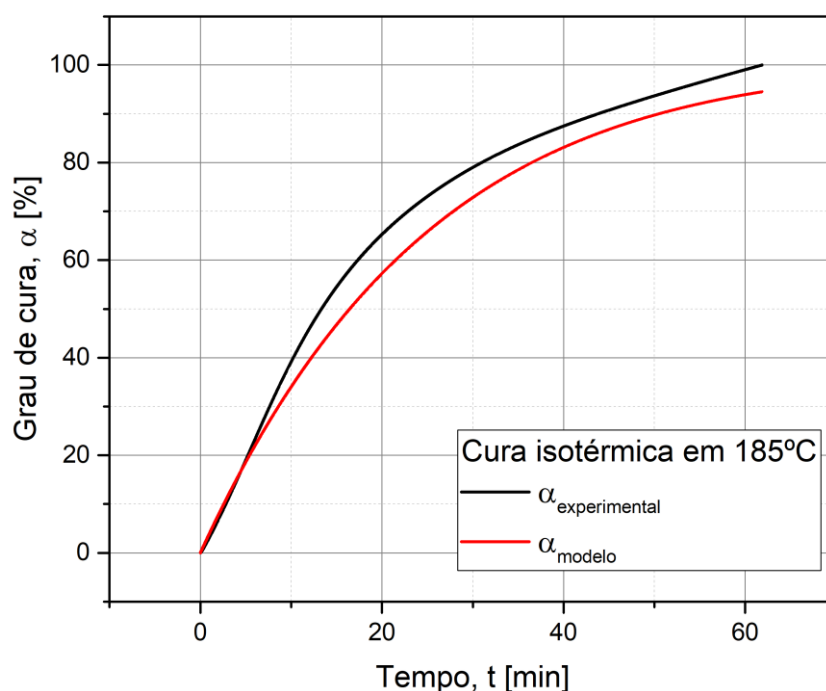


Figura 47 – Validação do modelo cinético utilizado (ASTM E2041) por meio da comparação do grau de conversão experimental e estimado pelo modelo em ciclo de cura isotérmica (185°C).

Fonte: Autora.

Nota-se, na Figura 47 uma pequena divergência entre o grau de cura estimado e o grau de cura experimental, o que valida a aplicabilidade do modelo de Borchardt e Daniels, segundo a metodologia proposta pela ASTM E2041 apesar da incerteza quanto à classificação da ordem de reação. Reconhece-se a possibilidade de maior precisão dos resultados por meio da aplicação dos denominados modelos cinéticos livres ou até mesmo pela aplicação de um modelo de reação autocatalítico. Entretanto, a metodologia envolvida nestes modelos demanda um conjunto maior (mínimo 3) de análises dinâmicas e/ou isotérmicas, que, para serem realizados em triplicata para cada um dos cinco tempos de exposição representariam um acréscimo considerável de análises na matriz de ensaios planejada para a tese. Considerando-se o foco do presente trabalho, considerou-se como satisfatória a proximidade entre o modelo de Borchardt e Daniels e os dados experimentais, sendo este modelo desenvolvido a partir de uma única análise dinâmica para todas as amostras.

A Figura 48 apresenta os valores de energia de ativação em função do tempo de exposição em dias, calculados via ASTM E2041 [45]. Nota-se que os valores estão dentro do previsto na literatura para reações em resinas epoxídicas (50 – 100 kJ/mol) [46] apresentando uma tendência linear de redução em função do tempo de exposição, a partir da qual foi feito o

ajuste descrito pela Equação (20) em que t_{env} representa o tempo de exposição em dias. Outros autores também reportam um decréscimo nos valores de energia conforme o *out-time* progride [24,84], que consideram como um indicativo de que um grau de conversão considerável é atingido durante o envelhecimento em temperatura ambiente.

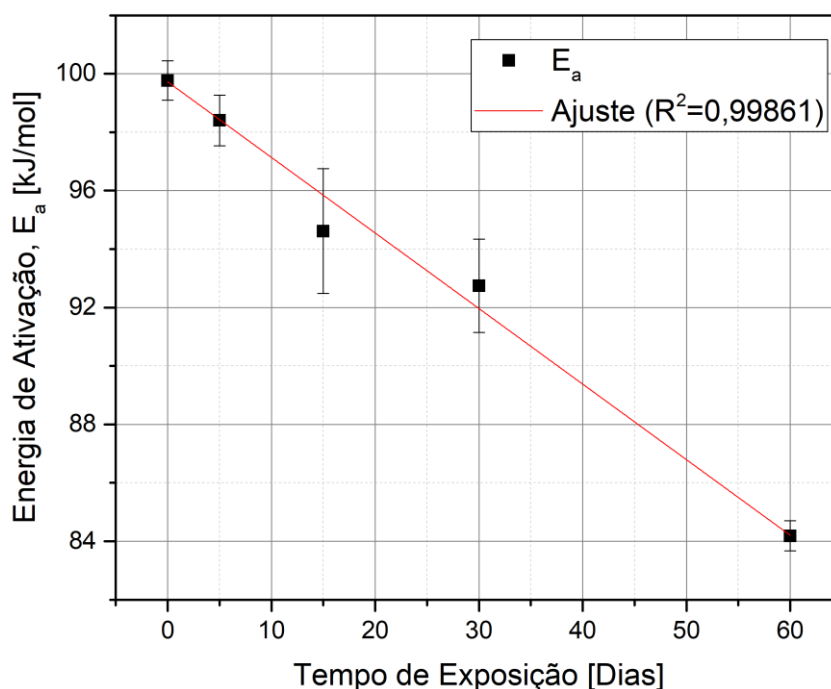


Figura 48 – Energia de ativação (E_a) em função do tempo de exposição (envelhecimento) do pré-impregnado.

Fonte: Autora.

$$E_a = 99,72 - 0,26 \times t_{env} \quad (20)$$

Por meio do estudo cinético, também foram determinados a ordem da reação (n) e o fator pré-exponencial ($\ln(A)$). A Figura 49 apresenta a ordem de reação em função do tempo de exposição do material. É possível notar que, embora haja uma aparente redução dos valores em função do tempo de envelhecimento, esta redução é superada pelo desvio nos valores obtidos para algumas das amostras em uma mesma condição de envelhecimento (tempo de exposição), fazendo com que estes valores possam ser considerados aproximadamente constantes em função do envelhecimento, assim como apresentado por outros autores [48,2].

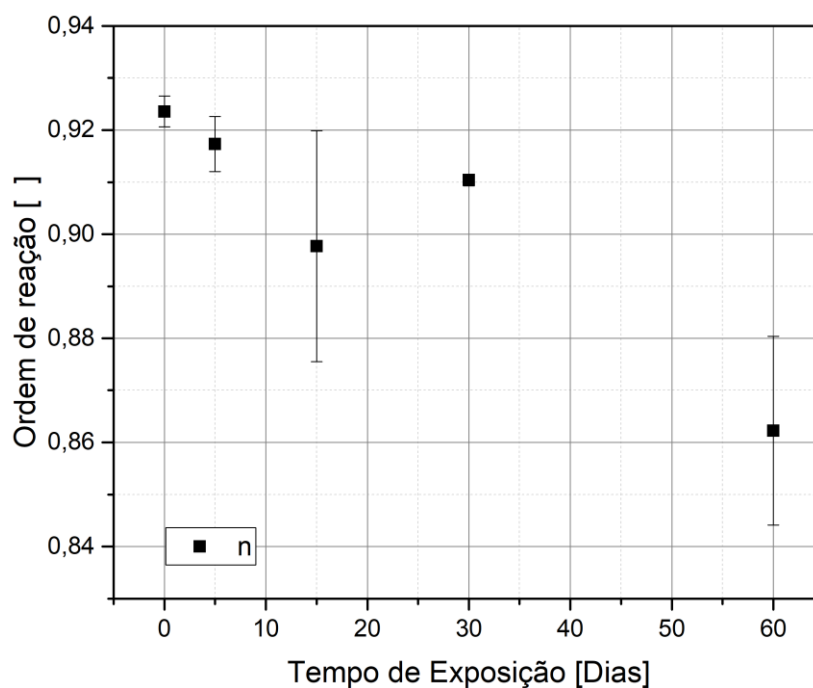


Figura 49 – Ordem de reação (n) e em função do tempo de exposição (envelhecimento) do pré-impregnado.

Fonte: Autora.

No que diz respeito ao fator pré-exponencial, apresentado na Figura 50 é possível notar um decréscimo linear desta propriedade com o envelhecimento (tempo de exposição), ajustado pela Equação (21). Tal comportamento pode ser associado à redução do número de colisões de moléculas que durante a reação de cura resultam na formação de produtos da reação [85]. Tal redução ocorre em função da menor concentração de grupos não reagidos e da menor mobilidade do sistema em função da progressão da reação de cura com o envelhecimento.

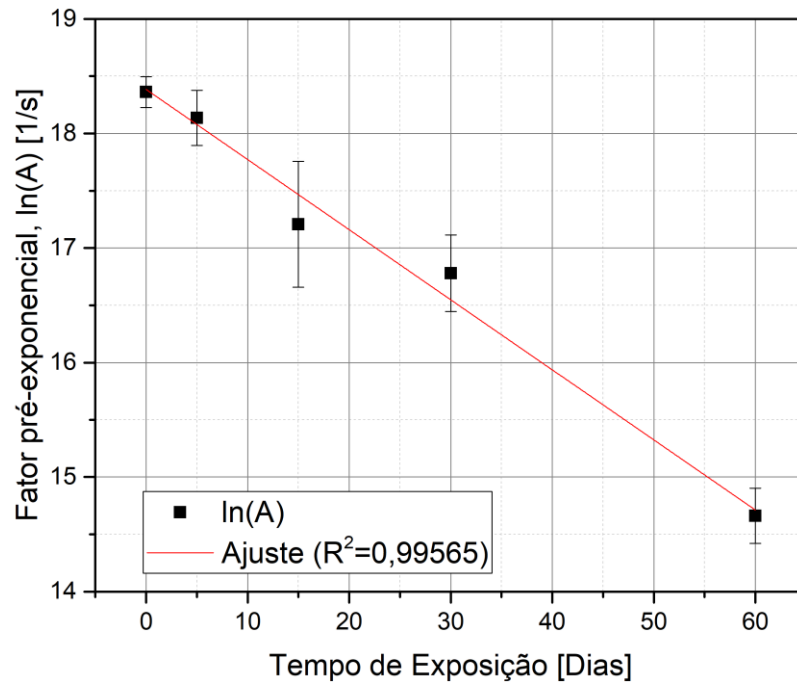


Figura 50 – Fator pré exponencial ($\ln(A)$) em função do tempo de exposição (envelhecimento) do pré-impregnado.

Fonte: Autora.

$$\ln(A) = 18,38 - 0,06 \times t_{env} \quad (21)$$

A Figura 51 apresenta o grau de cura final estimado (α_{final}) obtido em uma cura isotérmica a 177°C durante 120min, conforme a etapa isotérmica do ciclo sugerido pelo fornecedor da resina, para os diferentes tempos de exposição (envelhecimento). Tal estimativa é feita a partir dos parâmetros cinéticos estabelecidos por meio do modelo de Borchardt e Daniels aplicados à Equação (10). Nota-se que quanto maior o tempo de exposição, maior o grau de cura final, considerando-se o mesmo ciclo de cura. Tal resultado se justifica em função da progressão da cura durante o envelhecimento, que faz com o que o material mais envelhecido parta de um grau de cura inicial superior àquele do material com menor tempo de exposição. O acréscimo no grau de cura estimado em função do tempo de exposição apresenta uma tendência de crescimento de ordem quadrática, descrita pela Equação (22), em que t_{env} corresponde ao tempo de exposição em dias.

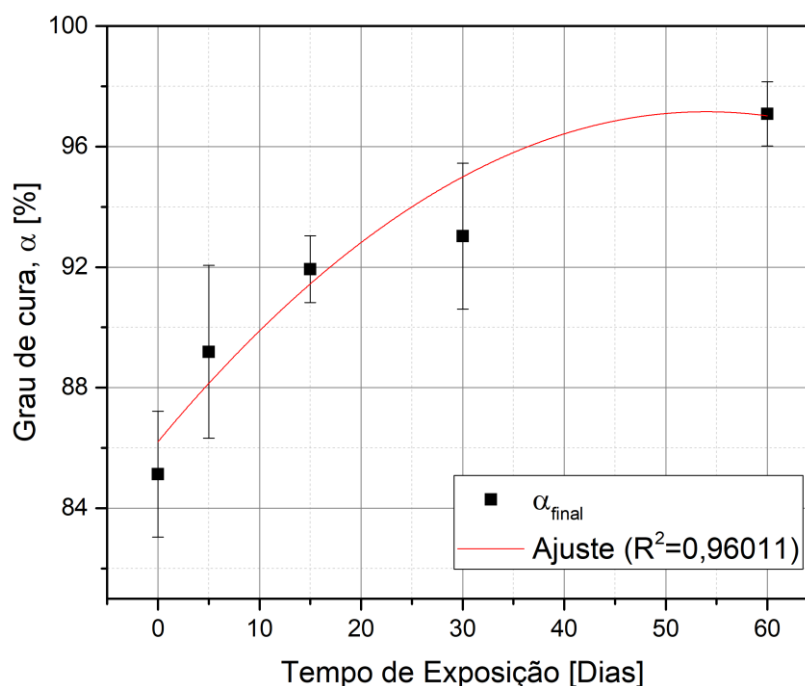


Figura 51 – Previsão do grau de cura final (α_{final}) em função do tempo de exposição (envelhecimento) para ciclos de cura isotérmica (177°C por 120min).

Fonte: Autora.

$$\alpha_{final} = 86,19 + 0,41 \times t_{env} - 0,003 \times t_{env}^2 \quad (22)$$

4.1.1.5. Análise DSC em ciclo de cura com patamar

A Figura 52 apresenta as curvas médias do fluxo de calor normalizado (W/g) obtidas via análise DSC em um ciclo de cura com rampa de aquecimento a 2 °C/min até 177 °C e permanência nessa temperatura por 120 min, conforme sugerido pelo fornecedor. É possível observar que todas as amostras apresentam valores de fluxo de calor muito próximos, exceto para 60 dias de envelhecimento. Os maiores valores de fluxo associados à essa amostra podem ser explicados em função de uma possível absorção de umidade [78] ou ainda em função dos grupos remanescentes para a reação no material com o mais alto tempo de exposição serem predominante aqueles associados a reações de eterificação e homopolimerização por necessitarem de mais alta temperatura para ocorrer, limitando sua ocorrência em temperatura ambiente. Conforme constatado por outros autores [76], a ativação deste tipo de reação em altas temperaturas pode resultar em diferenças no calor gerado durante a reação.

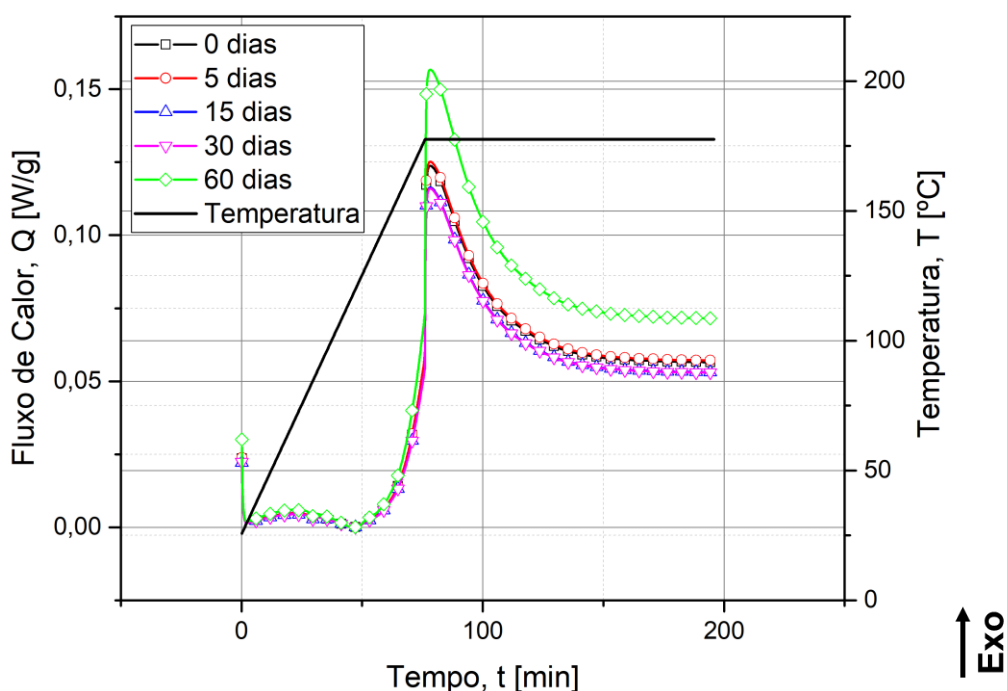


Figura 52 – Fluxo de calor em função do tempo e da temperatura obtido via DSC em ciclo de cura com patamar em função do tempo de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

Ainda na Figura 52, independentemente do tempo de exposição (envelhecimento), a reação de cura tem início ainda na rampa de aquecimento, em aproximadamente 70 min (t_{onset}), estando o material em uma temperatura próxima de 130 °C. Observa-se ainda que o material atinge a taxa máxima de reação logo no início do patamar de 177 °C, em aproximadamente 80 min do tempo total do ciclo (t_{pico}). Ambos os tempos mencionados foram determinados e estão apresentados em função do tempo de exposição na Figura 53 e na Figura 54, respectivamente, em função do tempo de exposição (envelhecimento).

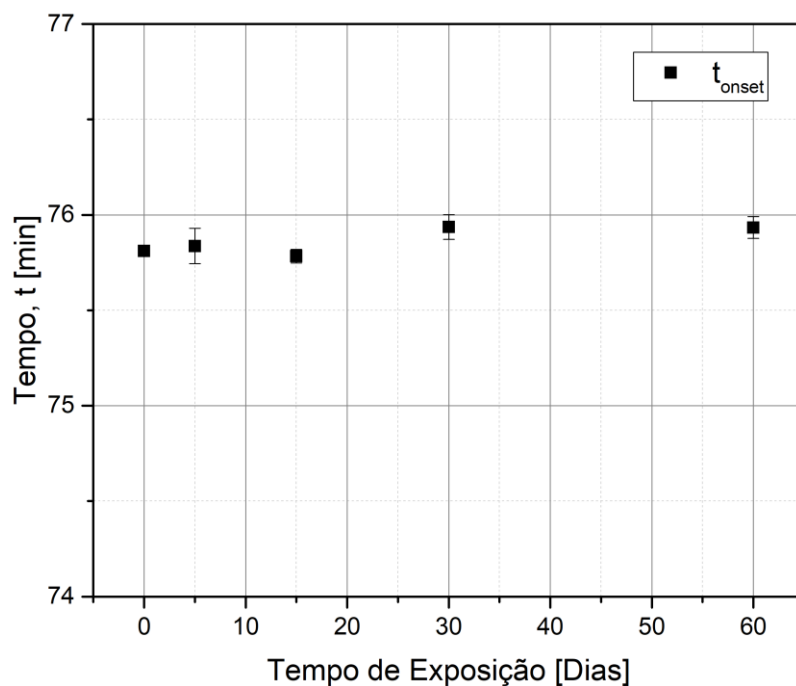


Figura 53 – Tempo de início da reação (t_{onset}) em função do tempo de exposição (envelhecimento) para análise de DSC com ciclo de cura sugerido pelo fornecedor.

Fonte: Autora.

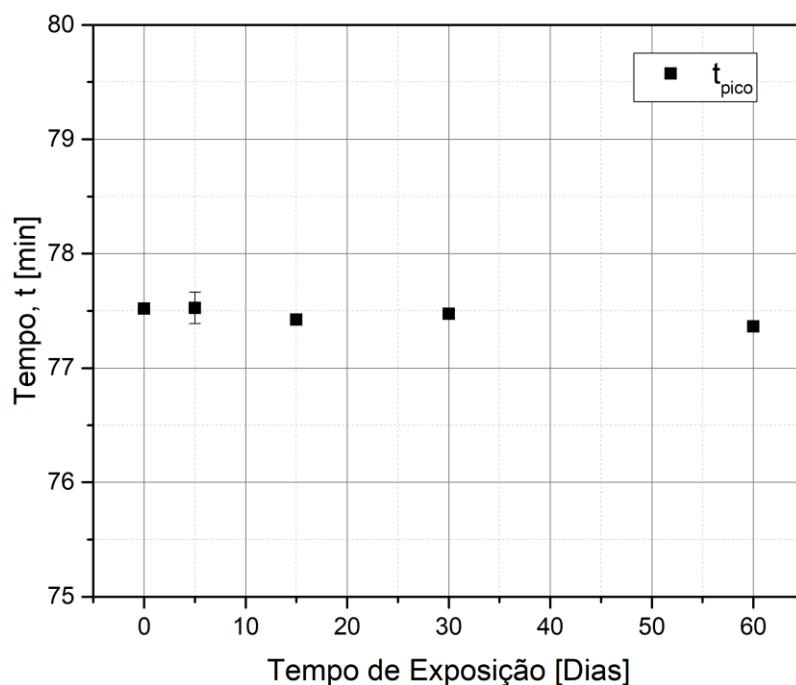


Figura 54 – Tempo de pico da reação (t_{pico}) em função do tempo de exposição (envelhecimento) para análise DSC com ciclo de cura sugerido pelo fornecedor.

Fonte: Autora.

Nota-se que, diferente do observado para a análise de DSC dinâmica, não há variação significativa no momento em que a reação se inicia (t_{onset}) em função do envelhecimento do pré-impregnado. A divergência entre os resultados obtidos via análise DSC dinâmica e da cura com patamar também é observada por outros autores em estudos da reação de cura de termorrígidos via análise DSC [86,87]. Tais autores evidenciam a presença de diferentes mecanismos cinéticos para a cura de acordo com as condições de aquecimento. Para o presente caso, evidencia-se ainda que o fato de haver uma redução na quantidade de grupos não reagidos em função do envelhecimento combinada à taxa reduzida ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de aquecimento da rampa podem resultar numa redução de sensibilidade do equipamento [65], fazendo com que não sejam observadas diferenças no tempo de início da reação. Quanto ao tempo para a taxa máxima de reação (t_{pico}), este ocorre muito próximo ao início da reação e se mantém aproximadamente constante, conforme observado também via análise de DSC dinâmica.

4.1.1.6. Entalpia de cura com patamar

Para a análise de DSC em ciclo de cura com patamar, também foi calculada a entalpia total ($t_{pico_{total}}$) da reação, considerando-se o teor de resina informado pelo fabricante ($\sim 35\%$), apresentada em função do tempo de exposição (envelhecimento) na Figura 55. Nesta figura, é possível observar um comportamento semelhante ao obtido para a entalpia total calculada a partir da análise DSC dinâmica. Há uma tendência de redução destes valores em função do tempo de envelhecimento, apesar do elevado desvio associado às medidas, devido à variação do teor de resina para diferentes amostras. Entretanto, para os valores calculados a partir da análise de DSC em ciclo de cura com patamar, o decréscimo da entalpia apresenta uma tendência mais bem definida, e a partir destes valores foi também calculado o grau de pré cura ($\alpha_{pré}$) do pré-impregnado atingido durante o período de exposição ao meio ambiente, apresentado na Figura 56 e descrito pela Equação (23).

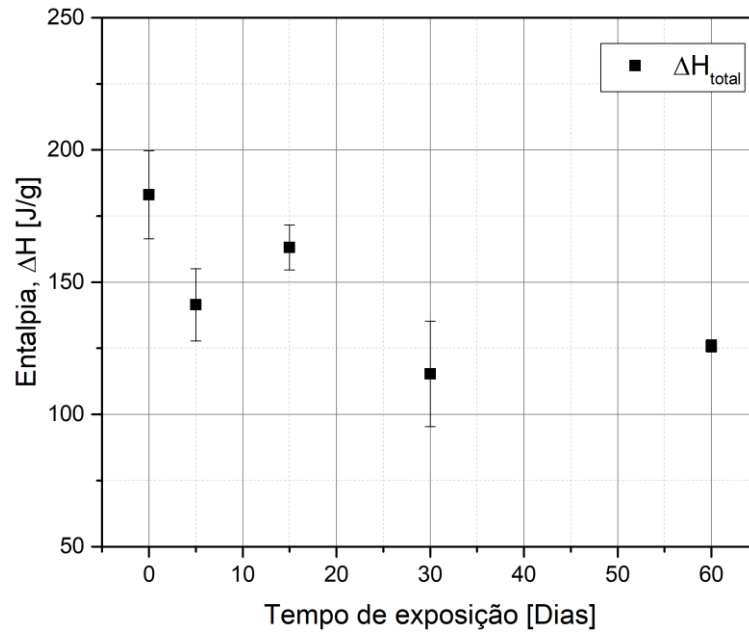


Figura 55 – Entalpia total (ΔH_{total}) da reação de cura do pré-impregnado calculada a partir das análises DSC em ciclo de cura sugerido pelo fornecedor em função do tempo de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

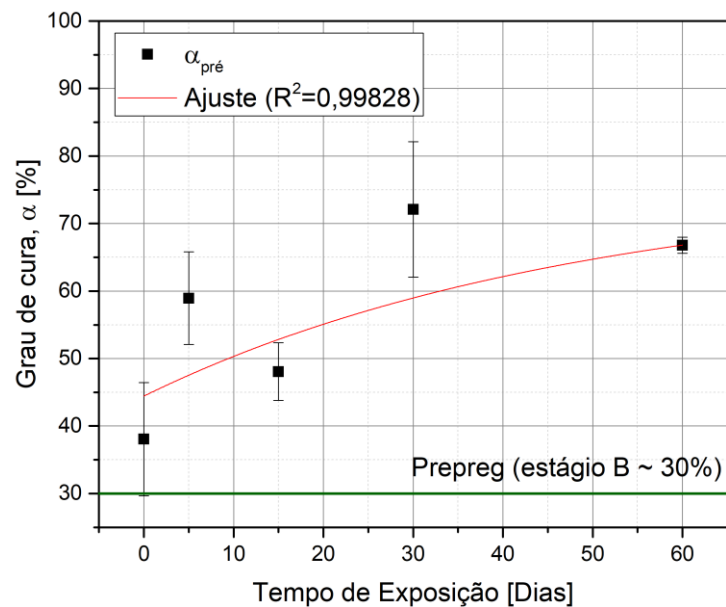


Figura 56 – Grau de pré cura ($\alpha_{pré}$) do pré-impregnado em função do tempo de exposição (envelhecimento) calculado a partir da análise DSC em ciclo de cura sugerido pelo fornecedor.

Fonte: Autora.

$$\alpha_{pré} = -31,52 \times \exp\left(\frac{-t_{env}}{48,47}\right) + 75,95 \quad (23)$$

Também é possível observar pelo comportamento da curva de ajuste apresentada na Figura 56, uma tendência de estabilização do grau de pré cura do material em aproximadamente 70% para tempos de exposição maiores do que 60 dias, indicando que as condições do ambiente de envelhecimento são suficientes para que a reação de cura aconteça apenas até um determinado ponto (~50%), a partir do qual os efeitos de redução de mobilidade do sistema impedem a continuidade da reação.

4.1.2. Análise de aderência utilizando reômetro de placas paralelas

A Figura 57 apresenta as curvas médias de força de aderência (F_{ad}) ou *tack* em função do *gap* (espessura) para as amostras com diferentes tempos de exposição (envelhecimento), para as quais os desvios máximos associados estão apresentados na Tabela 18. É possível notar a formação de um pico, associado à força máxima de aderência ($F_{ad-m\acute{a}x}$) correspondente ao ponto de maior aderência entre a geometria sob tração e a amostra de pré-impregnado. Em seguida, a força de aderência da amostra decresce até sua estabilização no ponto em que a amostra perde contato com a geometria ficando aderida somente à placa Peltier (base). Com base nestas análises foram determinadas a força máxima de aderência ($F_{ad-m\acute{a}x}$) e a energia de aderência (E_{ad}), conforme descrito na metodologia, através do ponto de máximo e da área embaixo da curva de força de aderência, respectivamente. Os resultados para estas propriedades estão apresentados em função do tempo de exposição (envelhecimento) nos gráficos seguintes.

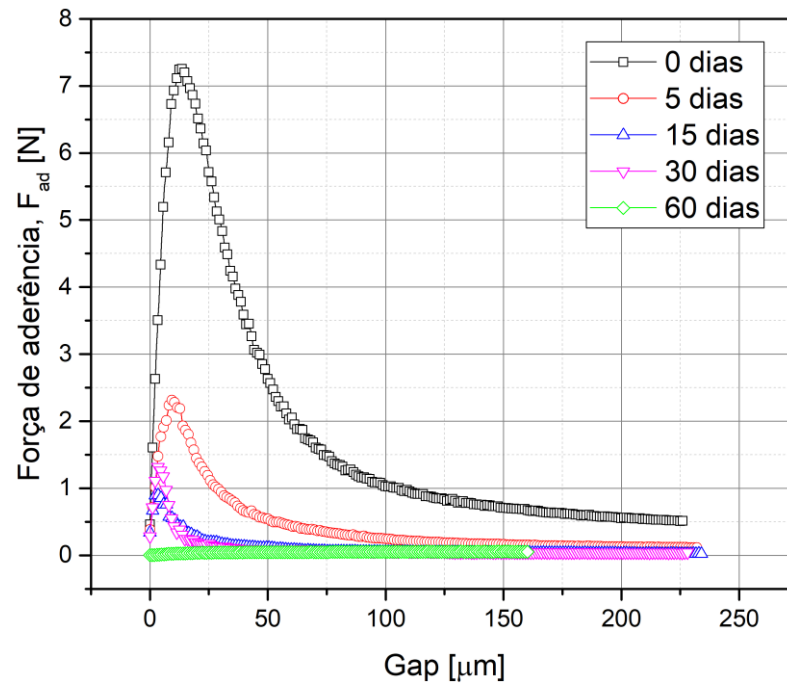


Figura 57 – Força de aderência (F_{ad}) em função do *gap* em função do tempo de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

A Figura 57 apresenta os valores de força máxima de aderência ($F_{ad-m\acute{a}x}$) em função do tempo de exposição (envelhecimento) para as triplicatas com de amostras do pré-impregnado. Observa-se um comportamento de queda exponencial destes valores em função do envelhecimento, para os quais foi feito o ajuste representado pela curva em vermelho, na mesma figura. Tal ajuste é ainda descrito pela Equação (24), em que t_{env} corresponde ao tempo de exposição em dias. A elevada influência do envelhecimento na propriedade de aderência do *pregreg* também é observada por outros autores [51], que sugerem a utilização de procedimentos para aumento do *tack* para garantir a processabilidade da matéria-prima envelhecida. Ressalta-se ainda que, no referido trabalho, de forma muito semelhante ao observado para o material em estudo no presente trabalho, valores muito baixos de *tack* são obtidos para *pregregs* com mais de 23 dias de exposição.

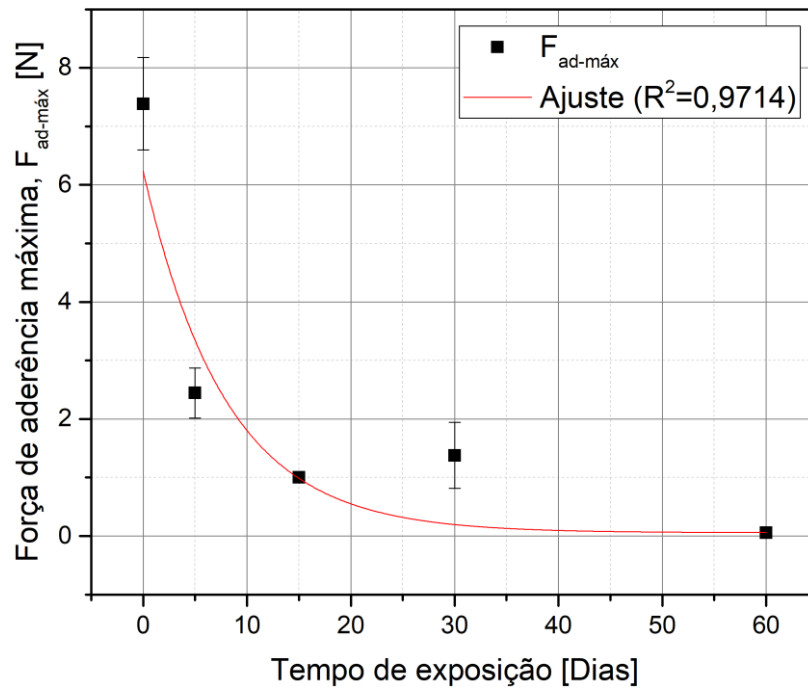


Figura 58 – Força máxima de aderência ($F_{ad-máx}$) em função do tempo de exposição (envelhecimento) para o pré-impregnado.

Fonte: Autora.

$$F_{ad-máx} = 6,18 \times \exp\left(\frac{-t_{env}}{7,91}\right) + 0,06 \quad (24)$$

A Figura 59, por sua vez, apresenta o resultado de energia de aderência (E_{ad}) em função do tempo de exposição (envelhecimento) para o pré-impregnado que, conforme esperado, também apresentam um decréscimo exponencial em função do envelhecimento associado à perda de aderência e representado pela Equação (25), em que t_{env} corresponde ao tempo de exposição em dias.

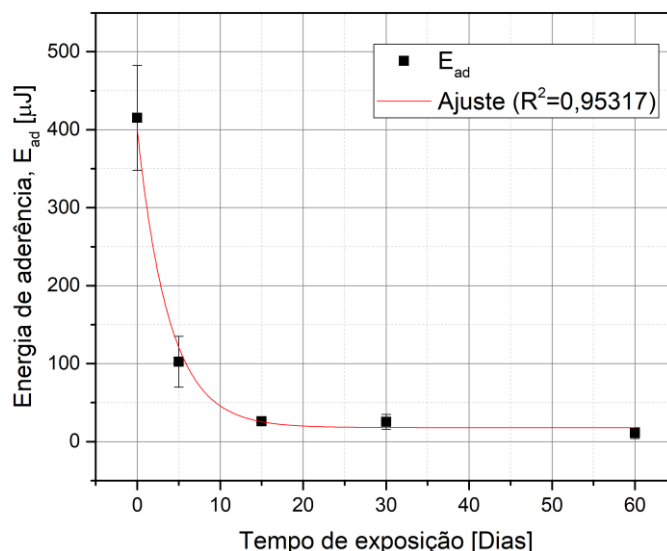


Figura 59 – Energia de aderência (E_{ad}) em função do tempo de exposição (envelhecimento) para o pré-impregnado.

Fonte: Autora.

$$E_{ad} = 17,95 + 382,61 \times \exp(-0,26 \times t_{env}) \quad (25)$$

4.1.3. Concentração de voláteis

Os valores das massas inicial e final da amostra e do suporte de amostra (folha de alumínio) e de concentração de voláteis em função do tempo de exposição (envelhecimento) estão apresentados na Tabela 7. Os valores de concentração de voláteis médios também estão dispostos graficamente na Figura 60. Nota-se que, embora os valores médios apresentem uma tendência decrescente em função do tempo de exposição, os desvios das medidas superam essa tendência, fazendo que não seja possível estabelecer uma correlação entre a concentração de voláteis e o envelhecimento para o pré-impregnado. Este resultado diverge de outros resultados encontrados na literatura [57,58], porém, pode ser justificado tanto pela variação de concentração de voláteis em diferentes regiões do pré-impregnado quanto pela ausência de sensibilidade da metodologia utilizada. Outra possível explicação para este comportamento se baseia no estudo realizado por Silva et al [25]. A partir dos resultados de teor de voláteis obtidos pela autora, é possível observar uma redução da variação do teor de voláteis em função do tempo de envelhecimento para tempos de armazenamento em freezer superiores a 4 meses. Embora no presente trabalho não seja considerado o tempo de armazenamento em freezer, sendo este constante para todas as amostras, é possível que boa parte da perda de voláteis tenha ocorrido durante este tempo de armazenamento ou durante o transporte do material e, portanto,

não seja detectável durante a análise de concentração de voláteis realizada. Outra possibilidade ainda, é a de que o *prepreg* em estudo apresente originalmente uma baixa concentração de voláteis que se mantém apesar do avanço de cura com o envelhecimento, sendo esta uma característica que pode contribuir significativamente para a obtenção de um laminado com baixa porosidade.

Tabela 7 – Massa inicial, final e conteúdo de voláteis (%) do pré-impregnado em função do tempo de exposição (envelhecimento).

Tempo de exposição [dias]	Amostra	Massa inicial [g]	Massa final [g]	Concentração de voláteis [%]	Concentração de voláteis média [%]
0	1	0,56744	0,10776	0,27	(0,24 ± 0,04)
	2	0,55408	0,09949	0,27	
	3	0,53184	0,09540	0,19	
5	1	0,57706	0,11159	0,23	(0,23 ± 0,02)
	2	0,59146	0,11642	0,24	
	3	0,63729	0,13213	0,21	
15	1	0,42985	0,06865	0,23	(0,22 ± 0,03)
	2	0,40602	0,06272	0,25	
	3	0,38724	0,06434	0,19	
30	1	0,79469	0,11127	0,25	(0,25 ± 0,01)
	2	0,78954	0,11468	0,24	
	3	0,83868	0,12245	0,25	
60	1	0,57627	0,09846	0,20	(0,21 ± 0,00)
	2	0,58607	0,10848	0,21	
	3	0,57221	0,08664	0,21	

Fonte: Autora.

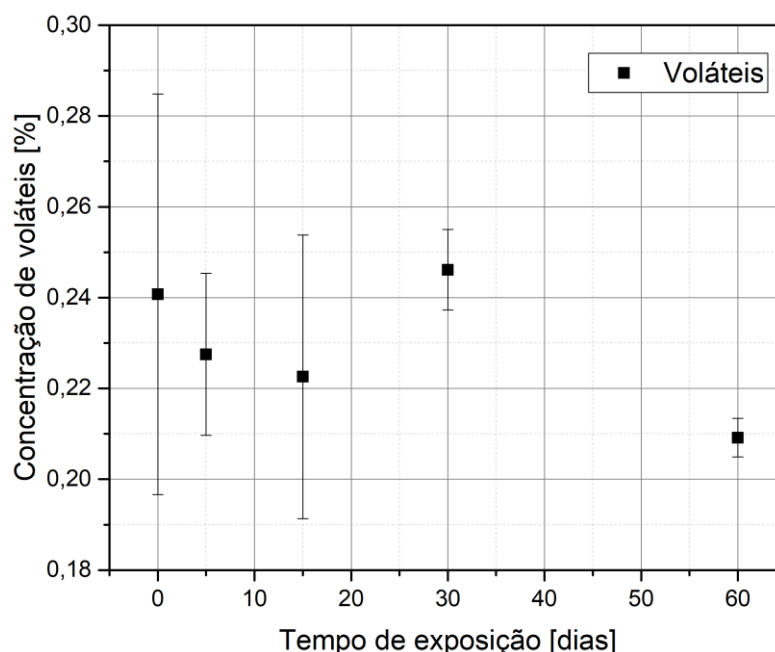


Figura 60 – Concentração de voláteis média em função do tempo de exposição (envelhecimento) para o pré-impregnado.

Fonte: Autora.

4.1.4. Análise dinâmico-mecânica

A Figura 61 apresenta as curvas médias do módulo de armazenamento (E') obtido via análise dinâmico-mecânica da cura do pré-impregnado segundo ciclo térmico proposto pelo fornecedor (Figura 17) para amostras com diferentes tempos de exposição (envelhecimento). Observa-se que as curvas de módulo de elasticidade apresentam um comportamento constante até aproximadamente 120min. A partir deste momento, tem-se o crescimento destes valores até o ponto de máximo, a partir do qual se mantêm aproximadamente constantes. Tal comportamento está associado à cura do material que promove um aumento da rigidez (módulo de armazenamento) do material [63]. No que diz respeito ao envelhecimento, é possível notar uma diferença considerável entre as curvas obtidas para o material com 0 dias de exposição e as curvas para todos os outros tempos. Tal diferença será explorada de maneira detalhada para cada uma das propriedades obtidas a partir das curvas de E' em função do envelhecimento apresentadas a seguir, sendo estas propriedades: *onset* do crescimento de E' , associado ao início da cura/gelificação do material [88], *endset* de E' , associado ao fim da cura (solidificação) do material [88], valores inicial ($E'_{inicial}$) e final (E'_{final}) do módulo de elasticidade.

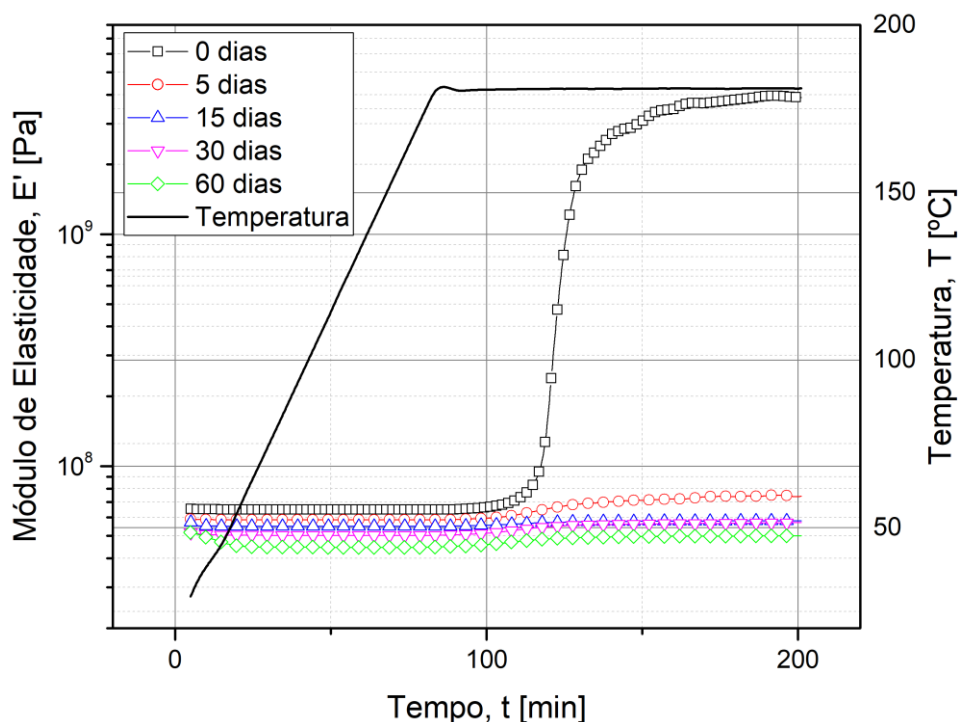


Figura 61 – Módulo de armazenamento (E') obtido via análise DMA da cura do pré-impregnado para amostras com diferentes tempos de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

A Figura 62 apresenta os valores de *onset* (t_{onset}) e *endset* (t_{endset}) de E' , sendo estes considerados como os momentos de início da cura/gelificação e conclusão da cura, respectivamente. Tais valores são apresentados em função do tempo de exposição (envelhecimento) para o pré-impregnado. É possível observar que, conforme o envelhecimento progride há uma tendência de adiantamento da reação de cura (redução do t_{onset}) que pode estar associada, novamente, a uma menor quantidade de grupos não reagidos, que demanda por uma menor quantidade de energia para que a reação se inicie, conforme mencionado na análise DSC. Nota-se ainda que, o fim da reação (t_{endset}) não apresenta alteração significativa em função do tempo de exposição, o que resulta, portanto, em um processo de cura com maior duração para materiais mais envelhecidos. A ocorrência deste aumento de duração pode estar associada ao fato de que o adiantamento da cura e a presença de mais material curado são responsáveis pela redução de mobilidade do sistema, dificultando a continuidade e a conclusão da reação de cura que, após a vitrificação passa a ser governada por mecanismos de difusão no estado sólido [70].

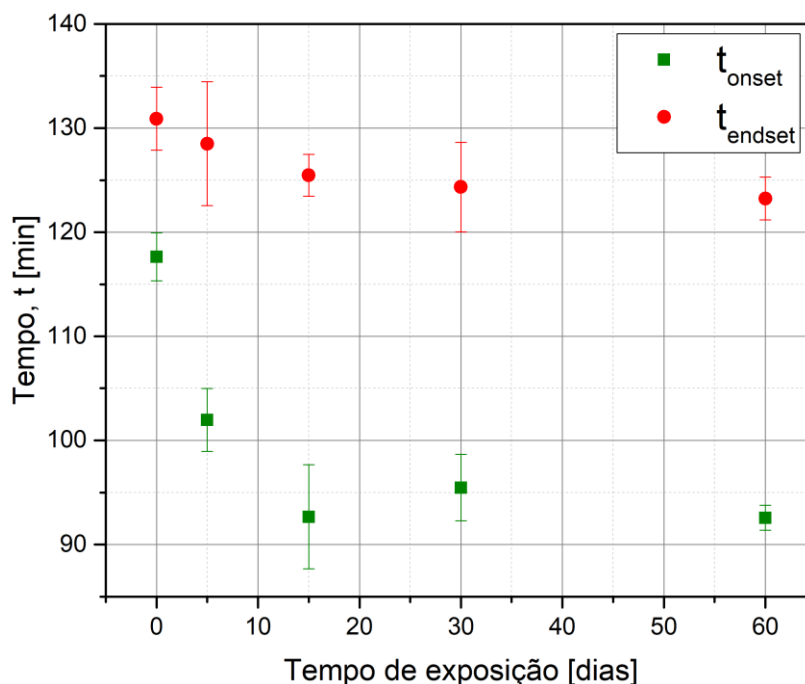


Figura 62 – Início (t_{onset}) e fim (t_{endset}) da cura do pré-impregnado determinados a partir da curva do módulo de armazenamento (análise DMA) em função do tempo de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

A Figura 63 apresenta os valores do módulo de elasticidade no ponto de *onset* e *endset* da cura realizada em análise DMA, sendo estes considerados os módulos antes ($E'_{inicial}$) e depois da cura (E'_{final}) do pré-impregnado. Nesta figura, é possível observar que maiores tempos de exposição estão associados à uma redução do módulo de elasticidade do material tanto antes quanto depois da cura. Intuitivamente, espera-se que o módulo de materiais com maior tempo de exposição seja maior, em função de um maior grau de cura. Porém, a queda do módulo se justifica em função do fato de que a progressão da cura com o envelhecimento está associada a uma reação de cura em parâmetros não ideais, ou seja, em baixa temperatura e sem que haja uma etapa de consolidação do material. A cura nestas condições acaba, portanto, sendo um processo não uniforme que pode gerar regiões com diferentes graus de cura e baixa aderência, o que pode, eventualmente, reduzir o módulo de elasticidade antes e depois da cura. É importante ressaltar, contudo, que a redução do módulo de armazenamento final do pré-impregnado curado durante a análise DMA não necessariamente implica na obtenção de compósitos (peça final) com baixo módulo, mas pode servir como uma metodologia de monitoramento da progressão do envelhecimento da matéria-prima. A análise do impacto do

envelhecimento no módulo do compósito curado em autoclave será abordada na segunda parte dos resultados (caracterização dos laminados).

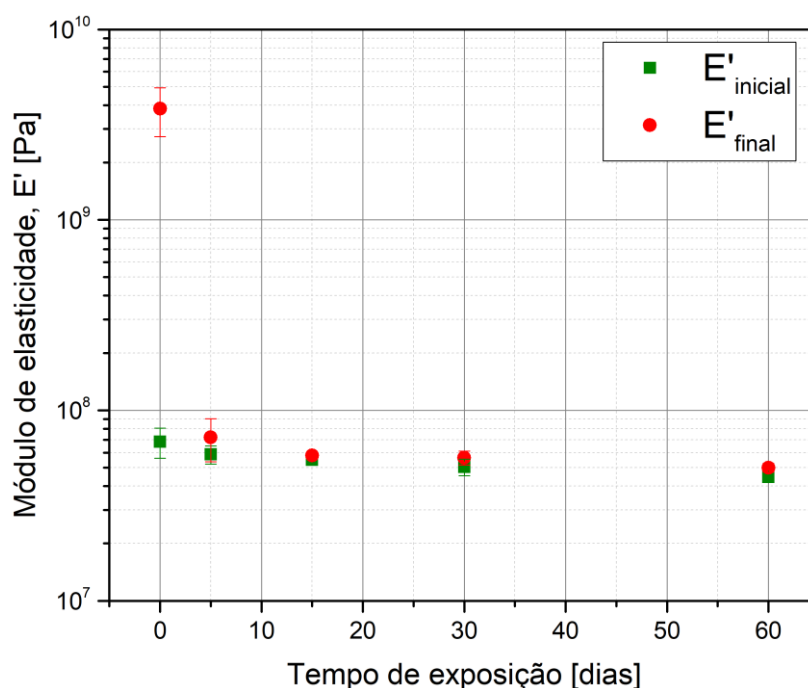


Figura 63 – Módulo de elasticidade inicial e final (curado) para o pré-impregnado obtido via análise DMA em função do tempo de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

A Figura 64 apresenta as curvas médias do módulo de perda (E'') do pré-impregnado, obtidos via análise DMA da cura, para amostras com diferentes tempos de exposição (envelhecimento). É possível observar que os valores deste módulo partem em queda até atingir aproximadamente 80 minutos ($\sim 170^\circ\text{C}$), quando então é observada a formação de um pico, que pode ser associado à vitrificação do material durante a cura, que não necessariamente indica a conclusão da cura [78], mas sim, que a partir deste momento a reação continua a ocorrer em um material com mobilidade reduzida via mecanismos de difusão no estado sólido [70].

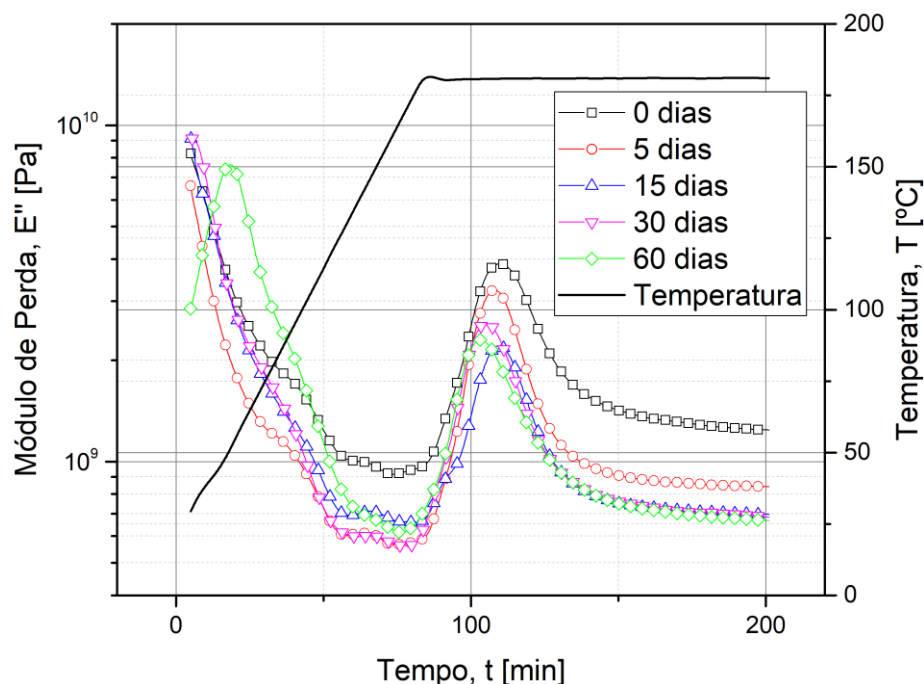


Figura 64 - Módulo perda (E'') obtido via análise DMA da cura do pré-impregnado para amostras com diferentes tempos de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

Ainda na Figura 64 é possível observar para as amostras com 60 dias de envelhecimento o surgimento de um pico em aproximadamente 18min ($\sim 50^\circ\text{C}$), que pode estar associado à temperatura de transição vítrea do pré-impregnado com alta concentração de ligações cruzadas em função do elevado grau de cura ($\sim 70\%$), conforme identificado via análise do grau de pré cura via DSC) [89]. Uma dispersão relativamente maior é identificada entre amostras de mesmo tempo de exposição em relação às curvas de módulo de elasticidade. Tal dispersão pode ser justificada pela sensibilidade deste módulo às pequenas variações na orientação do reforço, escorregamento e atrito entre as fibras e diferentes conteúdos de resina para diferentes amostras. Estas fontes de erros, associadas às variações de geometria nas amostras podem, por vezes, reduzir a repetibilidade dos resultados de análise de cura via DMA, conforme constatado por outros autores [63,90].

A Figura 65 apresenta o tempo para o qual ocorre o pico de E'' ($t_{picoE''}$), associado à vitrificação do material, em função do tempo de exposição (envelhecimento). Nota-se uma tendência de adiantamento da vitrificação, em função do envelhecimento, que está de acordo com o adiantamento do início da cura identificado pelo *onset* do módulo de armazenamento. Tal adiantamento também está diretamente relacionado com o aumento da duração da cura, também observado pelo *endset* constante obtido pelas curvas de módulo de armazenamento.

Conforme mencionado anteriormente, uma vez vitrificado, o material passa a depender de mecanismos de difusão no estado sólido para a continuidade e conclusão da reação de cura em um sistema com mobilidade reduzida [18,70]. O adiantamento da vitrificação pode ainda ser descrito pela Equação (26), que representa o ajuste exponencial dos dados obtidos, em que t_{env} é o tempo de exposição do material ao ambiente da sala limpa, em dias.

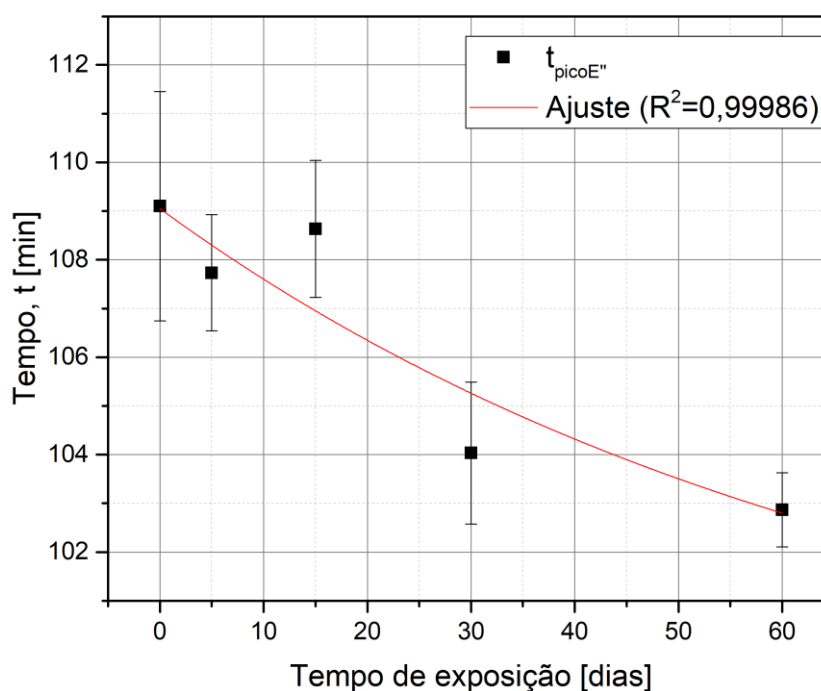


Figura 65 – Tempo para o pico de E'' (vitrificação) obtido via análise DMA da cura do pré-impregnado em função do tempo de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

$$t_{pico E''} = 10,81 \times \exp\left(\frac{-t_{env}}{69,52}\right) + 98,23 \quad (26)$$

A Figura 66 apresenta as curvas médias de tangente de delta ($\tan\delta$) para a cura do pré-impregnado com diferentes tempos de exposição. É possível observar que há bastante semelhança entre o comportamento destas curvas e das curvas de módulo de perda (Figura 64), o que ocorre por se tratar de análises que utilizam uma única camada de pré-impregnado sem compactação prévia ou aplicação de pressão durante a cura, a qual não atinge níveis de rigidez comparáveis aos de laminados compósitos, sendo que o comportamento viscoso se sobrepõe ao comportamento elástico. Dada a semelhança entre as curvas do módulo de perda e de tangente de delta, não são apresentados os valores de tempo para a ocorrência destes picos por serem

muito próximos dos valores obtidos na Figura 65, conduzindo ao mesmo tipo de análise de resultados e conclusões.

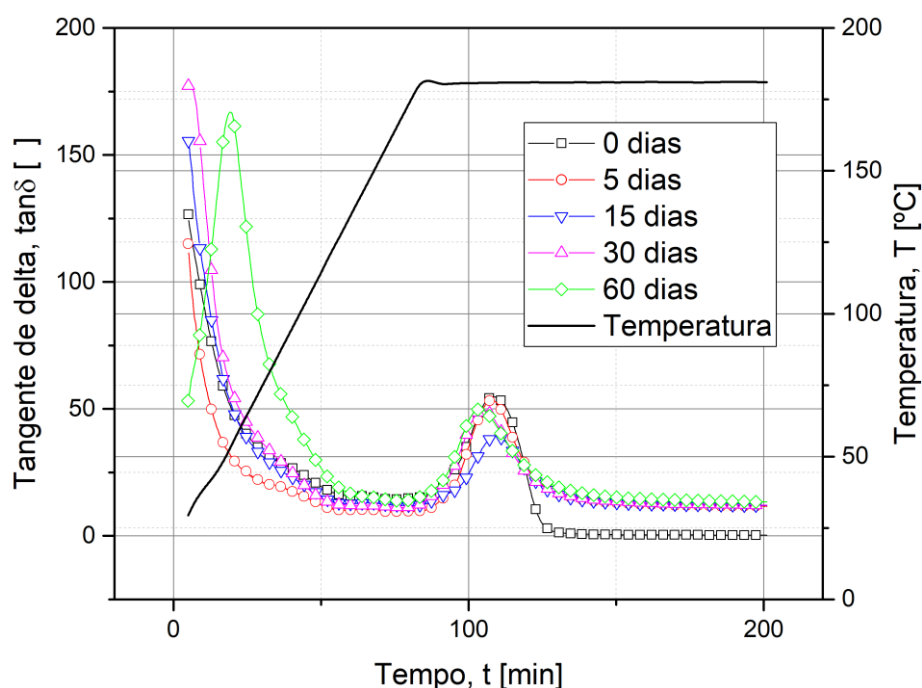


Figura 66 – Tangente de delta ($\tan\delta$) obtido via análise DMA da cura do pré-impregnado para amostras com diferentes tempos de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora

4.1.5. Análise dielétrica

4.1.5.1. Envelhecimento do *pregreg*

A Figura 67 apresenta os valores de viscosidade iônica (VI) medidos via DEA (em 30°C) em função do tempo de exposição (envelhecimento) do *pregreg*. Até os cinco primeiros dias de exposição, é possível notar um decréscimo considerável nos valores de VI que pode ser associado à absorção de umidade pela amostra em contato com a atmosfera da sala limpa. Conforme observado por outros autores [22,91], a absorção de umidade, e, consequentemente, a difusão de água na estrutura polimérica, contribui para a condutividade total da amostra, em função da maior disponibilidade de dipolos, reduzindo a resistividade da amostra. Dos cinco dias de exposição em diante, esta absorção de umidade é reduzida em função do equilíbrio entre o material e o ambiente de condicionamento [22], e então, os valores de viscosidade iônica tendem a aumentar, em função da progressão da reação de cura, até 30 dias de exposição. Finalmente, é observada uma tendência de estabilização dos valores, indicando que a reação de cura em temperatura ambiente atingiu seu limite de progressão [57,80], em função da

mobilidade reduzida dos sítios remanescentes de reação na ausência de uma fonte extra de energia [4], como o calor.

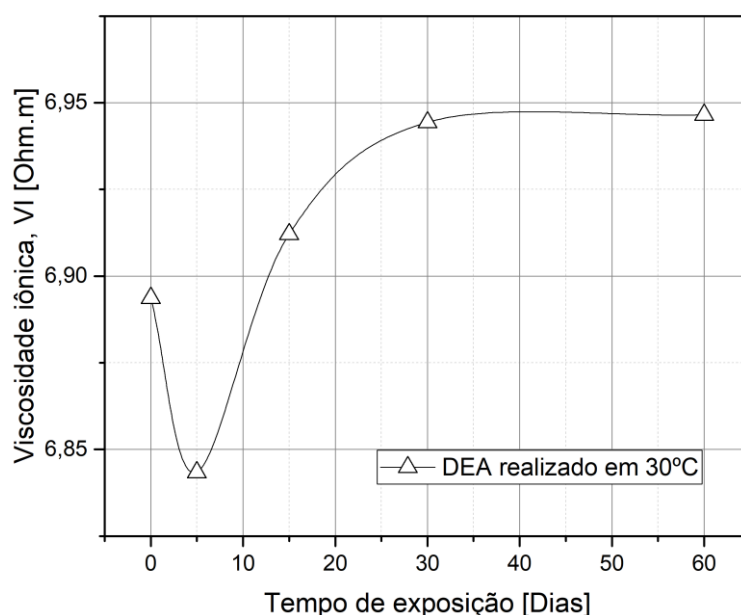


Figura 67 – Viscosidade iônica ($\log(\rho)$) em função do tempo de exposição (envelhecimento) do *pregreg*.

Fonte: Autora.

Com base na Figura 67, um modelo para a estimativa do tempo de exposição (t_{env}) do *pregreg* em estudo, com base na medida da viscosidade iônica (VI), é apresentado na Equação (27), considerando tempos de exposição acima de 5 dias e um valor máximo de viscosidade iônica de 6,95 Ohm.m, a partir do qual há a tendência de estabilização desta medida, em função do cessamento da reação de cura em temperatura ambiente. Embora esta pareça uma limitação à utilização da DEA, vale ressaltar que a preocupação com o desempenho final e a possibilidade de reaproveitamento de matéria-prima ocorre, em geral, para tempos de exposição superiores à no mínimo 15 dias, a partir dos quais os fornecedores não garantem a manutenção das propriedades do material. Além disso, o excelente coeficiente de determinação obtido para o modelo ($R^2 = 0,99833$) corrobora com a possibilidade de utilização deste tipo de medida como uma metodologia precisa que permite estimar o tempo de exposição da matéria-prima pré-impregnada em ambiente industrial.

$$t_{env} = -9,11 \times \ln\left(-\frac{VI - 6,95}{0,17}\right) \quad (27)$$

Observa-se, ainda, que o resultado obtido no presente trabalho difere do que foi obtido por outros autores, que apresentam uma equação de ordem linear para o cálculo do tempo de exposição a partir de medidas dielétricas [92]. Contudo, é importante ressaltar que o referido estudo é direcionado para uma formulação específica de *prepreg* de cura em temperatura ambiente. No presente trabalho, a característica não linear do modelo apresentado pode ser associada tanto ao caráter autocatalítico da reação de cura [77], quanto ao efeito catalisador da umidade absorvida pelo material nos primeiros 5 dias de exposição.

4.1.5.2. Efeitos da umidade relativa e da temperatura na medida DEA do envelhecimento

Conforme observado na Figura 67, a absorção de umidade pelo *prepreg* aparenta exercer forte influência na medida das propriedades dielétricas. Por esta razão, a Figura 68 apresenta os valores de viscosidade iônica em função do envelhecimento e da umidade relativa do ambiente no qual foi realizada a medida DEA. Nesta figura, a confirmação da forte influência exercida pela umidade na medida da viscosidade iônica do material pode ser identificada pela sobreposição dos efeitos desta à variação dos valores de VI associada à progressão da cura com o envelhecimento, bem como pelo comportamento inverso entre os valores das grandezas VI e $U.R.$. Em outras palavras, toda vez que a umidade relativa do ambiente aumenta, os valores de viscosidade iônica tendem a diminuir, em função da contribuição das moléculas de água com a concentração de dipolos na matriz polimérica. O contrário também se faz verdadeiro, uma vez que a umidade absorvida pelo *prepreg* nestas condições é na forma livre [93], permitindo a dessorção quando reduzidos os valores de umidade do ambiente. Portanto, na utilização da medida DEA para monitoramento da progressão de cura (*out-time*) de pré-impregnados, é importante levar em conta as condições do ambiente de medição. Entretanto, tal fator também não representa uma limitação crítica a aplicabilidade da técnica, uma vez que, a manufatura de compósitos para aplicações avançadas usualmente ocorre em ambientes controlados, podendo estes ambientes também serem utilizados para o monitoramento do envelhecimento da matéria-prima. Por fim, outra observação relevante quando comparados os valores de VI das Figuras 67 e 68, é a redução dos valores desta última em relação à primeira, que pode ser explicado pela também redução da temperatura do ambiente de medição.

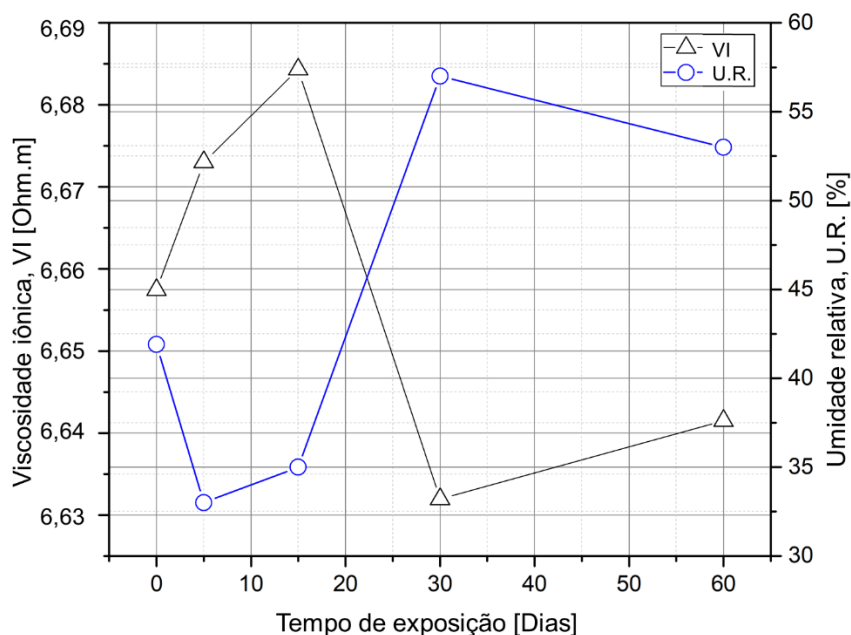


Figura 68 – Viscosidade iônica em função do envelhecimento do *prepreg* medida em 20°C com variação de umidade relativa do ambiente de medição.

Fonte: Autora.

Ainda no que diz respeito aos efeitos da temperatura na medida DEA, a Figura 69 apresenta, de forma comparativa, os valores de VI obtidos em 30°C (já apresentados na Figura 67) juntamente com as medidas realizadas em 40 e 50°C para as mesmas amostras com diferentes tempos de exposição. Estas medidas foram realizadas na estufa na qual a amostra foi posteriormente sujeita ao ciclo de cura e, embora não tenha sido possível medir os valores de umidade relativa, a porta da estufa utilizada conta com um sistema eficiente de vedação, tendo sido mantida constantemente fechada antes e imediatamente após inserção das amostras. Desta forma, considera-se que a umidade relativa no interior do ambiente de medição foi mantida aproximadamente constante. Conforme mencionado anteriormente, a temperatura e os valores de viscosidade iônica apresentam uma relação inversamente proporcional. Entretanto, ao contrário do que foi observado para a umidade relativa, variações de temperatura entre 30 e 50°C não interferem na sensibilidade do equipamento à progressão da cura por envelhecimento.

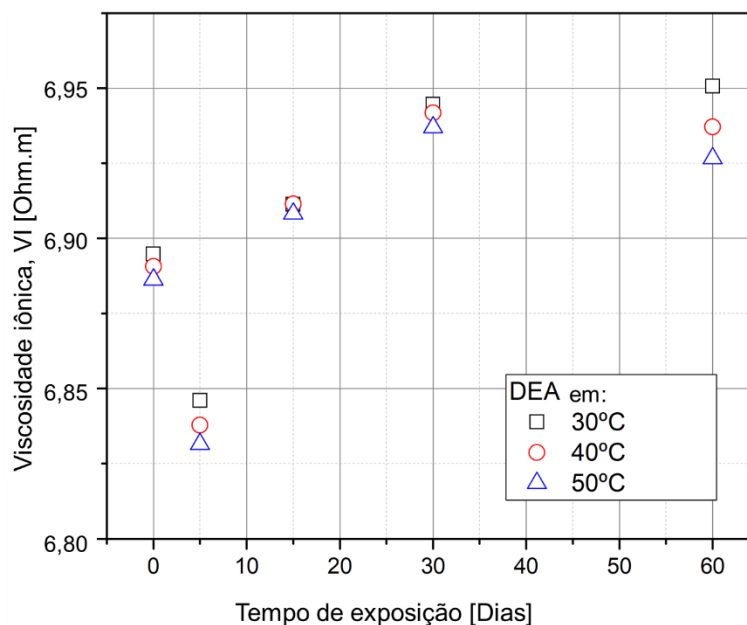


Figura 69 – Viscosidade iônica em função do tempo de envelhecimento e da temperatura na qual a medição DEA foi realizada.

Fonte: Autora.

4.1.5.3. Monitoramento do ciclo de cura de matérias-primas envelhecidas

A Figura 70 apresenta a medida DEA realizada, durante o ciclo de cura proposto pelo fornecedor, nas amostras com diferentes tempos de exposição (envelhecimento). Os valores de viscosidade iônica são apresentados em função do tempo e da temperatura de cura, e, conforme pode ser observado nesta figura, todas as amostras apresentam uma queda inicial nos valores de VI , em função do aumento da temperatura, durante a rampa de aquecimento. Tal queda é associada à redução dos valores de viscosidade, que aumenta a mobilidade das cargas e dipolos [39]. Nota-se, ainda que para a amostra com 5 dias de exposição, os valores de viscosidade iônica iniciais são consideravelmente inferiores aos das outras amostras. Tal diferença pode, novamente, ser explicada em função da absorção de água pelo material durante os 5 primeiros dias de exposição ao ambiente da sala limpa. A fim de melhorar a visibilidade e interpretação da curva de análise DEA da cura, duas regiões de interesse extraídas da Figura 70 são apresentadas de forma ampliada nas Figuras 71 e 72.

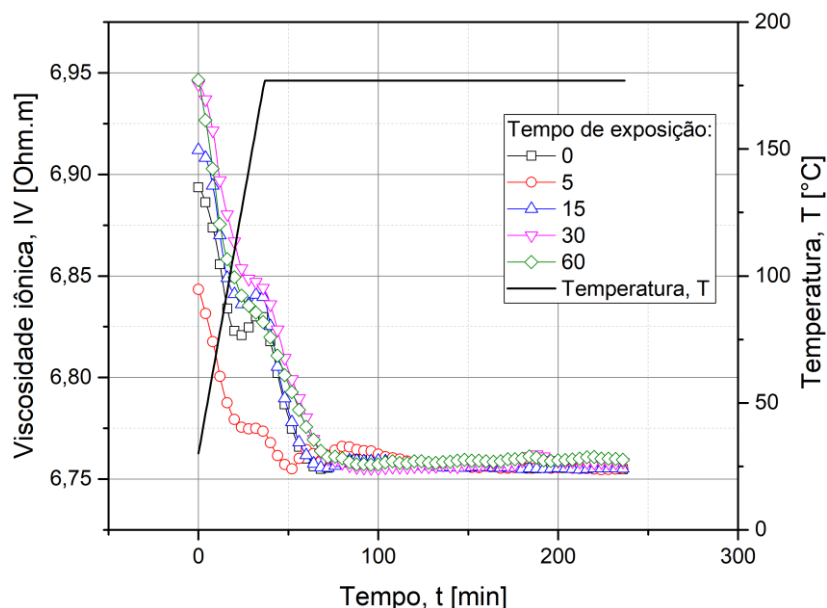


Figura 70 – Análise DEA da cura da matéria-prima pré-impregnada com diferentes tempos de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

A Figura 71 apresenta a região inicial (<100 min) do ciclo de cura do *prepreg*, monitorado via análise DEA. Nesta região, estão contemplados a rampa de aquecimento e o início do patamar de 177°C. Dois picos de viscosidade iônica podem ser observados entre o fim da rampa de aquecimento e o início da isoterma para as amostras com tempo de envelhecimento entre 0 e 15 dias. De forma análoga às observações feitas por outros autores [22], o primeiro pico é associado ao aumento significativo da viscosidade durante o fenômeno de gelificação, enquanto o segundo pico está associado à vitrificação. Também é possível observar que o primeiro pico é mais expressivo em amostras com menor tempo de exposição, o que ocorre em função dos valores de viscosidade e ligações cruzadas reduzidos para estas amostras em relação às amostras mais envelhecidas. O segundo pico (vitrificação) não é observado nesta região para as amostras com 30 e 60 dias de exposição, sendo deslocado para regiões mais próximas do final da cura, conforme apresentado na Figura 69. Este atraso na ocorrência da vitrificação também é observado por outros autores [60], durante o estudo de cura parcial de *prepregs* via análise dinâmico-mecânica, e está associado à redução da mobilidade do sistema envelhecido em função das ligações cruzadas resultantes da progressão de cura em temperatura ambiente.

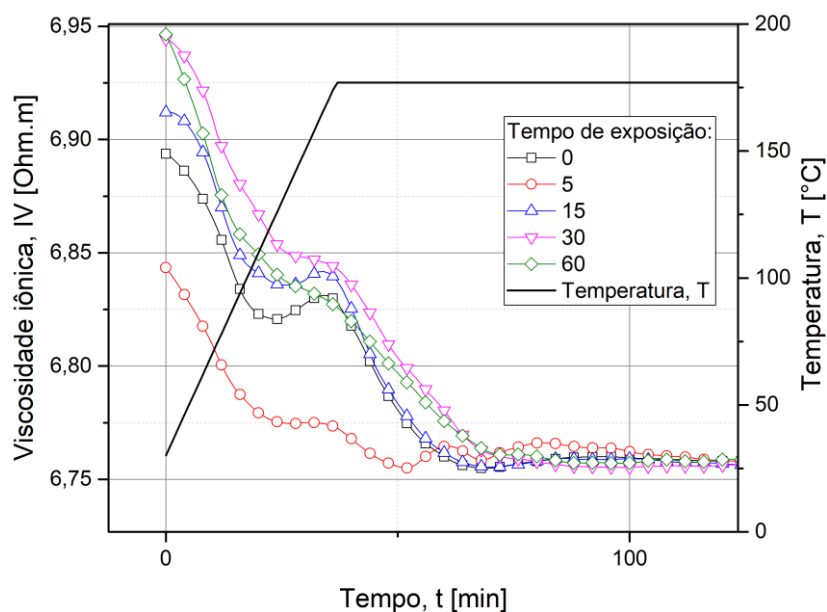


Figura 71 – Região de rampa de aquecimento e início do patamar ampliada, extraída da Figura 70.

Fonte: Autora.

Nota-se ainda, na Figura 72, que nos estágios finais da cura, os valores de viscosidade iônica são muito próximos para todas as amostras, independentemente do tempo de envelhecimento. Resultados semelhantes também são apresentados por outros autores [6], e, em função da dependência da viscosidade iônica com a mobilidade de cargas e dipolos, este comportamento pode ser um indicativo de obtenção de um mesmo grau de cura final para compósitos manufacturados a partir de matérias-primas com diferentes tempos de envelhecimento, tal como observado via análise DMA. Esta informação, aliada à possibilidade de identificação de fenômenos como o atraso na etapa de vitrificação, fazem da análise dielétrica uma metodologia muito atrativa para a indústria, possibilitando o ajuste do ciclo de cura e garantia de qualidade da peça final.

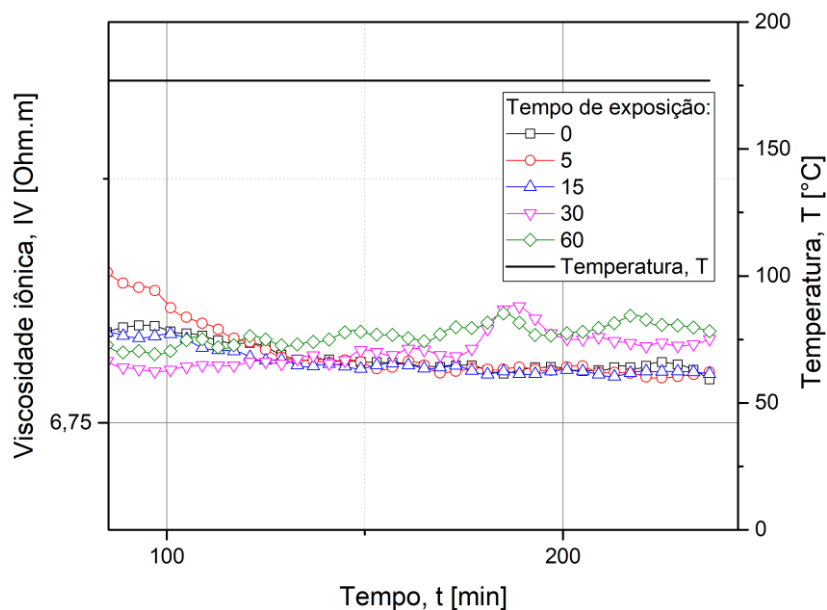


Figura 72 – Região final do patamar isotérmico (177°C), extraída da Figura 70.

Fonte: Autora.

4.2. Caracterização dos laminados

4.2.1. Análise por ultrassom

Os laminados foram sujeitos à análise por ultrassom, conforme descrito na metodologia. Os resultados obtidos nas inspeções das placas estão apresentados nas Figuras 73 a 77 nas quais é possível notar pouca diferença entre os níveis de atenuação obtidos. Também não foi identificado nenhum tipo de defeito localizado, tendo as placas apresentado uma distribuição uniforme dos valores de atenuação em toda sua extensão. A partir destas imagens foram então calculados os valores de coeficiente de atenuação (dB/mm) para cada uma das placas. Os resultados estão apresentados de forma comparativa na Figura 78.

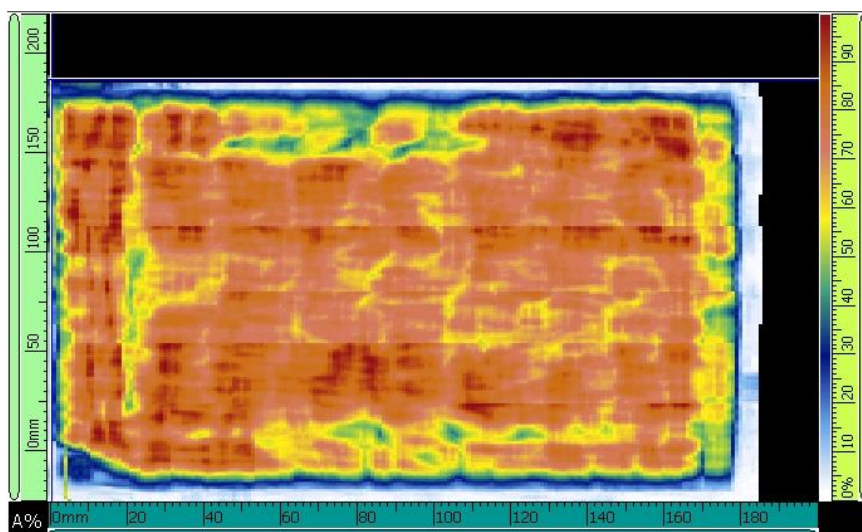


Figura 73 – Imagem C-scan da placa fabricada a partir de matéria-prima (*prepreg*) com 0 dias de exposição.

Fonte: Autora.

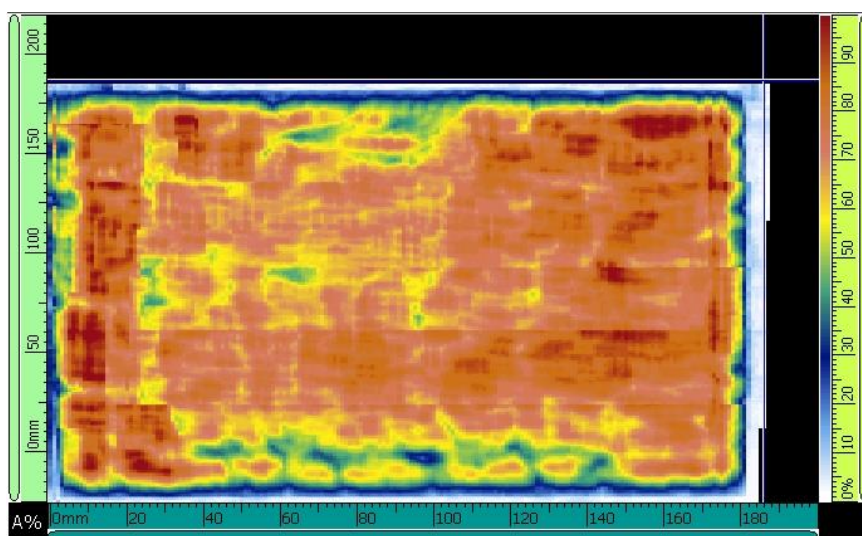


Figura 74 – Imagem C-scan da placa fabricada a partir de matéria-prima (*prepreg*) com 5 dias de exposição.

Fonte: Autora.

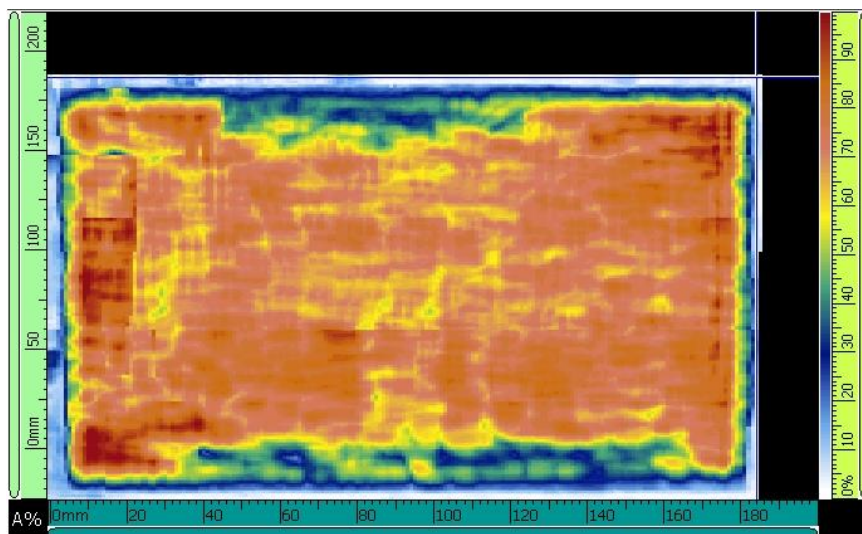


Figura 75 – Imagem *C-scan* da placa fabricada a partir de matéria-prima (*prepreg*) com 15 dias de exposição.

Fonte: Autora.

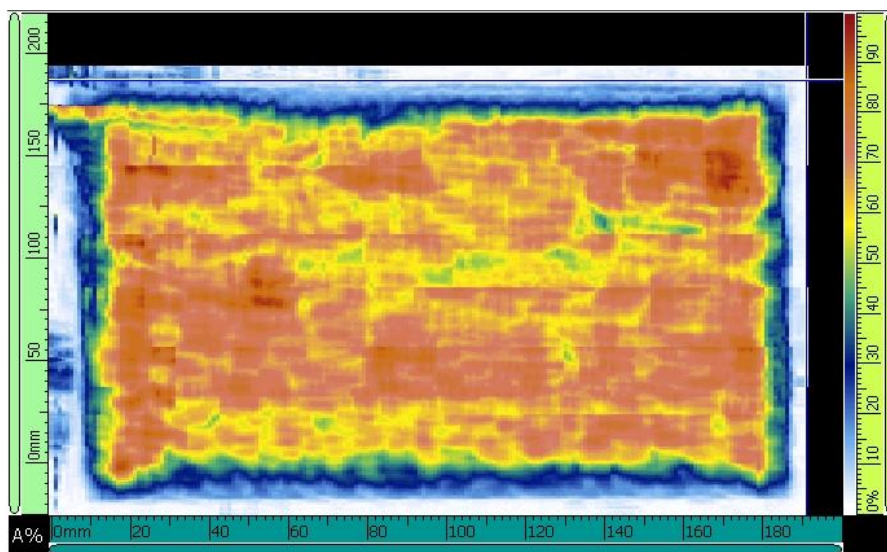


Figura 76 – Imagem *C-scan* da placa fabricada a partir de matéria-prima (*prepreg*) com 30 dias de exposição.

Fonte: Autora.

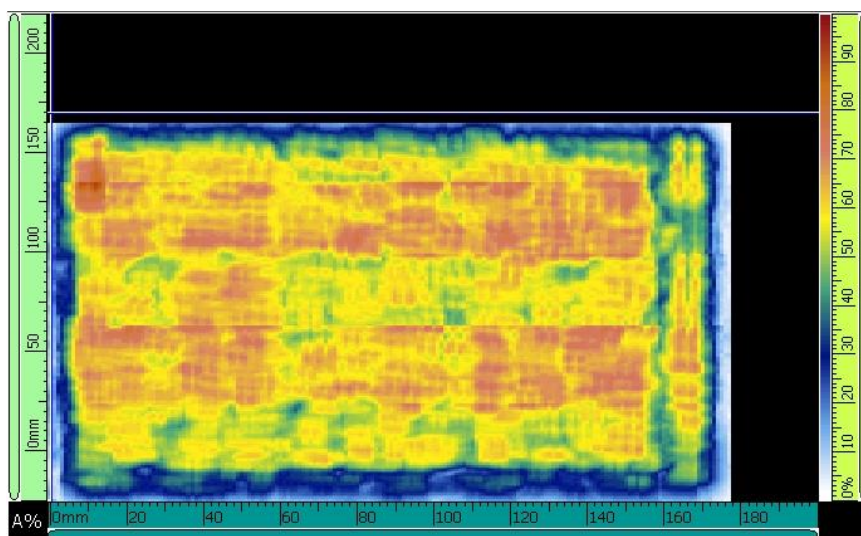


Figura 77 – Imagem C-scan da placa fabricada a partir de matéria-prima (*prepreg*) com 60 dias de exposição.

Fonte: Autora.

A Figura 78 apresenta o coeficiente de atenuação de cada laminado em função do tempo de exposição da matéria-prima utilizada em sua fabricação. Nesta figura é observada uma tendência de crescimento linear do coeficiente de atenuação em função do envelhecimento da matéria-prima, segundo a Equação (29), em que CA é o coeficiente de atenuação (dB/mm) e t_{env} é o tempo de exposição da matéria-prima utilizada na fabricação do compósito. Também é possível observar nesta figura que os níveis de atenuação variam entre 0,4 e 1,1 dB/mm aproximadamente. Com base no trabalho de Ancelotti [14], tais valores podem estar associados a níveis de porosidade entre 1,5 e 4,7%.

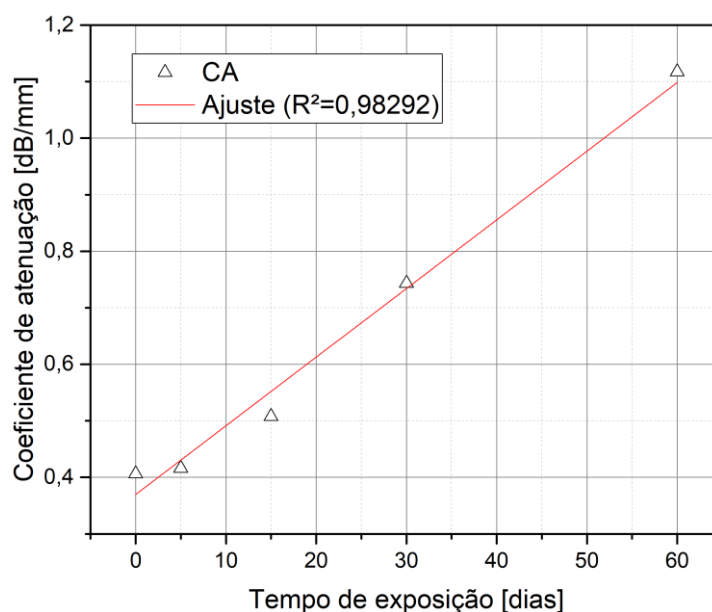


Figura 78 – Coeficiente de atenuação do laminado em função do tempo de exposição da matéria-prima utilizada na sua fabricação.

Fonte: Autora.

$$CA = 0,01 + 0,37t_{env} \quad (28)$$

Conforme mencionado na metodologia experimental, a análise por ultrassom foi ainda utilizada no corte e seleção dos corpos de prova para análise por Arquimedes, análise DMA e ensaio mecânico de cisalhamento interlaminar dos laminados. Em função da uniformidade da distribuição dos valores de atenuação, o mapa de corte foi estabelecido com o intuito de maximizar o aproveitamento da área da placa, levando em conta a possibilidade de retirada de corpos de prova de quadrantes opostos da placa para cada uma das análises, conforme Figura 38.

4.2.2. Análise por Arquimedes

Por meio da análise por Arquimedes foram determinados o volume de resina, de fibra e de vazios, conforme descrito na metodologia experimental. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 79, 80 e 81, respectivamente. A partir destas figuras é possível observar que o volume de resina apresenta uma leve tendência de aumento, em função do tempo de exposição. Tal fenômeno pode ser explicado em função do aumento da viscosidade da resina do *prepreg*, como consequência da progressão de cura com o envelhecimento. Os valores mais elevados de viscosidade reduzem o fluxo de resina extra liberado pelas bordas do laminado durante a cura, conforme também pode ser observado na retirada do molde metálico da autoclave (Figura 36). Desta forma, laminados fabricados a partir de matérias-primas mais envelhecidas tendem a apresentar um volume de fibra reduzido, o que pode impactar no desempenho mecânico do material.

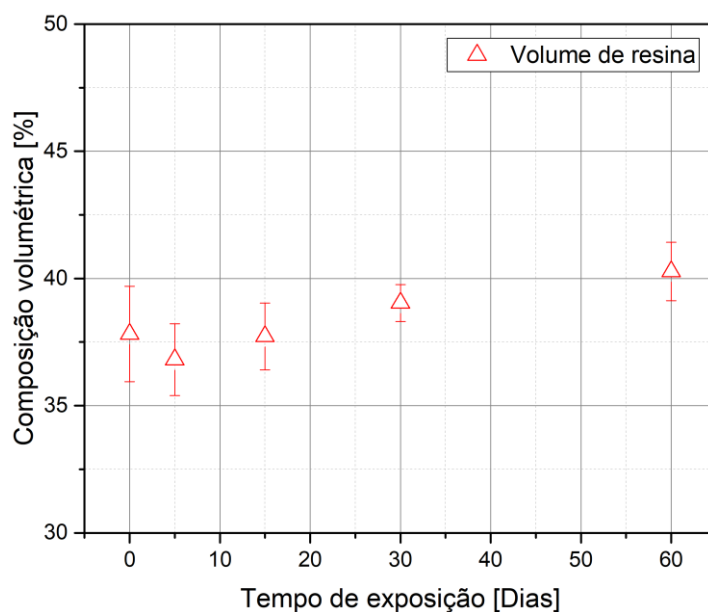


Figura 79 – Volume de matriz (resina) estimado via Arquimedes para os laminados fabricados com matéria-prima com diferentes tempos de exposição.

Fonte: Autora.

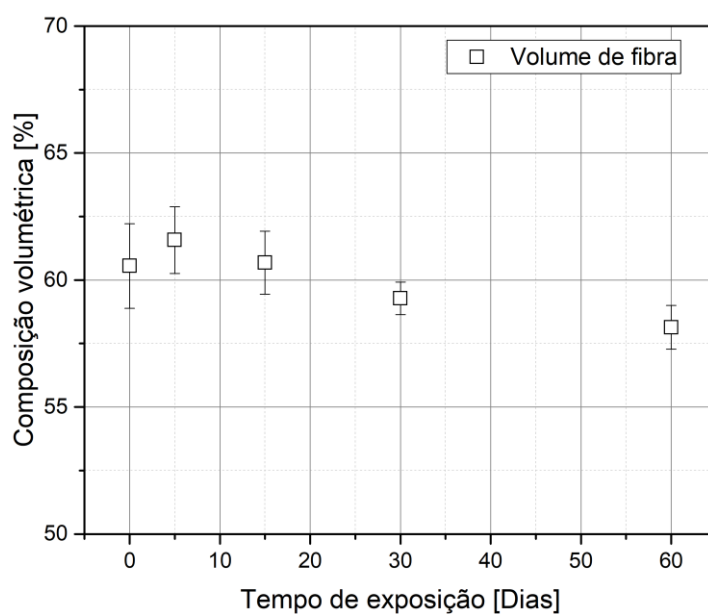


Figura 80 – Volume de fibra (reforço) estimado via Arquimedes para os laminados fabricados com matéria-prima com diferentes tempos de exposição.

Fonte: Autora.

Também é possível observar, a partir da Figura 81, que o volume de vazios se encontra sempre abaixo de 2%, sendo este valor usualmente adotado como o limite de tolerância pela

indústria aeronáutica. Os valores de vazios estimados via Arquimedes também se encontram, conforme mencionado anteriormente, dentro da faixa estimada pelo coeficiente de atenuação [20], muito embora seja possível afirmar que o aumento observado para este coeficiente, em função do tempo de exposição, esteja principalmente associado ao aumento do volume de resina, responsável por uma maior difração do sinal ultrassom no laminado [94].

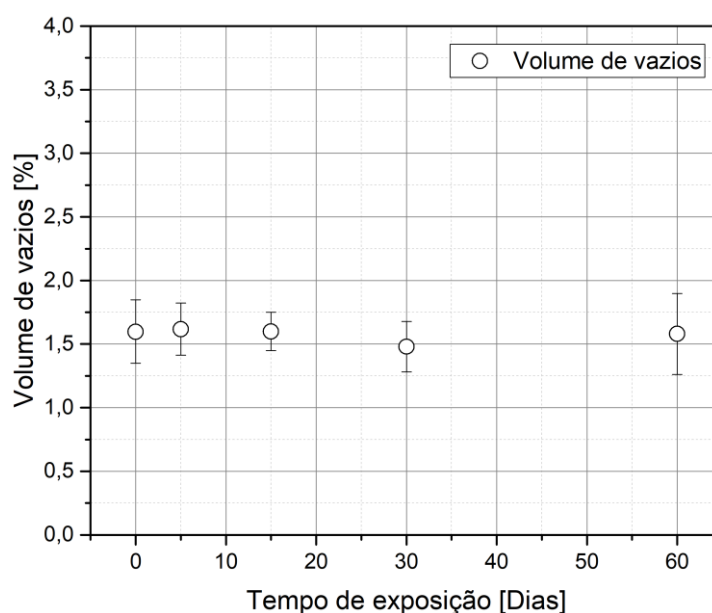


Figura 81 – Volume de vazios estimado via Arquimedes para os laminados fabricados com matéria-prima com diferentes tempos de exposição.

Fonte: Autora.

4.2.3. Análise dinâmico-mecânica

A Figura 82 apresenta as curvas médias do módulo de elasticidade em função da temperatura para o compósito fabricado a partir de *prepregs* com diferentes tempos de exposição. Nestas curvas é possível observar três regiões de comportamentos distintos, sendo: (1) 25 – 125°C, (2) 125 - 225°C e (3) 225 – 270°C. Na primeira região, os valores de E' não apresentam variação significativa para os compósitos com diferentes tempos de envelhecimento, o que é um indicativo de que a considerável queda do módulo observada nos estágios finais do monitoramento da cura do *prepreg* via DMA não necessariamente reflete um detrimento nas propriedades mecânicas do material para temperaturas de até ~125°C. Esta aparente contradição entre os valores pode ser associada às diferenças nos fundamentos e parâmetros da cura realizada no equipamento DMA *versus* a cura realizada em autoclave, como,

por exemplo a aplicação de pressão, que garante a compactação e uniformidade da reação de cura do laminado.

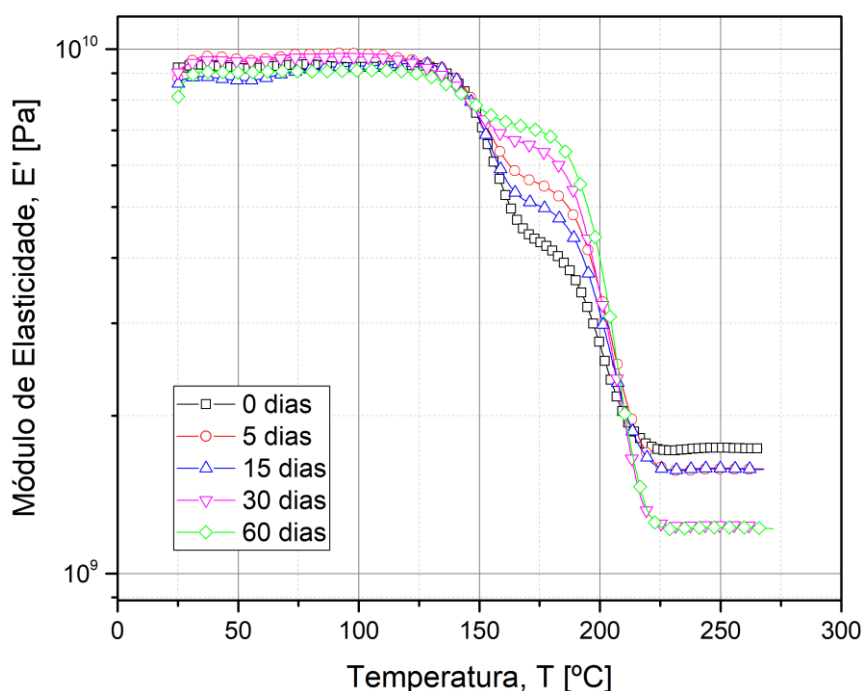


Figura 82 – Módulo de elasticidade em função da temperatura para os laminados fabricados a partir de matérias-primas com diferentes tempos de exposição.

Fonte: Autora.

Ainda na Figura 82, duas principais quedas nos valores do módulo de elasticidade podem ser identificadas na região (2). Entre 150 e 200 °C, as amostras processadas a partir de *prepregs* mais envelhecidos também são àquelas com os maiores valores de E' , fenômeno que se inverte a partir de 200°C. Para explicar este comportamento, é necessário considerar a morfologia nodular de resinas epóxis curadas, que afirma que o sistema curado para este tipo de resina é composto de regiões nodulares com elevada concentração de ligações cruzadas (*crosslinking*) imersas em uma matriz de densidade de *crosslinking* reduzida [95]. Com o avanço da cura resultante do envelhecimento do *prepreg*, a estequiometria dos reagentes presentes na matéria-prima é alterada, e a concentração do agente de cura é reduzida [78], resultando em uma redução das reações *intranodulares*. Conforme identificado por outros autores, as reações *inter* e *intranodulares* têm caráter concorrente durante a cura da resina [95]. Portanto, o compósito final manufaturado a partir de pré-impregnados envelhecidos tende a apresentar uma fase *internodular* com maior grau de cura, refletido por valores maiores do módulo de elasticidade abaixo da T_g . Enquanto estes valores de módulo abaixo da T_g estão associados ao comportamento da fase *internodular*, o comportamento dinâmico-mecânico a

partir da transição vítrea é principalmente dependente da densidade de ligações cruzadas da fase *intranodular* [95], o que ocasiona, portanto, a inversão de comportamento de E' mencionada.

A temperatura de transição vítrea foi determinada tanto com base no *onset* da queda do módulo de elasticidade (Figura 82), quanto com base nos picos de tangente de delta, identificados na Figura 83, conforme recomenda a ASTM D7028. A existência de duas quedas de E' , e, conseqüentemente, de dois picos de $\tan \delta$ se dá em função da presença de um aditivo termoplástico na formulação da resina termorrígida, cuja finalidade é melhorar a resistência à fratura e processabilidade, conforme mencionado na descrição do material (desenvolvimento experimental). Desta forma, a temperatura de *onset* da primeira queda e o primeiro pico de tangente de delta foram identificados como T_{g-tp} e T_{p-tp} , respectivamente. De forma análoga, para a matriz epóxi, estes valores foram denominados T_{g-tr} e T_{p-tr} , e estão apresentados na Tabela 8.

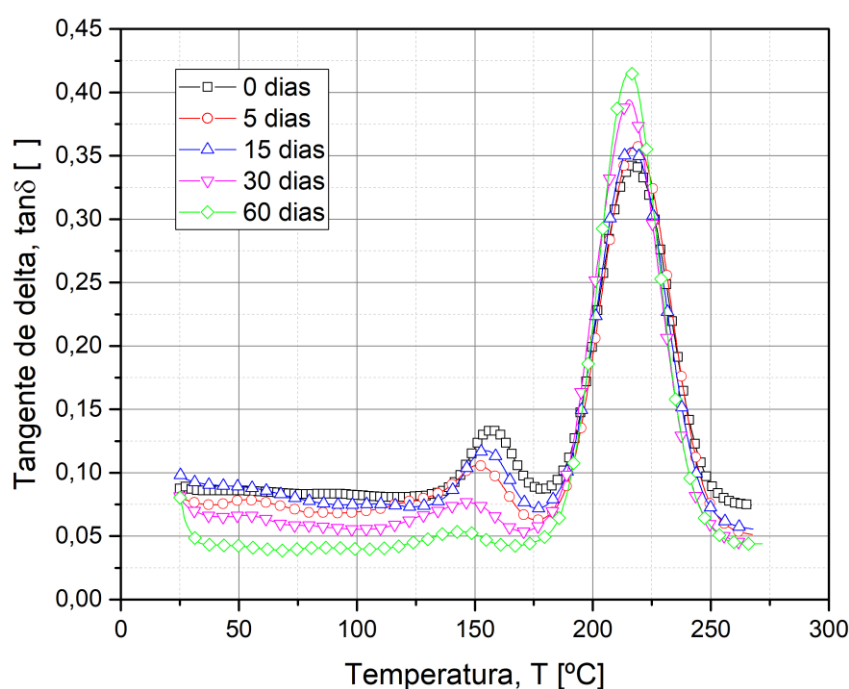


Figura 83 – Tangente de delta em função da temperatura para os laminados fabricados a partir de matérias-primas com diferentes tempos de exposição.

Fonte: Autora.

Tabela 8 – Temperaturas de transição vítrea determinadas, com base na ASTM D7028, para o aditivo termoplástico e matriz epóxi do *prepreg* em função do tempo de exposição (envelhecimento).

Tempo de exposição (dias)	T_{g-tp} (°C)	T_{p-tp} (°C)	T_{g-tr}(°C)	T_{p-tr}(°C)
0	(142 ± 2)	(156 ± 4)	(189 ± 4)	(217 ± 2)
5	(138 ± 4)	(150 ± 3)	(191 ± 1)	(218 ± 0)
15	(141 ± 2)	(152 ± 4)	(189 ± 4)	(216 ± 3)
30	(130 ± 3)	(141 ± 8)	(189 ± 1)	(215 ± 1)
60	(131 ± 4)	(140 ± 5)	(191 ± 1)	(215 ± 0)

Fonte: Autora.

Como pode ser observado na Tabela 8, a região de transição vítrea do termoplástico tem início em aproximadamente 130°C, e, portanto, este fenômeno também deveria ser observado no monitoramento via DMA da cura do pré-impregnado. Contudo, conforme evidenciado também por outros autores, durante a cura, a combinação entre a transição vítrea do *prepreg* parcialmente curado (estágio-B) e da vitrificação induzida pela formação de ligações cruzadas podem se sobrepôr a outros fenômenos, como é o caso para a transição vítrea da fase composta pelo aditivo termoplástico. Ainda por meio da Tabela 8, é possível observar que apesar da leve tendência decrescente apresentada pelos valores de T_{p-tp} , nenhuma variação expressiva é observada para os valores de temperatura de transição vítrea da matriz epóxi, em função do envelhecimento. A manutenção dos valores de T_g pode ser interpretada como um indicativo de também manutenção das propriedades finais do compósito, mesmo quando fabricado a partir de matéria-prima envelhecida. Contudo, é importante ressaltar que, para alguns materiais, a T_g só pode ser associada ao grau de cura, e consequente desempenho mecânico, até um determinado valor limite [49]. Para temperaturas elevadas (>225°C), é possível notar uma redução dos valores do módulo de elasticidade (Figura 82) para compósitos fabricados com matéria-prima com tempo de exposição superior à 30 dias, sendo este um indicativo mais sensível da redução do grau de cura e propriedades mecânicas finais.

4.2.4. Ensaio de cisalhamento interlaminar

A Figura 84 apresenta os valores de resistência ao cisalhamento interlaminar (τ), para as amostras de compósito, em função do tempo de exposição da matéria-prima pré-impregnada a partir da qual foram fabricadas. Nesta figura, é possível observar que não há uma influência significativa do envelhecimento da matéria-prima, até 60 dias de exposição, na resposta do compósito ao cisalhamento interlaminar. A variação entre os valores médios de τ não excede 8% em relação ao material não envelhecido, e é superada pelos desvios associados à medida, indicando a possível manutenção do desempenho mecânico mesmo para compósitos fabricados a partir de *prepregs* com até 60 dias de envelhecimento, conforme também observado anteriormente por outros autores [28].

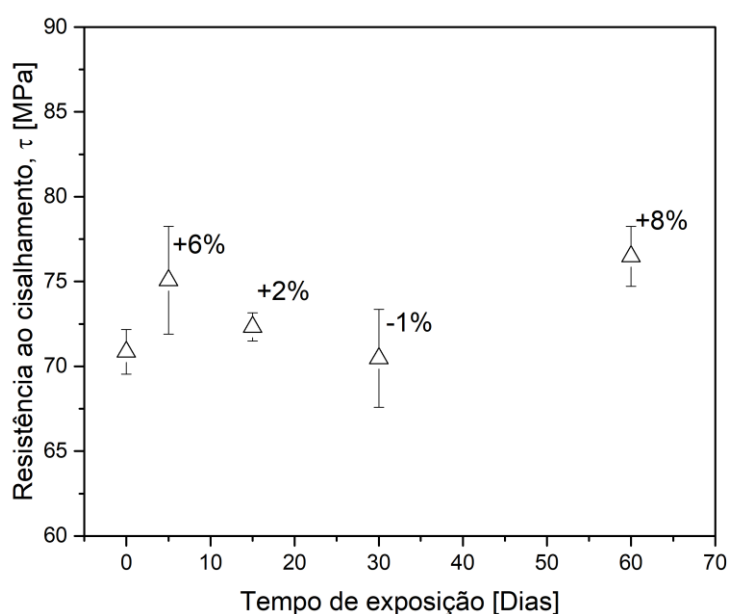


Figura 84 – Resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito (τ) em função do tempo de exposição da matéria-prima a partir da qual foi fabricado.

Fonte: Autora.

A Figura 85 apresenta as imagens das falhas sofridas por dois corpos de prova: o primeiro, referente ao compósito fabricado a partir da matéria-prima sem envelhecimento; e o segundo, referente ao compósito fabricado a partir da matéria-prima com o tempo máximo de envelhecimento estabelecido no presente trabalho (60 dias). A escolha por apresentar apenas as imagens destas duas amostras se dá em função da semelhança apresentada por todas as amostras, independentemente do tempo de exposição do *prepreg*. Portanto, a fim de evitar a redundância durante a apresentação dos resultados, as imagens de tais amostras foram selecionadas e representam a predominância do modo de falha por cisalhamento interlaminar

nos lados esquerdo (0 dias) e direito (60 dias), conforme sugere a classificação proposta pela ASTM D2344 [75]. É importante mencionar ainda que, embora a falha sofrida por ambos os materiais (com 0 e 60 dias de exposição) seja igualmente classificada como predominantemente interlaminar, é possível observar para o material com tempo máximo de exposição a existência de alguns pontos em que ocorre a fratura do tipo trans e intralaminar, o que pode ser associado ao fenômeno de endurecimento da matriz, em função da progressão da cura em temperatura ambiente.

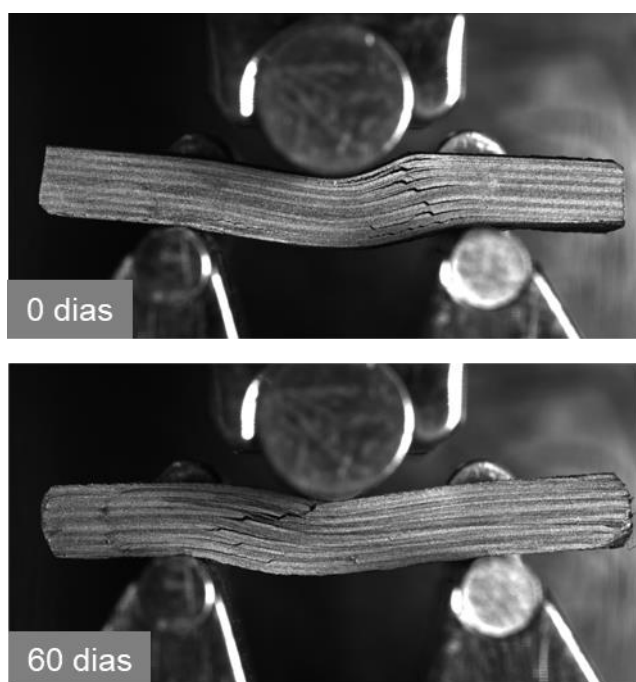


Figura 85 – Falha por cisalhamento interlaminar sofrida pelas amostras de compósito manufaturadas a partir de *prepregs* com 0 e 60 dias de exposição (envelhecimento).

Fonte: Autora.

4.2.5. Análise por microscopia óptica

A Figura 86 apresenta uma região exemplo (material com 0 dias de exposição) escolhida para indicar a identificação visual dos principais elementos em análise nas micrografias. Nesta região, é possível observar 10 das 16 camadas de fibra de carbono, orientadas alternadamente em 0 e 90° (no plano e perpendicular ao plano da folha), incluindo a região central de espelhamento da sequência de empilhamento $[0/90]_8$. Entre estas camadas, também é possível observar uma região escurecida contínua, que representa a matriz epóxi, bem como um pequeno ponto escuro associado à presença de vazios/porosidade.

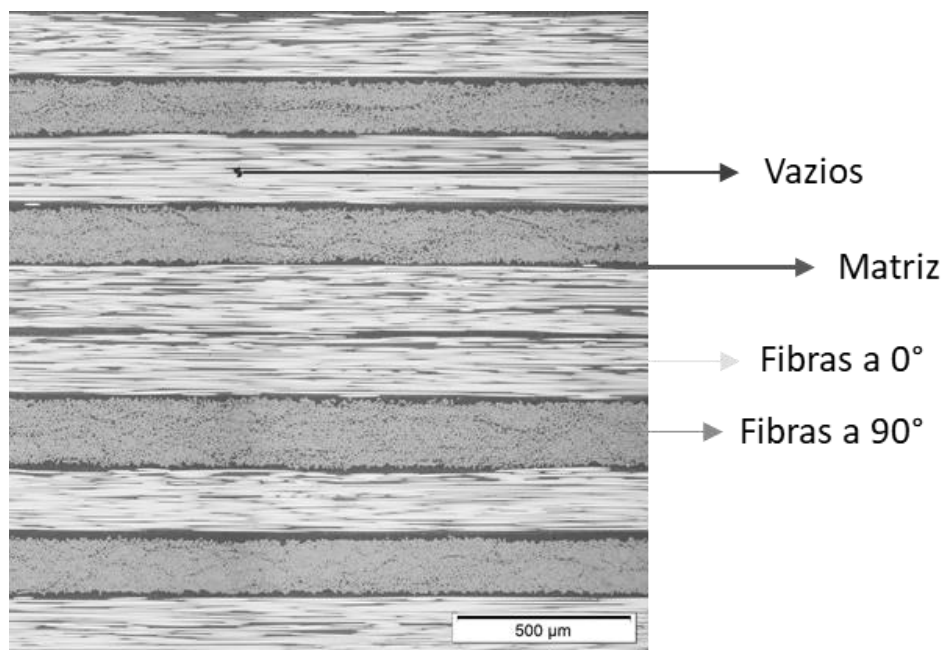
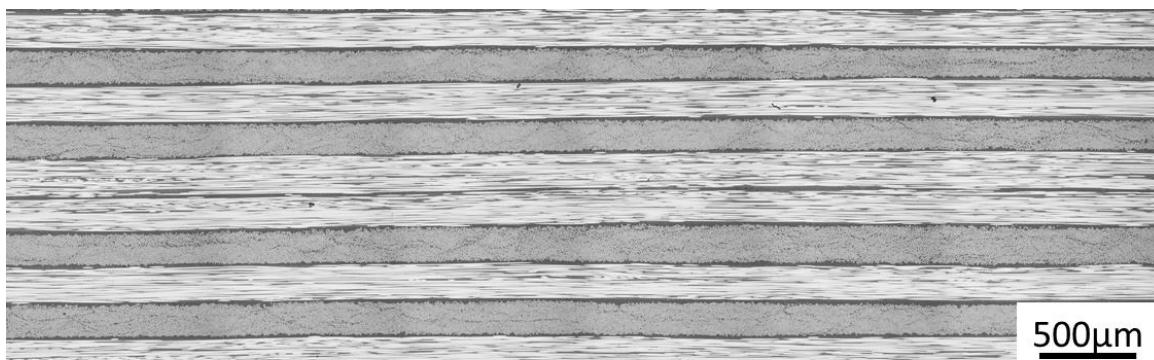


Figura 86 – Região selecionada para descrição visual dos itens identificáveis na análise microscópica da amostra.

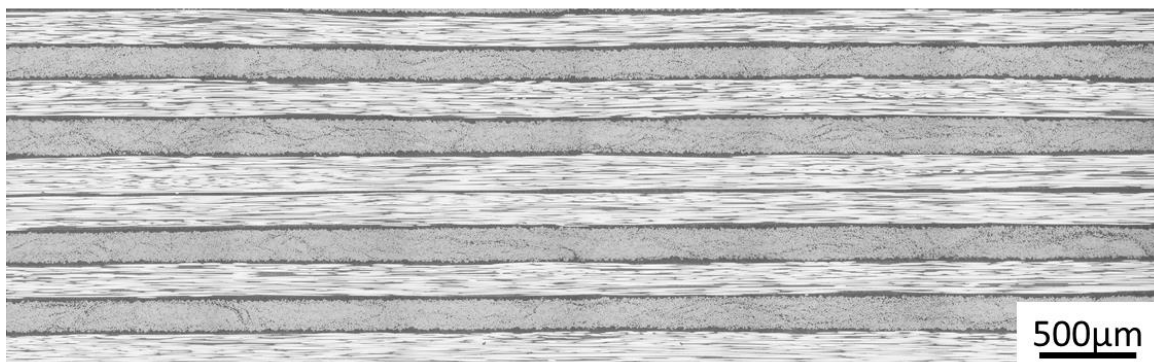
Fonte: Autora.

Para a análise comparativa entre os compósitos fabricados a partir de diferentes tempos de exposição, a Figura 87 apresenta as micrografias obtidas para as amostras de compósitos fabricadas a partir de matérias-primas (*prepregs*) com 0 e 30 dias de envelhecimento. De maneira análoga ao que foi apresentado para as imagens de falha por cisalhamento interlaminar, apenas as imagens de duas amostras com diferentes tempos de exposição foram apresentadas, em função da não observância de uma variação significativa entre as micrografias. Também em função da ausência de variação significativa, as imagens foram geradas apenas para as amostras com até 30 dias de exposição, uma vez que os valores de vazios médios resultantes da análise por Arquimedes para as amostras de 30 e 60 dias de exposição são muito próximos (1,5% e 1,6%, respectivamente). Tal ausência de variação é refletida também pelas imagens apresentadas na Figura 87, cujo resultado corrobora o que foi obtido pelas outras análises realizadas nesta etapa de caracterização dos laminados. Reforça-se, portanto, que, de maneira geral, os efeitos de um processo de manufatura bem parametrizado se sobrepõem aos efeitos do envelhecimento da matéria-prima, em termos de propriedades finais do componente manufaturado em compósito. Ainda no que diz respeito à Figura 87, não é observada a presença significativa de nenhum tipo de defeito específico, tal como a porosidade, o que está de acordo com o que foi previsto via análise de Arquimedes, a partir da qual tem-se que a presença deste

tipo de defeito se mantem sempre em valores abaixo de 2%, independente do período de exposição.



Tempo de exposição: 0 dias



Tempo de exposição: 30 dias

Figura 87 – Micrografias obtidas para as amostras de compósitos fabricadas a partir de *preregs* com 0 e 30 dias de exposição.

Fonte: Autora.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam a possibilidade de utilização da técnica de análise dielétrica como uma alternativa precisa e sensível ao envelhecimento da matéria prima pré-impregnada. Embora alguns cuidados devam ser tomados em relação ao controle de umidade no ambiente de aplicação, esta técnica pode ser utilizada com sucesso para o estabelecimento de modelos que permitam rastrear o tempo de exposição do *prepreg*. Esta possibilidade, associada à baixa complexidade envolvida na realização da medida, confirma a viabilidade de extensão da aplicação desta metodologia à sistemas portáteis de monitoramento do envelhecimento da matéria-prima e de seu ciclo de cura em plantas de manufatura industrial de compósitos avançados.

Além disso, o conjunto de resultados obtidos para as técnicas convencionais respondem ao objetivo principal de investigar a variação de propriedades da matéria-prima pré-impregnada, em função de seu envelhecimento. A partir destes resultados, tem-se que:

- A análise DSC é uma técnica capaz de estimar o tempo de envelhecimento por meio da medida da temperatura de transição vítrea do estágio-B. Este tipo de análise oferece, ainda, informações acerca de variações sofridas em diferentes estágios de cura do *prepreg* (*onset* da reação e cura e gelificação) que podem servir como guias para o estabelecimento de ciclos de cura para reaproveitamento da matéria-prima envelhecida;
- A metodologia de análise por compressão seguida de tração, em reômetro de placas paralelas (*squeeze/pull-off test*), utilizada de forma alternativa às análises convencionais de *tack*, apresentou alta sensibilidade e precisão à variação de aderência do *prepreg* em função do envelhecimento, fornecendo informações úteis para a estimativa do tempo de exposição e direcionamento da matéria envelhecida para reaproveitamento em aplicações específicas, tais como a manufatura de peças com geometrias menos complexas;
- A análise DMA, por sua vez, apresenta potencial para o monitoramento da cura de matérias-primas pré-impregnada, incluindo a identificação de especificidades associadas à matéria-prima envelhecida. Contudo, se faz necessário um estudo mais aprofundado das influências de parâmetros de análise e de propriedades da amostra

nos resultados obtidos, considerando a complexidade dos fenômenos associados à cura de termorrígidos;

Por fim, no que diz respeito à avaliação de propriedades do compósito final em função do envelhecimento da matéria-prima utilizada na sua fabricação, os resultados obtidos apontam para a possibilidade de extensão o limite de exposição (envelhecimento) do *prepreg*. Embora as condições específicas de projeto de componentes em compósito devam ser levadas em consideração, propriedades intimamente associadas ao desempenho mecânico final, tais como a temperatura de transição vítrea e a resistência ao cisalhamento interlaminar, não apresentaram detrimento significativo dentro do período de envelhecimento estudado. Quanto à presença de defeitos, e, em especial, à formação de porosidade, os resultados obtidos sinalizam que, de maneira geral, os efeitos da utilização de parâmetros de processamento adequados se sobrepõem aos possíveis prejuízos resultantes da perda de propriedades da matéria-prima com o envelhecimento. Desta forma, é possível afirmar que, mediante o monitoramento de propriedades da matéria-prima, adequações de parâmetros de manufatura de compósitos podem ser realizadas, garantindo um bom desempenho ao componente final mesmo quando manufaturado a partir de matérias-primas envelhecidas.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, tem-se:

- Aprofundamento no estudo da influência de parâmetros de análise DMA para monitoramento da cura de *prepregs*;
- Desenvolvimento de um equipamento portátil para realização da análise DEA em ambiente industrial para rastreamento do envelhecimento da matéria-prima e monitoramento de cura de componentes;
- Extensão da aplicabilidade da análise DEA para monitoramento de retenção de propriedades e estimativa do tempo de armazenamento em freezer (*storage life*) de matérias-primas pré-impregnadas;
- Estudo do desempenho mecânico em outros tipos de solicitações (tração, compressão, flexão, etc.), bem como análise aprofundada dos mecanismos de falha para componentes manufaturados a partir de matéria-prima envelhecida, visando explorar requisitos de projeto e garantia do desempenho destes componentes durante sua vida útil em operação.

6. REFERÊNCIAS

1. STARK, W.; JAUNICH, M.; MCHUGH, J. Carbon-fibre epoxy prepreg (CFC) curing in an autoclave analogue process controlled by Dynamic Mechanical Analysis (DMA). **Polymer Testing**, v. 32, p. 1487-1494, 2013.
2. GUO, Z. S. Effects of storage aging on the cure kinetics of T700/BMI prepregs for advanced composites. **Polymer Composites**, v. 29, n. 11, p. 1269-1275, 2008.
3. JONES, R. W.; NG, Y.; MCCCELLAND, J. F. Monitoring ambient-temperature aging of a carbon-fiber/epoxy composite prepreg with photoacoustic spectroscopy. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 965-971, 2008.
4. DAY, D. R.; SHEPARD, D. D. Effect of advancement on epoxy prepreg processing. **Polymer Composites**, v. 12, p. 87-90, 1991.
5. KIM, D.; CENTEA, T.; NUTT, S. R. Out-time effects on cure kinetics and viscosity for an out-of-autoclave (OOA) prepreg: Modelling and monitoring. **Composites Science and Technology**, v. 100, p. 63-69, 2014.
6. KIM, D.; CENTEA, T.; NUTT, S. R. In-situ cure monitoring of an out-of-autoclave prepreg: Effects of out-time on viscosity, gelation and vitrification. **Composites Science and Technology**, v. 102, p. 132-138, 2014.
7. ZHOU, K.; LIU, T.; ZHOU, L. **Industry 4.0: Towards future industrial opportunities and challenges**. 12th International Conference on Fuzzy Systems and Knowledge Discovery (FSKD). [S.l.]: [s.n.]. 2015. p. 2147-2152.
8. DANIEL, I. M.; ISHAI, O. **Engineering mechanics of composite materials**. New York: Oxford University Press, 1994.

9. PETERS, S. T. **Handbook of Composites**. 2. ed. Mountain View: Chapman & Hall, v. 1, 1998.
10. KÜHNEL, M.; KRAUS, T. **Composites Market Report 2016: Market developments, trends, outlook and challenges**. Federation of Reinforced Plastics. [S.l.]. 2016.
11. BIRON, M. **Thermosets and composites: Material selection, applications, manufacturing and cost analysis**. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2014.
12. MAZUMDAR, S. K. **Composites manufacturing: Materials, product and process engineering**. New York: CRC Press LLC, 2001.
13. PARDINI, L. C.; PERES, R. J. C. Tecnologia de fabricação de pré-impregnados para compósitos estruturais utilizados na indústria aeronáutica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 32-42, Abril 1996.
14. ANCELOTTI JUNIOR, A. C. **Influência da porosidade na resistência mecânica à fadiga de compósitos de fibra de carbono/epóxi**. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica), Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos. 2011.
15. KOKCHAROV, I. Structural Integrity Analysis 1. Stress Concentration. **Structural Integrity Analysis**, 2010. Disponível em: <http://www.kokch.kts.ru/me/t9/SIA_9_Composites.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2017.
16. LEE, H. L. **The Handbook of Dielectric Analysis and Cure Monitoring**. Cambridge: Lambert Technologies LLC, 2014.
17. HADAD, D. K. **Epoxy resins chemistry and technology**. New York: C.A. May, 1988.
18. COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1999. 37-44.

19. MARAGONI, L. et al. Fatigue behaviour of glass/epoxy laminates in the presence of voids. **International Journal of Fatigue**, v. 95, p. 18-28, 2017.
20. ANCELOTTI JUNIOR, A. C. **Efeitos da porosidade na resistência ao cisalhamento e nas propriedades dinâmicas de compósitos de fibra de carbono/resina epóxi**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica), Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos. 2006.
21. AGGELIS, D. G.; PAIPETIS, A. S. Monitoring of resin curing and hardening by ultrasound. **Construction Building Materials**, v. 26, p. 755-760, 2012.
22. LI, Y.; CORDOVEZ, M.; KARBHARI, V. M. Dielectric and mechanical characterization of processing and moisture uptake effects in E-glass/epoxy composites. **Composites: Part B**, v. 34, p. 383-390, 2003.
23. TEKIN, E.; KAPAN, O. Composite manufacturing data management in aerospace industry. **Procedia CIRP**, v. 41, p. 1039-1042, 2016.
24. HABIBI, M. H. **Effects of out-time on cure kinetics and rheological properties of out-of-autoclave and autoclave prepregs**. Wichita State University (Dissertação de Mestrado). [S.l.]. 2013.
25. SILVA, A. C. T. N. et al. Investigação do efeito do tempo de exposição à temperatura ambiente e ao tempo de estocagem de um filme adesivo estrutural de resina epoxídica. **Polímeros**, v. 26, p. 92-100, 2016.
26. GU, Y. et al. Effects of resin storage aging on rheological properties and consolidation of composite laminates. **Polymer Composites**, v. 30, p. 1081-1090, 2009.
27. YU, Y.; SU, H.; GAN, W. Effects of storage aging in the properties of epoxy prepregs. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 4340-4345, 2009.
28. BLASS, D.; KRELING, S.; DILGER, K. The impact of prepreg aging on its processability and the postcure mechanical properties of epoxy-based carbon-fiber reinforced plastics.

Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, v. 23, p. 62-72, 2017.

29. CHANDRAKALA, K.; VANAJA, A.; RAO, R. Storage life studies on RT cure glass-epoxy pre-pregs. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, p. 1987-1997, 2009.
30. NILAKANTAN, G.; NUTT, S. Reuse and upcycling of aerospace prepreg scrap and waste. **Reinforced Plastics**, v. 59, p. 44-51, 2015.
31. CHOI, J. H.; KIM, I. Y.; LEE, D. G. Development of a simple dielectric sensor for the cure monitoring of high temperature composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 132, p. 168-176, 2003.
32. HARDIS, R. et al. Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 49, p. 100-108, 2013.
33. STARK, W.; JAUNICH, M.; MCHUGH, J. Cure state detection for pre-cured carbon-fibre epoxy prepreg (CFC) using Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry (TMDSC). **Polymer Testing**, v. 32, p. 1261-1272, 2013.
34. KHAN, L. A.; KAUSAR, A.; DAY, R. J. Aerospace composite cured by quickstep and autoclave processing techniques: Evaluation and comparison of reaction progress. **Aerospace Science and Technology**, v. 65, p. 100-105, 2017.
35. JANG, B. Z.; SHIN, W. K. Techniques for cure monitoring of thermoset resins and composites - a review. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 5, p. 301-331, 1990.
36. LIONETTO, F.; MAFFEZZOLI, A. Monitoring the cure state of thermosetting resins by ultrasound. **Materials**, v. 6, p. 168-176, 2003.

37. VASSILIKOU-DOVA, A.; KALOGERAS, I. M. Dielectric Analysis. In: MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. **Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009. Cap. 6, p. 497-613.
38. YANG, Y. et al. Development of a Dielectric Sensor System for the On-line Cure Monitoring of Composites. **Procedia Technology**, v. 15, p. 631-637, 2014.
39. RAPONI, O. A. et al. Development of a simple dielectric analysis module for online cure monitoring of a commercial epoxy resin formulation. **Materials Research - Ibero-american Journal of Materials**, v. 20, n. 2, p. 291-297, 2017.
40. POLANSKY, R. et al. Development of a measuring system for on-line in situ monitoring of composite materials manufacturing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 90, p. 760-770, 2016.
41. CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.
42. HALE, A. Thermosets. In: CHENG, S. Z. **Handbook of thermal analysis and calorimetry: applications to polymers and plastics**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., v. 3, 2002. Cap. 9, p. 295-354.
43. PRIME, R. B. Thermosets. In: TURI, E. A. **Thermal characterization of polymeric materials**. Morristown: Academic Press, 1981. Cap. 5, p. 435-569.
44. GILHAM, J. K. Curing. In: MARK, H. F. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2. ed. New York: Wiley Interscience, v. 4, 1986.
45. ASTM E 2041: Standard Test Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimeter Using the Borchardt and Daniels Method. ASTM International. [S.l.]. 2013.

46. COSTA, M. L. et al. Avaliação térmica e reológica do ciclo de cura do pré-impregnado de carbono/epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13, 2003. 188-197.
47. COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. Monitoring of cure kinetic prepreg and cure cycle modeling. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 4349-4356, 2006.
48. FRIGIONE, M.; KENNY, J. M. Thermokinetic effects of the aging of epoxy matrix prepregs for high performance composites. **Polymer Composites**, v. 23, n. 4, p. 530-538, 2002.
49. MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.
50. GOODYER, S. Measuring polymers using a rotational rheometer in oscillatory mode. **Anton Paar**, 2017. Disponível em: <<http://anton-paar.com>>. Acesso em: 06 dez. 2017.
51. LUIS, J. P. M. S. **Effect of out-time aging in composite prepreg material**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeroespacial), Instituto Superior Técnico. Lisboa. 2014.
52. DUBOIS, O.; CAM, J. B. L.; BÉAKOU, A. Experimental analysis of prepreg tack. **Experimental Mechanics**, v. 50, p. 599-606, 2010.
53. GILLANDERS, A. M.; KERR, M.; MARTIN, T. J. Determination of prepreg tack. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, p. 125-134, 1981.
54. WOHL, C. et al. **Tack measurements of prepreg tape at variable temperature and humidity**. NASA. Hampton. 2017.
55. CAMBRIDGE POLYMER GROUP, INC. Rheometers: not just for rheology anymore. **Cambridge Polymer Group, Inc.**, 2010. Disponível em: <http://www.campoly.com/files/3313/6813/2733/Rheometers__not_just_for_rheology_any_more.pdf>. Acesso em: 26 Setembro 2018.

56. AZO MATERIALS. Using a Rotational Rheometer to Determine Pressure Sensitive Adhesion and Tack with Axial Measurements. **AZO Materials**, 2015. Disponível em: <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12165>>. Acesso em: 26 Setembro 2018.
57. JI, K. J. et al. Evaluation of glass fibre/epoxy prepreg quality during storage. **Polymers & Polymer Composites**, v. 10, n. 8, p. 599-606, 2002.
58. PUTNAM, J. W. et al. Perceptions of prepreg tack for manufacturability in relation to experimental measures. **Science and Engineering of Composite Materials**, v. 4, p. 143-154, 1995.
59. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D3530-97: Standard Test Method For Volatiles Content of Composite Material Prepreg**. ASTM International. [S.l.]. 2015.
60. STARK, W.; JAUNICH, M.; MCHUGH, J. Dynamic mechanical analysis (DMA) of epoxy carbon-fibre prepreps partially cured in a discontinued autoclave analogue process. **Polymer Testing**, v. 41, p. 140-148, 2015.
61. STARK, W. Investigation of the curing behaviour of carbon fibre epoxy prepreg by dynamic mechanical analysis DMA. **Polymer Testing**, v. 32, p. 231-239, 2013.
62. GANAPATHI, A. S.; JOSHI, S. C.; CHEN, Z. Influence of cure kinetic, rheological and thermo-mechanical behavior on micro-level curing strain of epoxy prepreg. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (Online)**, 2015.
63. COSTA, M. L. et al. Characterization of cure of carbon/epoxy prepreg used in aerospace field. **Materials Research**, v. 8, p. 317-322, 2005.
64. HÖHNE, G. W. H.; FLEMMINGER, W. F.; FLAMMERSHEIM, H. J. **Differential scanning calorimetry**. New York: Springer, 2003.

65. MENCZEL, J. D.; AL., E. Differential Scanning Calorimetry. In: MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. **Thermal Analysis of Polymers**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. p. 7-240.

66. TA INSTRUMENTS. 2016 Trainning Courses-DMA. **TA Instruments**, 2016. Disponivel em: <http://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/New-Castle-Dec-2016-DMA.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2017.

67. BELUCCI, F.; VALENTINO, M.; MONETA, T. E. A. Impedance spectroscopy of reactive polymers. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 32, p. 2519-2527, 1994.

68. BUTTA, E.; AL., E. Dielectric analysis of an epoxy resin during cross-linking. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 33, p. 2253-2261, 1995.

69. SENTURA, S. D.; SHEPPARD, N. F. Dielectric analysis of thermoset cure. **Advances in Polymer Science**, v. 80, p. 1-47, 1986.

70. SHIGUE, C. Y.; SANTOS, R. G. S.; BALDAN, C. A. Monitoring the epoxy curing by the dielectric thermal analysis method. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity** , v. 14, n. 2, p. 1173-1176, 2004.

71. RAPONI, O. A. **Desenvolvimento de um módulo dielétrico para monitoramento da cura de resinas termorrígidas**. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia), Universidade Federal de Itajubá. [S.l.]. 2017.

72. NIU, M. C. Y. **Composite Airframe Structures**: Practical design information and data. 3. ed. Hong Kong: Hong Kong Conmilit Press Limited, 2000.

73. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D3171-15: Standard test methods for constituent content of composite materials**. ASTM International. [S.l.]. 2015.

74. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D792-13: Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement.** ASTM International. [S.l.]. 2013.
75. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D2344-16: Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates.** ASTM International. [S.l.]. 2016.
76. NAM, J. D.; SEFERIS, J. C. Application of the kinetic composite methodology to autocatalytic-type thermoset prepreg cures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, p. 1555-1564, 1993.
77. ZHANG, J.; FOX, B.; GUO, Q. Consistent model predictions for isothermal cure kinetics investigation of high performance epoxy prepreps. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 2231-2237, 2008.
78. MILLER, S. G. et al. **Study of out-time on the processing and properties of IM7/977-3 composites.** NASA. Cleveland. 2010.
79. COSTA, M. L. et al. Structural carbon/epoxy prepreps properties comparison by thermal and rheological analyses. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 45, 2006. 1143-1153.
80. GRUNENFELDER, L. K.; NUTT, S. R. Prepreg age monitoring via differential scanning calorimetry. **Reinforced Plastics & Composites**, v. 31, n. 5, p. 295-302, 2012.
81. STUTZ, H.; ILLERS, K. H.; MERTES, J. A. A generalized theory for the glass transition temperature of crosslinked and uncrosslinked polymers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 28, p. 1483-1498, 1990.
82. FERRARI, V. C. G. M. et al. Caracterização de um pré-impregnado aeronáutico por FT-IR e análise térmica. **Polímeros [online]**, v. 22, n. 4, p. 369-377, 2012.

83. NOEL, D.; HECHLER, J. J.; COLE, K. C. Quantitative thermal characterization of carbon-epoxy composites using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, v. 125, p. 191-208, 1988.
84. SANJANA, Z. N.; SCHAEFER, W. H.; RAY, J. R. Effect of aging and moisture on the reactivity of a graphite epoxy prepreg. **Polymer Engineering & Science**, v. 21, n. 8, p. 474-482, 1981.
85. SESTAK, J.; BERGGREN, G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 3, p. 1-12, 1971.
86. MORONI, A. et al. Cure kinetics of epoxy resins and aromatic diamines. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 32, p. 3761-3773, 1986.
87. PRIME, R. B. Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction. **Polymer Engineering and Science**, v. 13, p. 365-371, 1973.
88. KISTER, G.; DOSSI, E. Cure monitoring of CFRP composites by dynamic mechanical analyser. **Polymer Testing**, v. 47, p. 71-78, 2015.
89. PRIME, R. B. Dynamic Mechanical Analysis of Thermosets. **Repositório da Universidade de Coruña**, 2013. Disponível em: <<http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/11489/CC-80%20art%2013.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 19 dez. 2017.
90. XIE, M. et al. A new method to characterize the cure state of epoxy prepreg by dynamic mechanical analysis. **Thermochimica Acta**, v. 487, p. 8-17, 2009.
91. REID, J. D.; LAWRENCE, W. H.; BUCK, R. P. Dielectric properties of an epoxy resin and its composite I: Moisture effects on dipole relaxation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 31, p. 1771-1784, 1986.

92. KIM, J. S.; LEE, D. G. Measurement of the degree of cure of carbon fiber epoxy composite materials. **Journal of Composite Materials**, v. 30, p. 1436-1457, 1996.
93. MOHAN, J.; IVANKOVIC, A.; MURPHY, N. Effect of prepreg storage humidity on the mixed-mode fracture toughness of a co-cured composite joint. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 45, p. 23-34, 2013.
94. WRÓBEL, G.; PAWLAK, S. A comparison study of the pulse-echo and through-transmission ultrasonics in glass/epoxy composites. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 22, n. 2, p. 51-54, 2007.
95. MIJOVIĆ, J.; TSAY, L. Correlations between dynamic mechanical properties and nodular morphology of cured epoxy resins. **Polymer**, v. 22, p. 902-906, 1981.
96. LIU, L. et al. Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates. **Composite Structures**, v. 73, p. 303-309, 2006.
97. OLIVIER, P.; COTTU, J. P.; FERRET, B. Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates. **Composites**, v. 26, p. 509-515, 1995.
98. TANG, J. M.; LEE, I. W.; SPRINGER, G. S. Effects of cure pressure on resin flow, voids and mechanical properties. **Journal of Composite Materials**, v. 21, p. 421-440, 1987.
99. BOEY, F. Y. C.; LYE, S. W. Void reduction in autoclave processing of thermoset composites. **Composites**, v. 23, p. 261-265, 1992.
100. KARDOS, J. L.; DUDUKOVIC, M. P.; DAVE, R. Void growth and resin transport during . processing of thermosetting matrix composite. **Advanced Polymer Science**, v. 80, p. 101-123, 1986.
101. LERDU, Y. et al. Coupled visco-mechanical and diffusion void growth modeling during . composite curing. **Composite Science and Technology**, v. 70, p. 2139-2145, 2010.

- 102 GRUNENFELDER, L. K.; NUTT, S. R. Void formation in composite prepregs: effect of . dissovled moisture. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 2304-2309, 2010.
- 103 MONTSERRAT, S. et al. Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy- . anhydride system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 56, p. 1413-1421, 1995.
- 104 CHIANG-YING, M. T.; DYNES, P. J. Relationship between viscoelastic properties and . gelation in thermosetting systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 569-574, 1982.
- 105 SCOTT, B. C. **Evaluation of phenol formaldehyde resin cure rate**. Faculty of Virginia . Polythechnic Institute and State University. (Dissertação de Mestrado). Blacksburg. 2005.
- 106 GRUNENFELDER, L. K. et al. Effect of prepreg format on defect control in out-of- . autoclave processing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 93, p. 88-99, 2017.
- 107 GRUNENFELDER, L. K.; NUTT, S. R. **Out time effects on VBO prepreg and laminate . properties**. SAMPE 2011 Proceedings. [S.l.]: [s.n.]. 2011.
- 108 FARHANG, L. **Void evolution during processing of out-of-autoclave prepreg . laminates**. The University of British Columbia. (Tese de Doutorado). British Columbia. 2014.
- 109 FERNLUND, G. et al. Causes and remedies for porosity in composite manufacturing. **IOP . Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 139, n. 1, p. 1-16, 2016.
- 110 HAMILL, L.; CENTEA, T.; NUTT, S. Surface porosity during vacuum bag-only prepreg . processing: causes and mitigation strategies. **Composites: Part A**, v. 75, p. 1-10, 2015.
- 111 NAGANUMA, T.; AL., E. Influence of prepreg conditions on the void occurrence and . tensile properties of woven glass fiber reinforced polyimide composites. **Composite Science and Technology**, v. 69, p. 2428-2433, 2009.

- 112 KHOUDARY, K. et al. Formation study of Bisphenol A resole by HPLC, GPC and curing . kinetics by DSC. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1225-S1232, 2016.
- 113 MORTIMER, S.; RYAN, A. J.; STANFORD, J. L. Rheological behavior and gel-point . determination for a model Lewis acid-initiated chain growth epoxy resin. **Macromolecules**, v. 34, p. 2973-2980, 2001.
- 114 KROUTILOVÁ, I.; AL, E. Curing of epoxy systems at sub-glass transition temperature. . **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 6, p. 3669-3676, 2006.
- 115 TALREJA, R. Manufacturing defects in composites and their effects on performance. In: . IRVING, P. E.; SOUTIS, C. **Polymer Composites in the Aerospace Industry**. Swatson: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 5, p. 99-113.
- 116 FRANCK, A. J. **Understanding Rheology of Thermosets**. TA Instruments. (TA . Instruments Brochure). 2004.
- 117 BOLL, D.; SCHUBERT, K.; BRAUNER, C. E. A. Miniaturized flexible interdigital . sensor for in situ dielectric cure monitoring of composite materials. **IEEE Sensors Journal**, v. 14, n. 7, p. 2193-2197, 2014.
- 118 JI, K. J. et al. Evaluation of glass fibre/epoxy prepreg quality during storage. **Polymers . and Polymer Composites**, v. 10, p. 599-606, 2002.

7. APÊNDICES

7.1. Detalhamento dos kits de amostras

As Tabela 9 e 10 apresentam o detalhamento da nomenclatura e identificação dos kits de amostras utilizados para envelhecimento e realização das etapas de caracterização da matéria-prima e confecção dos laminados.

Tabela 9 – Detalhamento da identificação dos kits de amostras utilizados para a caracterização da matéria-prima e confecção dos laminados.

Etapas	Identificação do Kit	Número do Kit	Envelhecimento (Dias)	Ensaio	Ciclo Térmico
Caracterização da matéria-prima	Kit 1 - 0DSCD	1	0	DSC	D
	Kit 2 - 0DSCP	2	0	DSC	P
	Kit 3 - 0REOAD	3	0	REO	AD
	Kit 4 - 0VOLI	4	0	VOL	I
	Kit 5 - 0DMAP	5	0	DMA	P
	Kit 6 - 0DEAI	6	0	DEA	I
	Kit 7 - 5DSCD	7	5	DSC	D
	Kit 8 - 5DSCP	8	5	DSC	P
	Kit 9 - 5REOAD	9	5	REO	AD
	Kit 10 - 5VOLI	10	5	VOL	I
	Kit 11 - 5DMAP	11	5	DMA	P
	Kit 12 - 5DEAI	12	5	DEA	I
	Kit 13 - 15DSCD	13	15	DSC	D
	Kit 14 - 15DSCP	14	15	DSC	P
	Kit 15 - 15REOAD	15	15	REO	AD
	Kit 16 - 15VOLI	16	15	VOL	I
	Kit 17 - 15DMAP	17	15	DMA	P
	Kit 18 - 15DEAI	18	15	DEA	I
	Kit 19 - 30DSCD	19	30	DSC	D
	Kit 20 - 30DSCP	20	30	DSC	P
	Kit 21 - 30REOAD	21	30	REO	AD
	Kit 22 - 30VOLI	22	30	VOL	I

Fonte: Autora.

Tabela 10 – Detalhamento da identificação dos kits de amostras utilizados para a caracterização da matéria-prima e confecção dos laminados (continuação).

Etapas	Identificação do Kit	Número do Kit	Envelhecimento (Dias)	Ensaio	Ciclo Térmico
Caracterização da matéria-prima	Kit 23 - 30DMAP	23	30	DMA	P
	Kit 24 - 30DEAI	24	30	DEA	I
	Kit 25 - 60DSCD	25	60	DSC	D
	Kit 26 - 60DSCP	26	60	DSC	P
	Kit 27 - 60REOAD	27	60	REO	AD
	Kit 28 - 60VOLI	28	60	VOL	I
	Kit 29 - 60DMAP	29	60	DMA	P
	Kit 30 - 60DEAI	30	60	DEA	I
Confecção dos laminados	Kit 31 - 0LAM	31	0	LAM	-
	Kit 32 - 5LAM	32	5	LAM	-
	Kit 33 - 15LAM	33	15	LAM	-
	Kit 34 - 30LAM	34	30	LAM	-
	Kit 35 - 60LAM	35	60	LAM	-

Fonte: Autora.

7.2. Planejamento experimental da etapa de caracterização de amostras

As Tabelas 11 a 13, a seguir, apresentam a ordem e que foram realizadas as análises referentes a etapa de caracterização da matéria-prima. Conforme descrito no item desenvolvimento experimental, uma ferramenta de aleatorização (*randomizing*) foi utilizada com o intuito de minimizar a influência de fatores externos no comportamento das amostras em função do tempo de envelhecimento.

Tabela 11 – Ordem aleatorizada de realização das análises para caracterização da matéria-prima pré impregnada.

Ordem de realização da análise	Número da análise	Tempo de envelhecimento (Dias)	Código da análise
1	57	15	DMAP
2	55	15	DSCP
3	61	30	DMAP
4	3	0	REOAD
5	54	15	DSCD
6	35	15	DSCP
7	46	0	DSCD
8	38	30	DSCD
9	8	5	REOAD
10	16	30	DSCD
11	49	0	DMAP
12	19	30	VOLI
13	40	30	REOAD
14	65	60	DMAP
15	43	60	DSCP
16	62	60	DSCD
17	58	30	DSCD
18	25	60	DMAP
19	64	60	REOAD
20	44	60	REOAD
21	2	0	DSCP
22	52	5	REOAD
23	10	5	DMAP
24	60	30	REOAD
25	48	0	REOAD
26	63	60	DSCP
27	4	0	VOLI
28	32	5	REOAD

Fonte: Autora.

Tabela 12 – Ordem aleatorizada de realização das análises para caracterização da matéria-prima pré impregnada (continuação 1).

Ordem de realização da análise	Número da análise	Tempo de envelhecimento (Dias)	Código da análise
29	13	15	REOAD
30	36	15	REOAD
31	37	15	DMAP
32	30	5	DSCD
33	51	5	DSCP
34	1	0	DSCD
35	22	60	DSCP
36	6	5	DSCD
37	5	0	DMAP
38	27	0	DSCP
39	11	15	DSCD
40	23	60	REOAD
41	34	15	DSCD
42	31	5	DSCP
43	20	30	DMAP
44	26	0	DSCD
45	39	30	DSCP
46	18	30	REOAD
47	12	15	DSCP
48	56	15	REOAD
49	15	15	DMAP
50	50	5	DSCD
51	7	5	DSCP
52	29	0	DMAP
53	45	60	DMAP
54	21	60	DSCD
55	41	30	DMAP
56	33	5	DMAP

Fonte: Autora.

Tabela 13 – Ordem aleatorizada de realização das análises para caracterização da matéria-prima pré impregnada (continuação 2).

Ordem de realização da análise	Número da análise	Tempo de envelhecimento (Dias)	Código da análise
57	14	15	VOLI
58	59	30	DSCP
59	9	5	VOLI
60	42	60	DSCD
61	53	5	DMAP
62	47	0	DSCP
63	17	30	DSCP
64	28	0	REOAD

Fonte: Autora.

7.3. Seleção da metodologia a ser utilizada na análise de concentração de voláteis

Na literatura, são encontradas divergências quanto a parametrização e montagem para realização do ensaio de concentração de voláteis [57,58,59]. A fim de determinar qual a metodologia capaz de gerar melhores resultados na determinação da quantidade de voláteis no presente trabalho, foram testadas três diferentes montagens para realização dos ensaios e dois diferentes tempos de realização, selecionados a partir dos diferentes trabalhos encontrados na literatura.

Inicialmente, foi utilizada uma montagem conforme apresentada pela Figura 88, na qual amostras de pré-impregnado com dimensões de aproximadamente 4x4cm foram pesadas juntamente com uma proteção plástica, e sua massa inicial (m_1) foi anotada. As amostras foram posicionadas juntamente com o plástico de proteção em um molde de silicone para apoio. O plástico foi utilizado com o intuito de impedir a aderência da resina no molde de silicone e, consequentemente a influência desta aderência na perda de massa do material, mascarando o resultado.



Figura 88 – Montagem utilizada para medida da concentração de voláteis: amostras de pré-impregnados depositadas sobre proteções plásticas e fixadas em molde de silicone com percevejos.

Fonte: Autora.

O conjunto apresentado na Figura 88 foi então colocado em estufa ao ar, pré-aquecida na temperatura final de cura (177°C) do material, onde permaneceu por 2 horas. Após a retirada, o pré-impregnado teve sua massa final (m_2) medida, juntamente com o plástico de proteção. O cálculo da concentração de voláteis foi feito conforme Equação (29).

$$\text{Conteúdo de voláteis (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (29)$$

Outros dois tipos de montagem foram considerados para esta medida, sendo um deles semelhante a um varal, na qual as amostras de 4x4cm de pré-impregnado foram penduradas em um fio metálico mediante a utilização de clipes de papel, conforme Figura 89. O segundo tipo, consistiu na utilização de um suporte metálico (Figura 90) no qual as amostras de pré-impregnado de mesmas dimensões foram posicionadas. Ambas as montagens consideraram a necessidade de ventilação em ambas as faces da amostra, evitando que o contato de uma das faces com uma superfície de apoio impeça a liberação de voláteis. Todos os pontos de contato foram previamente cobertos com uma fina camada de desmoldante para minimizar os efeitos de aderência da resina e perda de massa, entretanto, durante a remoção das amostras do suporte foi observada para alguns casos a aderência da resina nos pontos de contato, bem como a transferência do desmoldante para a amostra em alguns pontos.

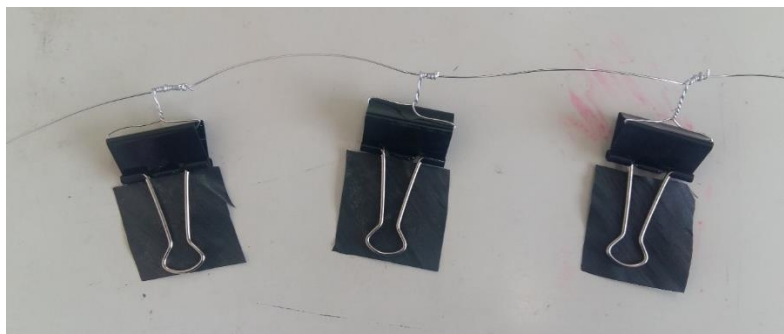


Figura 89 – Montagem para ensaio de concentração de voláteis baseada em um varal metálico e cliques de papel.

Fonte: Autora.

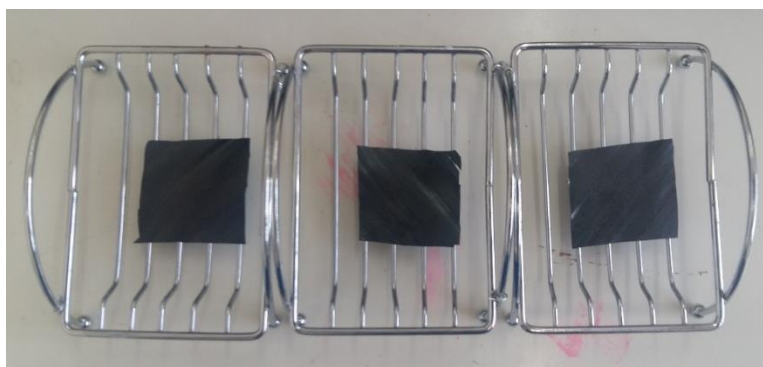


Figura 90 – Montagem com suporte metálico para ensaio de caracterização de voláteis.

Fonte: Autora.

Os ensaios para estabelecimento do melhor tipo de montagem foram realizados considerando-se sempre três amostras com 5 dias de envelhecimento. O cálculo do conteúdo de voláteis foi feito da mesma forma que para a primeira montagem, ou seja, pela Equação (29). Os resultados foram analisados quanto aos valores médios de concentração de voláteis e desvio padrão entre as medidas. A partir desta análise, foi então estabelecida a melhor montagem, utilizada para realização do teste do tempo de duração do ensaio. Para este teste, foram consideradas novamente três amostras, submetidas ao mesmo ensaio na temperatura de 177°C, porém com permanência na estufa por apenas 20min. A concentração de voláteis para o ensaio neste tempo foi novamente calculada e comparada com os valores obtidos para o ensaio realizado durante 2h.

Os valores de massa inicial, final e concentração de voláteis obtidos para o material com 5 dias de envelhecimento utilizando diferentes montagens e 2 horas de permanência em estufa

estão apresentados na Tabela 14. Nota-se que há boa repetibilidade e pequena variação entre os valores médios do conteúdo de voláteis em função do tipo de montagem utilizado.

Tabela 14 – Massa inicial, final e conteúdo de voláteis (%) do pré-impregnado com 5 dias de envelhecimento obtido para as diferentes montagens de ensaio.

Montagem	Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Conteúdo de voláteis (%)
(1) Molde de silicone	1	0,60219	0,59991	0,38
	2	0,58715	0,58491	0,38
	3	0,56575	0,56349	0,40
Média conteúdo de voláteis (%)				(0,39 ± 0,01)
Montagem	Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Conteúdo de voláteis (%)
(2) Suporte metálico	1	0,45531	0,45357	0,38
	2	0,43455	0,43346	0,25
	3	0,48054	0,47942	0,23
Média conteúdo de voláteis (%)				(0,29 ± 0,08)
Montagem	Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Conteúdo de voláteis (%)
(3) Varal metálico com cliques de papel	1	0,43824	0,43691	0,30
	2	0,45767	0,45635	0,29
	3	0,45465	0,45320	0,32
Média conteúdo de voláteis (%)				(0,30 ± 0,02)

Fonte: Autora.

Os mesmos resultados obtidos utilizando-se a montagem 2, com redução do tempo de permanência do material na estufa para 20 minutos estão apresentados na Tabela 15 de forma comparativa aos obtidos para 2 horas de permanência. Nota-se novamente boa repetibilidade e pouca variação com relação ao ensaio com 2 horas de duração, o que indica que 20 minutos são suficientes para a liberação dos voláteis considerados neste tipo de medida.

Tabela 15 - Massa inicial, final e conteúdo de voláteis (%) do pré-impregnado com 5 dias de envelhecimento obtido para os diferentes tempos de duração do ensaio.

Duração do ensaio	Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Conteúdo de voláteis (%)
2 horas	1	0,45531	0,45357	0,38
	2	0,43455	0,43346	0,25
	3	0,48054	0,47942	0,23
Média conteúdo de voláteis (%)				(0,29 ± 0,08)
Duração do ensaio	Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Conteúdo de voláteis (%)
20 minutos	1	0,51953	0,51782	0,33
	2	0,48863	0,48749	0,23
	3	0,56727	0,56541	0,33
Média conteúdo de voláteis (%)				(0,30 ± 0,05)

Fonte: Autora.

Finalmente, com base na análise dos resultados, foi estabelecida a montagem e o tempo de duração ideais para o ensaio de voláteis. Levando-se em conta a praticidade do preparo de amostras e a agilidade do ensaio foi escolhida a montagem tipo 1 e duração de ensaio de 20min. Ainda no que diz respeito à montagem utilizada, com o intuito de melhorar a distribuição de calor durante o ensaio, o filme de proteção plástico foi substituído por uma folha de alumínio e o suporte de silicone foi substituído pelo molde metálico utilizado na montagem tipo 3. Todos os ensaios foram realizados em triplicata em amostras de 4x4cm, e os valores médios de concentração de voláteis calculados e analisados de forma comparativa.

7.4. Desvios padrão máximos obtidos entre as curvas das réplicas de alguns ensaios

Nos tópicos a seguir são apresentados os desvios padrão máximos ($\sigma_{\text{máx}}$) obtidos entre as curvas das réplicas dos ensaios cujas propriedades são medidas em função do tempo ou da temperatura, sendo: DSC, análise de aderência via reômetro de placas paralelas, DMA da cura e do compósito. Conforme descrito na seção de desenvolvimento experimental, a apresentação destes desvios serve para justificar a abordagem escolhida para apresentação dos resultados em forma de curvas médias.

7.4.1. Calorimetria exploratória diferencial

Tabela 16 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de fluxo de calor para as tréplicas sujeitas à análise DSC dinâmica.

Tempo de exposição [dias]	$\sigma_{m\acute{a}x}$ entre os valores de fluxo de calor obtidos via DSC dinâmica [W/g]
0	0,02279
5	0,02790
15	0,01234
30	0,01753
60	0,02714

Fonte: Autora.

Tabela 17 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de fluxo de calor para as tréplicas sujeitas à análise DSC em ciclo de cura com patamar.

Tempo de exposição [dias]	$\sigma_{m\acute{a}x}$ entre os valores de fluxo de calor obtidos via DSC em ciclo de cura com patamar [W/g]
0	0,00788
5	0,00279
15	0,00465
30	0,01039
60	0,02096

Fonte: Autora.

7.4.2. Análise de aderência utilizando reômetro de placas paralelas

Tabela 18 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de força de aderência para as tréplicas sujeitas à análise de *tack* em reômetro.

Tempo de exposição [dias]	$\sigma_{m\acute{a}x}$ entre os valores de força de aderência obtidos via análise de <i>tack</i> em reômetro [N]
0	0,96470
5	0,76984
15	0,14368
30	0,72449
60	0,00919

Fonte: Autora.

7.4.3. Análise dinâmico-mecânica da cura do pré-impregnado

Tabela 19 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de módulo de elasticidade para as tréplicas sujeitas à análise DMA da cura.

Tempo de exposição [dias]	$\sigma_{m\acute{a}x}$ entre os valores de módulo de elasticidade obtidos via análise DMA da cura [Pa]
0	$1,11 \times 10^9$
5	$1,84 \times 10^7$
15	$3,34 \times 10^6$
30	$5,26 \times 10^6$
60	$4,14 \times 10^6$

Fonte: Autora.

Tabela 20 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de módulo de perda para as trélicas sujeitas à análise DMA da cura.

Tempo de exposição [dias]	$\sigma_{m\acute{a}x}$ entre os valores de módulo de perda obtidos via análise DMA da cura [Pa]
0	1,38 x 10 ⁹
5	3,76 x 10 ⁹
15	2,71 x 10 ⁹
30	1,64 x 10 ⁹
60	1,84 x 10 ⁹

Fonte: Autora.

Tabela 21 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de tangente de delta para as trélicas sujeitas à análise DMA da cura.

Tempo de exposição [dias]	$\sigma_{m\acute{a}x}$ entre os valores de tangente de delta obtidos via análise DMA da cura []
0	18,32
5	68,78
15	33,92
30	35,73
60	41,20

Fonte: Autora.

7.4.4. Análise dinâmico-mecânica do compósito

Tabela 22 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de módulo de perda para as trélicas sujeitas à análise DMA do compósito.

Tempo de exposição [dias]	$\sigma_{m\acute{a}x}$ entre os valores de módulo de perda obtidos via análise DMA da cura [GPa]
0	1,78
5	1,48
15	1,36
30	1,25
60	0,97

Fonte: Autora.

Tabela 23 – Desvio padrão máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) entre as curvas de tangente de delta para as tréplicas sujeitas à análise DMA do compósito.

Tempo de exposição [dias]	$\sigma_{m\acute{a}x}$ entre os valores de tangente de delta obtidos via análise DMA da cura []
0	0,06
5	0,02
15	0,07
30	0,00
60	0,03

Fonte: Autora.

7.5. Compilação de artigos

Os tópicos a seguir apresentam as principais informações sobre os artigos que foram publicados em revistas/periódicos, em temas associados à tese e temas considerados adjacentes.

7.5.1. Artigos relacionados ao tema da tese

1) Título: *Prepreg aging and its effects on its properties, curing process and final composite behavior characterized by dynamic mechanical analysis*

Status: Publicado (Versão online – 01 de maio de 2019)

Revista: *Journal of Reinforced Plastics and Composites* - Qualis Engenharias II: A2; Fator de Impacto: 1.471

DOI: <https://doi.org/10.1177/0731684419845474>

2) Título: *Dielectric analysis (DEA) as a low-complexity methodology for tracking prepreg out-time and its effects on the curing cycle*

Status: Publicado (Versão online – 29 de maio de 2019)

Revista: *Journal of Composite Materials* – Qualis Engenharias II: A2; Fator de Impacto: 1.613

DOI: <https://doi.org/10.1177/0021998319853325>

7.5.2. Artigos publicados em temas adjacentes

Em paralelo ao desenvolvimento do tema da tese, alguns trabalhos extras foram desenvolvidos pela autora, envolvendo o estudo das reações de polimerização de uma nova formulação de resina termoplástica para aplicação em processos de manufatura de compósitos avançados. Como resultado destes estudos paralelos, dois artigos foram também publicados, para os quais as principais informações de acesso também estão apresentadas a seguir.

1) Título: *Thermal, rheological, and dielectric analyses of the polymerization reaction of a liquid thermoplastic resin for infusion manufacturing of composite materials*

Status: Publicado (outubro de 2018)

Revista: *Polymer Testing* - Qualis Engenharias II: A1; Fator de Impacto: 2.247

DOI: <https://doi.org/10.1177/0731684419845474>

2) Título: *Study of the influence of initiator content in the polymerization reaction of a thermoplastic liquid resin for advanced composite manufacturing*

Status: Publicado (dezembro de 2018)

Revista: *Advances in Polymer Technology* - Qualis Engenharias II: A2; Fator de Impacto: 2.073

DOI: <https://doi.org/10.1002/adv.22142>