

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE RESINA POLIÉSTER
INSATURADA MOLDADOS PELO PROCESSO DE INFUSÃO**

Ligia Reghin Reis

Itajubá, fevereiro de 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL**

Ligia Reghin Reis

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE RESINA POLIÉSTER
INSATURADA MOLDADOS PELO PROCESSO DE INFUSÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais – Mestrado Profissional.

Área de concentração: Desenvolvimento, Processamento e Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Ancelotti Junior

Coorientador: Dr. José Ulisses Jansen

Fevereiro de 2016
Itajubá

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL**

Ligia Reghin Reis

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE RESINA POLIÉSTER
INSATURADA MOLDADOS PELO PROCESSO DE INFUSÃO**

Dissertação aprovada por banca examinadora em
29/02/2016, conferindo a autora o título de
*Mestre em Engenharia de Materiais em Nome
do Programa.*

Banca examinadora:

Prof. Dr. Antônio Carlos Ancelotti Junior
(Orientador)

Dr. José Ulisses Jansen (Coorientador)

Prof.^a Dr.^a Michelle Leali Costa

Prof.^a Dr.^a Daniela Sachs

Itajubá
2016

Dedico este trabalho a todos aqueles que de uma forma
ou de outra ajudaram na concretização de mais
esta etapa da minha vida.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por todas as graças concedidas.

À meus pais, Clarice e José Antônio, e minhas irmãs, Milena e Maisa, por todo o apoio e compreensão nos momentos em que não pude estar presente junto a eles. À meu namorado Diego pela paciência e apoio imensurável durante esses anos de dedicação ao trabalho.

Agradeço ao meu orientador Antônio Carlos Ancelotti Junior pela oportunidade que me deu em desenvolver a dissertação de mestrado; ao meu coorientador José Ulisses Jansen por todo incentivo, ensinamento e suporte constante; aos colegas de laboratório, Alan e Barban, pela imensa ajuda no desenvolvimento do trabalho, sem eles seria praticamente impossível finalizá-lo.

À minha amiga Tessa Martins pelo incentivo e ajuda.

E agradeço em especial à Empresa São Marco Indústria e Comércio Ltda, por disponibilizar materiais e laboratórios para o desenvolvimento do trabalho.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará
ao seu tamanho original” (Albert Einstein)

RESUMO

A Resina Poliéster Insaturada (RPI) é extensivamente utilizada em compósitos com reforços de fibra de vidro devido ao seu baixo custo, desempenho de propriedades e fáceis técnicas de processamento com reforços. Entretanto, uma RPI possui algumas desvantagens, como fragilidade e baixa resistência a propagação de trincas. Uma das formas de melhorar suas propriedades mecânicas é a formação de rede polimérica híbrida (HPN), que é composta de um polímero principal contendo dois tipos de grupos reativos dos quais podem fazer parte de uma reação de reticulação por meio de diferentes mecanismos. Dentre as técnicas utilizadas para obtenção de compósitos, se destaca a Moldagem por Transferência de Resina Assistida por Vácuo (VARTM), que permite o uso de ferramentas de baixo custo e produz peças com alta qualidade. O principal objetivo do presente trabalho é avaliar a eficiência de uma RPI convencional no processo VARTM e comparar as propriedades físicas, químicas e mecânicas com a HPN. Uma convencional RPI ortoftálica foi sintetizada e suas propriedades físico-químicas, tais como, índice de acidez, viscosidade, teor de sólidos, densidade, tempo gel e pico exotérmico, foram caracterizadas. A resina poliéster, tida como resina de referência, foi modificada com adição de 3,84; 7,71; 11,55 e 15,43% de resina epóxi DGEBA sob a RPI com o objetivo de obter uma HPN por dois processos distintos. No processo 1 foi realizado uma mistura simples entre a RPI já diluída com monômero de estireno e a DGEBA e no processo 2 a DGEBA foi adicionada na RPI antes da diluição com o monômero de estireno e realizada mistura sob aquecimento à 80 °C por 1 hora. As resinas foram caracterizadas pelas análises de FTIR e DMA, constatando que no processo 1 a resina epóxi produziu um efeito plastificante na RPI, enquanto no processo 2 promoveu reticulação entre as duas resinas. Desse modo, a resina de referência e a resina modificada pelo processo 2 que apresentou maior T_g (resina com adição de 3,84% de DGEBA) foram moldadas pelo processo VARTM com reforço de fibra de vidro. Os corpos de prova foram cortados com orientação de fibra a 0° e 90°, sendo que em metade dos corpos de prova foi realizada a pós cura por 1 hora à 80 °C. Foram realizadas análises de DMA, fração volumétrica de fibras e volumes de vazios e ensaios de resistência à tração, cisalhamento no plano, compressão e cisalhamento interlaminar. Todos os laminados apresentaram teor de fibras maior que 50% e volume de vazios menor que 2%. O aumento máximo nas propriedades do compósito com a HPN em relação a resina de referência no ensaio de resistência à tração foi de 34,34% e de 5,52% no módulo de elasticidade, no cisalhamento no plano foi de 7,46% e no módulo de cisalhamento de 9,12%, na compressão foi de 5,2% e 10,47% no módulo de elasticidade e no ensaio de cisalhamento interlaminar houve um aumento de 53,37%. Não houve melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos com pós cura em relação aos sem pós cura.

Palavras -Chave: Resinas poliéster insaturada; HPN; VARTM; compósitos poliméricos.

ABSTRACT

Unsaturated Polyester Resin (UPR) are used widely for glass fiber-reinforced due to low cost, performance properties and their easy processing techniques with reinforcements. However, an UPR has some drawback of brittleness and poor resistance to crack propagation. One of the ways to improve their mechanical properties is the formation of a hybrid polymer network (HPN), which is composed of a backbone polymer containing two types of reactive groups that can take part in crosslinking reaction by different mechanisms. Among the techniques used to obtain composites, highlights the Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding (VARTM), which allows the use of low cost tooling and produces high quality parts. The main objective of this study is to evaluate the efficiency of a conventional UPR in VARTM process and compare the physical, chemical and mechanical properties with HPN. A conventional orthophthalic UPR was synthesized and its physic-chemical properties, such as acidity index, viscosity, solids content, density, gel time and exotherm peak, were characterized. The polyester resin, taken as reference resin, was modified with the addition of 3.84, 7.71, 11.55 and 15.43% of epoxy resin DGEBA in the UPR in order to obtain an HPN by two different processes. In the process 1 was performed a simple mixture between the UPR already diluted with styrene monomer and the DGEBA and in the process 2 the DGEBA was added at UPR before the dilution with styrene monomer and carried out mixture with heated at 80 °C for 1 hour. The resins were characterized by analysis of FTIR and DMA, where in the process 1 the DGEBA produced a plasticizing effect on the UPR, while in the process 2 promoted crosslinking between the two resins. Thus, the reference resin and modified resin by the process 2 that showed higher T_g (the resin with addition of 3.84% of DGEBA) were molded by the VARTM process with glass fiber reinforcement. The samples were cut with fiber orientation at 0° and 90°, and in half of the samples were performed post cure for 1 hour at 80 °C. DMA, fibers fraction volume and void volume, tensile strength, in-plane shear, compression and interlaminar shear tests were performed. All laminates showed fiber content greater than 50 % and voids volume less than 2%. The maximum increase in the properties of the composite with HPN relative to the reference resin in the tensile test was 34.34% and 5.52% in the Young's modulus, in the in-plane shear was 7.46% and the shear modulus 9.12%, the compression was 5.2%, and 10.47% in the modulus and the interlaminar shear test an increase of 53.37%. There was no improvement in the mechanical properties of composites with post cure compared to those without post curing.

Keywords: Unsaturated polyester resin; HPN; VARTM; polymeric composites.

Lista de Figuras

Figura 1 - Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (elastoméricos) (curva C).....	19
Figura 2 - Classificação dos compósitos	20
Figura 3 - Esquema representativo de uma estrutura reticulada da RPI sintetizada a partir de um glicol e anidridos	24
Figura 4 - Etapas de cura de resina termofixa: a) crescimento das cadeias lineares do prepolímero; b) momento prévio ao ponto gel; c) ponto de gelificação; d) estrutura polimérica altamente reticulada.....	25
Figura 5 - Possível reação de uma RPI após reação de cura e modificação com EPN	33
Figura 6 - Representação esquemática da RPI modificada com EPN (A) antes da cura e (B) depois da cura. (a) RPI (b) estireno (c) iniciador.	34
Figura 7 - Representação esquemática do fluxo de uma resina líquida através de uma pré-forma de tecido de vidro	37
Figura 8 - Etapas do processo RTM	39
Figura 9 - Esquema do processo de VARTM.....	40
Figura 10 - Fluxograma com as etapas do desenvolvimento experimental.....	46
Figura 11 - Pré forma preparada para a infusão da resina pelo processo VARTM.....	54
Figura 12 - Resina infundida no molde pelo processo VARTM.....	55
Figura 13 - Representação esquemática do ensaio de resistência à tração.....	58
Figura 14 - Tipos de falha do ensaio de tração.....	58
Figura 15 - Representação esquemática do ensaio de resistência ao cisalhamento no plano...	59
Figura 16 - Tensão em função da deformação do Ensaio de Cisalhamento no Plano.....	60
Figura 17 - Dimensões dos corpos de prova para Resistência a Compressão.....	60
Figura 18 - Modos de falha de ensaio de compressão.....	61
Figura 19 - Dimensões dos corpos de prova para Cisalhamento Interlaminar.....	62
Figura 20 - Modos de falhas típicos do ensaio de Cisalhamento Interlaminar.....	62
Figura 21 - Aspecto da RPI0 sintetizada	64
Figura 22 - Espectro FTIR da RPI0 líquida.....	65
Figura 23 - Espectro FTIR da DGEBA.	66
Figura 24 - Comparação do espectro da RPI0 com as R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100 após processo 1	67
Figura 25 - Comparação do espectro da RPI0 com as R2-25, R2-50 e R2-100 após processo 2	69
Figura 26 - Espectro FTIR da RPI líquida (RPI0); após cura à temperatura ambiente (RPI0-TA) e posterior cura à 80 °C por 1 hora (RPI0-1), 3 horas (RPI0-3), 5 horas (RPI0-5), 8 horas (RPI0-8).....	70
Figura 27 - Conversão da ligação C=C no poliéster (X_{PE}) e estireno (X_{EST}) devido a diferentes ciclos de cura da RPI	71
Figura 28 - Comparação dos espectros FTIR da resina RPI0-8 com as resinas R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100, ambas curadas por 16 horas à temperatura ambiente e pós cura por 8 horas à 80 °C.....	72
Figura 29 - Comparação dos espectros FTIR da resina RPI0-8 com as resinas R2-25, R2-50 e R2-100, ambas curadas por 16 horas à temperatura ambiente e pós cura por 8 horas à 80 °C	73
Figura 30 - Curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura da RPI0, R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100	74

Figura 31- Curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura da RPI0, R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100	75
Figura 32 - Curvas de $\tan\delta$ para as resinas RPI0, R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100	75
Figura 33 - Curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura da RPI0, R2-25, R2-50 e R2-100	77
Figura 34 - Curvas de módulo de perda (E'') em função da temperatura da RPI0, R2-25, R2-50 e R2-100	78
Figura 35 - $\tan\delta$ para a análise dinâmico-mecânica das resinas RPI0, R2-25, R2-50 e R2-100	78
Figura 36 - Curvas de $\tan\delta$ do compósito RPI0 SPC comparado com o mesmo compósito CPC.	80
Figura 37 - Curvas de $\tan\delta$ do compósito R2-25 SPC comparado com o mesmo compósito CPC	80
Figura 38 - Falha característica do ensaio de tração com vista geral (a), vista da superfície (b) e vista lateral (c) da fratura.....	85
Figura 39 - Curvas típicas obtidas com o ensaio de resistência à tração.....	86
Figura 40 - Curvas típicas do ensaio de cisalhamento no plano.....	88
Figura 41 - Falha característica do ensaio de compressão com vista geral (a) e vista da superfície (b) da fratura	90
Figura 42 - Curvas típicas do ensaio de resistência à compressão	91
Figura 43 - Falha característica do ensaio de cisalhamento interlaminar com vista superior (a) e vista lateral(b) do corpo de prova após o ensaio	93
Figura 44 - Curvas típicas do ensaio de cisalhamento interlaminar	94

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades das fibras de vidro do tipo E e S.....	23
Tabela 2 - Comparação das propriedades mecânicas da resina poliéster sem reforço e com reforços de fibra natural Cabuya e fibra de vidro.....	35
Tabela 3 - Propriedades mecânicas dos compósitos com reforço de fibra de vidro e resinas poliéster e epóxi.....	44
Tabela 4 - Matérias-primas e reagentes utilizados na síntese da RPI.....	45
Tabela 5 - Materiais utilizados na infusão das resinas por meio do processo VARTM.....	45
Tabela 6 - Especificações desejadas da RPI.....	47
Tabela 7 - Propriedades da resina epóxi DGEBA.....	50
Tabela 8 - Identificação da RPI de referência e das resinas modificadas a partir dos processos 1 e 2.....	51
Tabela 9 - Ciclo de cura da RPI0.....	52
Tabela 10 - Resultados das análises iniciais da RPI0.....	63
Tabela 11 - Atribuição das bandas FTIR da resina RPI0.....	65
Tabela 12 - Atribuição das bandas FTIR da DGEBA.....	66
Tabela 13 - Resultados do IA para a RPI0 e para as R2-25, R2-50, R2-75 e R2-100 após processo 2.....	68
Tabela 14 - Valores da T_g média \pm desvio padrão (σ) para as resinas RPI0, R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100.....	76
Tabela 15 - Valores da T_g média \pm desvio padrão (σ) para as resinas RPI0, R2-25, R2-50 e R2-100.....	79
Tabela 16 - Valores da T_g para os compósitos RPI0 e R2-25 SPC e CPC.....	81
Tabela 17 - Valores percentuais de volume de fibras e volume de vazios dos compósitos.....	81
Tabela 18 - Média dos resultados de resistência à tração e módulo de elasticidade dos compósitos RPI0 e R2-25 com orientação da fibra à 0° e 90° , SPC e CPC.....	83
Tabela 19 - Porcentagem de aumento na resistência à tração e módulo de elasticidade do R2-25 em relação ao RPI0.....	84
Tabela 20 - Média dos resultados de resistência ao cisalhamento no plano e módulo de cisalhamento dos compósitos RPI0 e R2-25, SPC e CPC.....	87
Tabela 21 - Média dos resultados de resistência à compressão e módulo de elasticidade dos compósitos RPI0 e R2-25 com orientação da fibra à 0° e 90° , SPC e CPC.....	88
Tabela 22 - Porcentagem de aumento na resistência à compressão e módulo de elasticidade do R2-25 em relação ao RPI0.....	89
Tabela 23 - Média dos resultados de resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos RPI0 e R2-25 com orientação da fibra à 0° e 90° , SPC e CPC.....	92
Tabela 24 - Porcentagem de aumento na resistência ao Cisalhamento Interlaminar do R2-25 em relação ao RPI0.....	93

Lista de abreviaturas e siglas

ASTM	Sociedade Americana para Testes em Materiais
CPC	Com pós cura
CQ	Controle de Qualidade
DGEBA	Diglicidil éter do bisfenol A
DIN	Instituto Alemão para Normatização
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
HPN	Rede polimérica híbrida
IA	Índice de acidez
IPN	Rede polimérica interpenetrante
KBr	Brometo de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
LRT	Limite de resistência à tração
P&D	Pesquisa e desenvolvimento
PMEK	Peróxido de metil etil cetona
RPI	Resina Poliéster Insaturada
RTM	Moldagem por Transferência de Resina
SPC	Sem pós cura
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
VARTM	Moldagem por Transferência de Resina Assistida por Vácuo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Considerações iniciais	14
1.2 Objetivo	15
1.3 Justificativa	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 Polímeros.....	17
2.2 Compósitos	19
2.2.1 Fibra de vidro	22
2.3 Resinas de Poliéster Insaturadas (RPIs)	23
2.3.1 Cura da Resina Poliéster Insaturada.....	24
2.3.2 Redes poliméricas interpenetrantes (IPN) e Redes poliméricas híbridas (HPN)	30
2.3.3 Compósitos de Resinas Poliéster Insaturada.....	34
2.4 Processo de Infusão	38
2.4.1 VARTM	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 Materiais	45
3.2 Metodologia.....	46
3.2.1 Síntese da RPI	47
3.2.2 Análises Iniciais	48
3.2.3 Modificação da RPI com adição de DGEBA.....	50
3.2.4 Avaliação da cura das resinas sintetizadas	52
3.2.5 Análises das resinas curadas	52
3.2.6 Moldagem pelo processo de infusão	53
3.2.7 Caracterização dos compósitos resina poliéster/fibra de vidro	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 Síntese da RPI e Análises Iniciais	63
4.2 Modificação da RPI com adição de resina DER331	67
4.2.1 Processo 1.....	67
4.2.2 Processo 2.....	68
4.3 Análises das resinas curadas.....	70
4.3.1 Análise de FTIR	70
4.3.2 Análise Dinâmico - Mecânica (DMA)	74
4.4 Caracterização dos compósitos.....	80
4.4.1 DMA dos compósitos.....	80
4.4.2 Fração volumétrica de fibras e porcentagem de vazios	81

4.4.3 Ensaio de Resistência à Tração	82
4.4.4 Ensaio de Resistência ao Cisalhamento no Plano	86
4.4.5 Ensaio de Resistência à Compressão	88
4.4.6 Ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar	91
5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
5.1 Conclusões.....	95
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	96
REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Os materiais poliméricos muitas vezes não atendem a determinadas especificações no desenvolvimento de um produto específico. Contudo, a escolha de uma combinação adequada entre processo de fabricação, mistura de polímeros e adição de materiais de reforços, podem adicionar as propriedades desejadas. Uma das técnicas usualmente empregadas é a adição de uma nova fase na matriz polimérica que produz o que se chama compósito polimérico. (MAZUMDAR, 2002).

Dentre os polímeros, um dos materiais termofixos mais utilizados em aplicações industriais são as resinas de poliéster insaturadas (RPIs) devido as suas boas propriedades mecânicas, especialmente quando reforçadas com fibras ou cargas, baixo custo e boa processabilidade (LEE, 2004; ROT et al, 2001). Porém as RPIs apresentam algumas desvantagens, tais como retração da peça após polimerização, fragilidade e baixa resistência a propagação de trinca. A modificação química por meio de misturas reativas entre RPI e outros polímeros termofixos por rede polimérica interpenetrante (IPN) ou rede polimérica híbrida (HPN) é um caminho promissor para aumentar o intervalo de propriedades dos termofixos e aumentar o número de aplicações do produto polimérico em demandas industriais (WORZAKOWSKA, 2009).

RPIs podem ser processadas de diversas maneiras. Dentre esses processos, o processo de infusão é uma alternativa ecologicamente correta para os processos a molde aberto, como por exemplo, laminação manual ou *Hand lay-up* e laminação por projeção ou *Spray lay-up*. Dentre os processos de infusão se destacam Moldagem por Transferência de Resina Assistida a Vácuo (*Vacuum Assisted Resin Transfer Molding - VARTM*) e Moldagem por Transferência de Resina (*Resin Transfer Molding - RTM*).

As RPIs reforçadas com fibra de vidro têm se tornado uma alternativa aos materiais estruturais convencionais, tais como madeira e aço em algumas aplicações, devido a suas boas propriedades mecânicas (WEICAI, 2014). As RPIs podem ser moldadas pelo processo RTM, sendo a seleção adequada dos parâmetros de processamento uma condição crítica para a produção de uma moldagem bem sucedida e de peças de boa qualidade (RUIZ; TROCHU, 2005). Peças adequadamente produzidas apresentam alto desempenho, resistência e acabamento liso nas duas superfícies, sendo bastante utilizadas na indústria automotiva, naval

e fabricação de componentes que exijam baixo custo e excelente qualidade. O processo VARTM tem sido desenvolvido como uma variação de um processo RTM tradicional para reduzir os custos e dificuldade de *design* associadas com ferramentas metálicas muito grandes. No VARTM mais da metade de um molde convencional é substituído por bolsa de vácuo. Isto elimina a necessidade de fazer um molde de metal preciso como em um processo convencional RTM (SONG, 2003).

1.2 Objetivo

O objetivo do presente trabalho é a obtenção de uma RPI convencional (resina de referência) que atenda as especificações desejadas e posteriormente seja eficientemente moldada pelo processo VARTM com reforço de fibra de vidro. Também pretende-se obter uma HPN visando obter melhores propriedades térmicas e mecânicas que a resina de referência.

Os objetivos específicos deste projeto podem ser resumidos da seguinte forma:

- Sintetizar uma RPI ortoftálica que atenda as especificações desejadas;
- Obter uma HPN através da modificação da RPI com adição de resina epóxi diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA);
- Garantir que houve a formação de uma HPN por meio das análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise dinâmico-mecânica (DMA);
- Moldar eficientemente as resinas pelo processo VARTM;
- Avaliar os compósitos obtidos por ensaios físicos e mecânicos, tais como, fração volumétrica de fibras, volume de vazios, resistência à tração, cisalhamento no plano, compressão e cisalhamento interlaminar;
- Avaliar a interferência da modificação introduzida na resina no processo de infusão;
- Aprofundar o entendimento dos fatores que influenciam e determinam as propriedades do material para contribuir no desenvolvimento de materiais de maior qualidade e aplicação.

1.3 Justificativa

A RPI foi escolhida como objeto de estudo devido as suas boas propriedades principalmente quando reforçadas com fibra de vidro, facilidade de processamento e pelo baixo custo quando comparada a outras resinas.

Com intuito de melhorar as propriedades de uma RPI, foi realizado um estudo para promover a copolimerização entre uma RPI e uma resina epóxi. A resina epóxi foi escolhida por conferir aos compósitos alta resistência mecânica, sendo selecionada a resina DGEBA por ser um material comercial e de menor custo se comparada com as resinas epóxi do tipo Novalac. Além disso, há poucos trabalhos que citam a modificação da RPI com a resina epóxi de modo a obter copolimerização entre as duas resinas. Entre esses trabalhos se destacam os desenvolvidos por Cherian e Thachil (2006) e Cherian, Varghese e Thachil (2007).

O processo de infusão é capaz de produzir peças estruturais complexas, de alto desempenho, resistência e excelente acabamento. Devido as propriedades reológicas da RPI sintetizada, o processo de VARTM é ideal para a fabricação de compósitos com reforço de fibra de vidro.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Polímeros

O uso extensivo de materiais poliméricos nos dias atuais decorre da notável combinação entre propriedades desejadas, facilidade de conformação e de custos adequados, além da possibilidade de diversas aplicações.

Segundo Canevarolo (2006), os polímeros são materiais compostos por macromoléculas cujas cadeias são formadas pela repetição de uma unidade básica chamada mero. Eles possuem elevada massa molecular, e se constituem pela associação de muitas moléculas pequenas (monômeros) unidas por ligações covalentes.

Existe uma distinção entre os polímeros homogêneos, homopolímeros, que consistem de idênticos meros, e polímeros heterogêneos, que são feitos da combinação de dois ou mais meros, chamados copolímeros. Este último pode envolver composições de diferentes tipos, concentração e ordem distinta dos meros na molécula (KUMAR; GUPTA, 2003).

Os polímeros naturais estão presentes desde o início da humanidade: na comida (proteínas, amido), nas roupas (seda, algodão, lã) e em diversos utensílios. Em meados do século XIX dá-se o início da produção de polímeros sintéticos com sua fabricação por modificação de resinas naturais, sendo um deles, os derivados de celulose, que é considerado primeiro polímero semi-sintético. O processo de desenvolvimento de novos polímeros segue a taxa crescente nos últimos anos sendo seu enorme custo de comercialização, devido ao longo e dispendioso período de pesquisa e desenvolvimento, o maior problema a ser resolvido. Apesar de tudo isso, novos polímeros surgem a cada ano, cada vez com maior especificidade. A composição de diferentes polímeros em um mesmo produto tem ocupado posição cada vez mais importante (KUMAR; GUPTA, 2003).

Os polímeros podem ser sintetizados por dois esquemas prioritários: polimerização de adição e polimerização de condensação (SPERLING, 2006). A polimerização de adição consiste na formação de uma cadeia polimérica completa a partir da ruptura da dupla ligação de um monômero e sua sucessiva reação com outras ligações duplas de outros meros. A reação ocorre a partir da geração de um centro ativo, chamada de etapa de iniciação, crescimento da cadeia com a transferência do centro ativo de monômero, denominada etapa de propagação e, por fim, o término onde se dá o desaparecimento do centro ativo. A polimerização de condensação consiste na condensação sucessiva de grupos funcionais reativos existentes nos

materiais iniciais, aumentando o tamanho das moléculas até estas atingirem o tamanho de uma cadeia polimérica com a consequente geração de subprodutos de reação (CANEVALORO, 2006).

De acordo com Canevaloro (2006), a ciência de polímeros gerou até o momento um grande número de polímeros para atender diversas áreas de aplicação. Esses polímeros foram classificados de acordo com sua estrutura química, método de preparação, características tecnológicas e comportamento mecânico. Nesta última, os polímeros são divididos entre Plásticos, Elastômeros ou Fibras. Os plásticos são materiais poliméricos sólidos na temperatura de utilização e podem ser subdivididos em 2 grupos principais:

- Polímeros termoplásticos: são polímeros lineares ou ramificados que amolecem por aumento de temperatura e pressão e solidificam com a diminuição da temperatura. Esse comportamento viabiliza a produção em larga escala de artefatos por meio das técnicas de extrusão, moldagem por injeção, sopro, entre outras.
- Polímeros termofixos: são polímeros que tem a estrutura tridimensional reticulada e que são infusíveis e insolúveis, não sendo recicláveis. Eles são moldados antes ou durante a reação de cura.

Segundo Callister (2002) o comportamento dos polímeros é muito sensível à taxa de deformação, à temperatura e à natureza química do ambiente. Por exemplo, um polímero frágil sofre fratura enquanto se deforma elasticamente (pequenas alterações no espaçamento interatômico e na extensão de interações interatômicas); já um material plástico tem uma deformação elástica inicial seguida por escoamento e por uma região de deformação plástica (quebra e formação de ligações com os átomos vizinhos); e um polímero elástico sofre apenas deformação elástica. Materiais com maior resistência mecânica possuem maior limite de escoamento (σ_1) e maior limite de resistência à tração (LRT), ou seja, é necessária a aplicação de uma tensão maior para que o material inicie a deformação plástica e também para o início de uma fratura. O aumento da temperatura provoca uma diminuição do módulo de elasticidade, uma redução do limite de resistência à tração e uma melhoria na ductilidade (medida do grau de deformação plástica que foi suportado quando da fratura). A Figura 1 representa o gráfico tensão-deformação para os polímeros frágeis, termoplásticos e altamente elásticos indicando o limite de escoamento (σ_1) e limite de resistência à tração (LRT).

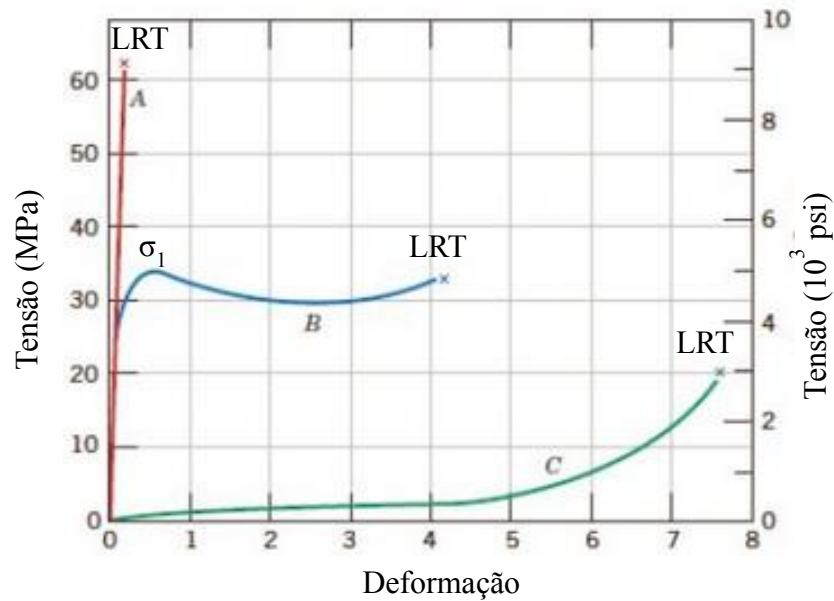


Figura 1- Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (elastoméricos) (curva C). Fonte: adaptado de Callister (2002)

Os polímeros puros apresentam propriedades que muitas vezes não atendem as especificações de determinados materiais utilizados em engenharia. No entanto, escolhendo uma composição correta, processo de fabricação adequado e materiais de reforços é possível atender a essa necessidade. Com a agregação de partículas de reforço obtêm-se ao final o que é chamado de material compósito (MAZUMDAR, 2002).

2.2 Compósitos

Segundo Mazumdar (2002), os compósitos são definidos como materiais estruturais com duas ou mais fases macroscópicas e que têm propriedades mecânicas melhores que as de cada fase considerada isoladamente. Uma das fases pode apresentar característica filamentar, fibrosa ou particulada, e deve estar dispersa e envolta em uma fase contínua denominada matriz (ligante).

Os compósitos podem ser classificados segundo os vários tipos e arranjos de reforços existentes, como mostra a Figura 2 (CALLISTER, 2002).

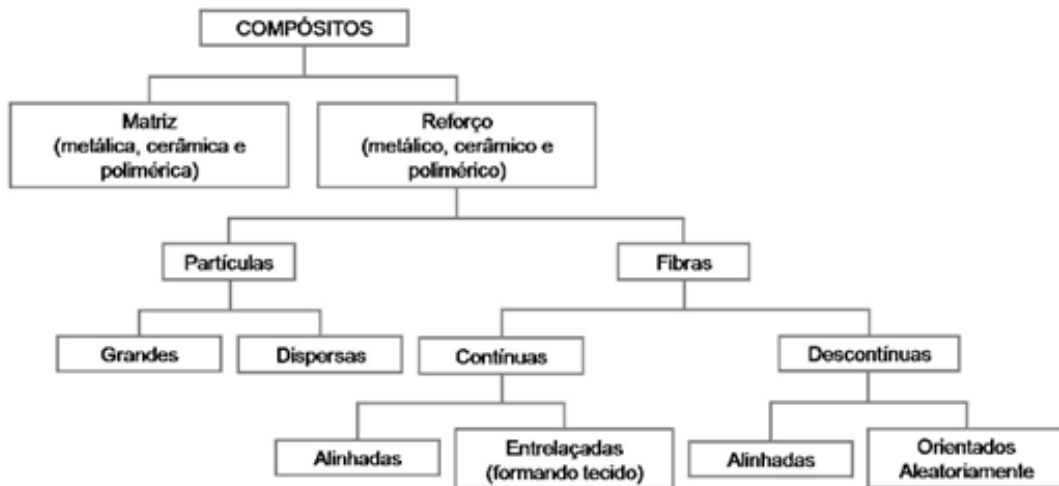


Figura 2- Classificação dos compósitos. Fonte: adaptada Callister (2002)

A matriz que forma a fase contínua tem como principal função transferir as solicitações mecânicas às fibras e protegê-las do ambiente externo. A escolha da matriz a ser utilizada para formação do compósito está relacionada a aplicação deste e ao método de fabricação empregado MAZUMDAR (2002).

As características do material de reforço tais como, composição química e pureza, caráter das partículas, energia livre de superfície e dureza, influenciam as propriedades dos compósitos (MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2008). Os reforços podem ser utilizados na forma de fibras contínuas, picadas ou na forma de partículas, entretanto, eles devem estar aglutinados na matriz para garantir utilidade estrutural (PARDINI, 2006).

No processo de produção, alguns parâmetros chave, como por exemplo temperatura de cura e velocidade de manufatura, os quais governam a qualidade final do compósito, devem ser analisados. A investigação das propriedades desempenha um papel fundamental na ciência de materiais para avaliar compósitos projetados para aplicações especiais de engenharia (ZHANG; FRIEDRICH, 2003).

Visando expandir o uso de polímeros em diversas aplicações, são frequentemente adicionados no processo de produção de compósitos poliméricos cargas inorgânicas particuladas, tais como micro-/nano-SiO₂, vidro, Al₂O₃, Mg(OH)₂ e CaCO₃, nanotubos de carbono e silicatos que, o que normalmente combina as vantagens de cada fase constituinte (FU et al., 2008).

Carga mineral pode ser proveniente de minerais ou de rochas que são encontradas na natureza tais como calcário (calcita, dolomita), o filito, a mica (muscovita, flogopita, biotita), sílica (quartzo, zeólita), talco, pirofilita (agalmatolito), gesso, barita, wolastonita, esmectita

(bentonita, montmorilonita, hectoria, saponita) e itilita (LEWIN; MEY-MAROM; FRANK, 2005). Cargas minerais com dimensão nanométrica (1-500 nm) se caracterizam por terem uma área superficial elevada o que melhora sua dispersão na matriz polimérica e, desse modo, altera as propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material (ESTEVEZ; TIMMONS; TRINDADE, 2004). A seleção de nanopartículas depende das propriedades, tais como, térmicas, elétricas, mecânicas, ópticas, magnéticas, etc, que se pretenda conferir ao nanocompósito.

O objetivo de inserir cargas no material polimérico é melhorar as propriedades globais dos plásticos em relação ao material puro. As cargas inseridas podem reduzir custo, minimizar o tempo de cura, minimizar trinca, aumentar resistência térmica, prover resistência adicional e propriedades mecânicas e aprimorar as características elétricas e químicas (CHEREMISINOFF; CHEREMISINOFF; 1995).

Além das cargas, podem ser adicionadas aramidas, fibra de vidro ou fibra de carbono para aumentar a resistência mecânica em geral (ZHANG; FRIEDRICH, 2003). Esses são os principais tipos de reforços utilizados na fabricação de compósitos estruturais, no qual sua principal função é suportar a carga mecânica, prover rigidez e estabilidade ao sistema (MORGAN, 2005). Os plásticos reforçados compreendem uma grande porção na indústria, sendo os materiais reforçados com fibra de vidro um dos principais e mais utilizados. (CHEREMISINOFF; CHEREMISINOFF; 1995).

Há um grande número de diferentes resinas que podem ser empregadas na produção de compósitos. O grupo mais comum inclui poliésteres insaturados, resinas epóxi, resinas fenólicas e bismaleimidas. As RPIs são as mais utilizadas, primeiramente devido ao seu baixo custo e por serem facilmente moldadas à temperatura ambiente. Elas são utilizadas principalmente com reforço em fibra de vidro para numerosas aplicações, tais como partes de aviões experimentais, painéis de construção, componentes elétricos e motores, partes automotivas e dutos, entre outras. As resinas epóxi por terem grande resistência mecânica conferem nos compósitos alta resistência mecânica e à fadiga, excelente estabilidade dimensional e resistência a corrosão, boas propriedades elétricas e baixa absorção de água (CHEREMISINOFF; CHEREMISINOFF, 1995).

Os plásticos reforçados com fibra de vidro são utilizados em aplicações que necessitam baixo peso e alta resistência mecânica. A combinação de fibra de vidro com os plásticos aumenta a resistência física dos materiais, resistência ao impacto e estabilidade dimensional, e aumenta seu uso em intervalos mais amplos de temperatura. Em geral, o grau das propriedades

aumenta com o aumento do volume de vidro utilizado na fibra (CHEREMISINOFF; CHEREMISINOFF, 1995).

A tendência mundial mostra que a indústria automotiva a médio e longo prazo será a maior usuária dos compósitos poliméricos, porém esta oportunidade só se firmará quando os compósitos reforçados com fibras de vidro e carbono apresentarem preço competitivo com o alumínio e o aço. A maior possibilidade de aplicação de compósitos no setor automotivo é na manufatura de um sistema único de estruturas como chassis e carrocerias, principalmente pelos processos de moldagem e RTM, podendo ainda ser ampliado na manufatura do tanque de combustível (REZENDE, 2000).

2.2.1 Fibra de vidro

Existem muitos grupos de vidros, tais como sílica, oxinitrito e fosfato, sendo a sílica a mais importante para uso em compósitos. As fibras são facilmente produzidas por aquecimento do vidro e por moldagem por forças gravitacionais a partir de um mandril de platina ou fieira. O mandril contém aproximadamente 200 canais sendo feitas simultaneamente 200 fibras com 10 microns de diâmetro (MATTHEWS; RAWLINGS, 1994).

A fibra de vidro é extensivamente utilizada por diversas razões (CALLISTER, 2002), a saber: pela facilidade de obtenção de fibras de alta-resistência a partir do estado fundido; devido a obtenção a partir de uma grande variedade de técnicas industriais economicamente viáveis; devido as fibras serem relativamente resistentes e quando embutida em uma matriz de plástico produzirem compósitos com elevada resistência à tração e por sua inércia química.

Os compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro são usualmente denominados por FRP (plástico reforçado com fibra de vidro) e possuem as seguintes características: leveza; custo inferior ao de ligas metálicas; propriedades mecânicas satisfatórias para aplicações estruturais; resistência química a ambientes agressivos, dispensando revestimento ou qualquer proteção anticorrosiva; manutenção simples e barata; pode ser construído com detalhes complexos, sem emendas, podendo ser modificado no campo com ferramentas simples (BIRYUKOVICH, 1994).

A direção particular dada a fibra irá determinar o comportamento das propriedades da peça. Por exemplo, se as fibras de vidro forem colocadas na direção da aplicação da carga, se incrementará a resistência a cargas específicas ou se colocadas randomicamente distribuirão a

resistência mecânica de maneira uniforme em todas as direções (CHEREMISINOFF; CHEREMISINOFF, 1995).

Os tipos de fibras de vidro mais utilizados são do tipo E (*E-glass*) e do tipo S (*S-glass*). A fibra do tipo E é obtida a partir de uma mistura de óxidos de Si, Al, B, Ca e Mg (borossilicato de alumina e cálcio) e são normalmente usadas como reforços para termoplásticos devido ao baixo custo, se comparados a aramida e o carbono, e resultam na melhoria das propriedades dos materiais, como a resistência ao impacto e rigidez (WAMBUA et al., 2003; LARENA et al., 1992). As fibras do tipo S são baseadas no sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ e possuem alta resistência em relação as fibras do tipo E, além de boas propriedades a altas temperaturas (MATTHEWS; RAWLINGS, 1994). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades das fibras do tipo E e do tipo S.

Tabela 1 - Propriedades das fibras de vidro do tipo E e S

Tipo	Resistência a tração MPa (ksi)	Módulo de elasticidade GPa (Msi)	Massa específica (g/cm ³)
<i>E-glass</i>	3450 (500)	72,5 (10,5)	2,54
<i>S-glass</i>	4480 (650)	85,6 (12,4)	2,49

Fonte: Daniel e Ishia (1994)

2.3 Resinas Poliéster Insaturadas (RPIs)

Dependendo do ácido adicionado durante a síntese da resina poliéster, elas são classificadas como insaturadas ou saturadas. As RPIs possuem cadeias curtas de poliésteres contendo duplas ligações polimerizáveis e de um diluente reativo (monômero vinílico), e são pertencentes ao grupo dos termofixos (MAZUMDAR, 2002).

As RPIs são polímeros de condensação formadas pela reação entre glicóis com ácido ftálico e ácido maléico. Água é produzida como sub-produto da reação de esterificação e é removida durante a reação. O estireno é o monômero vinílico mais utilizado para poliéster insaturado; ele serve como solvente para o poliéster e reduz a viscosidade do produto. Além disso, ele é o agente de copolimerização no curso da cura. A reação de cura consiste na copolimerização do monômero vinil com a dupla ligação do poliéster e forma uma rede tridimensional (FINK, 2006). O esquema da reação é apresentado na Figura 3.

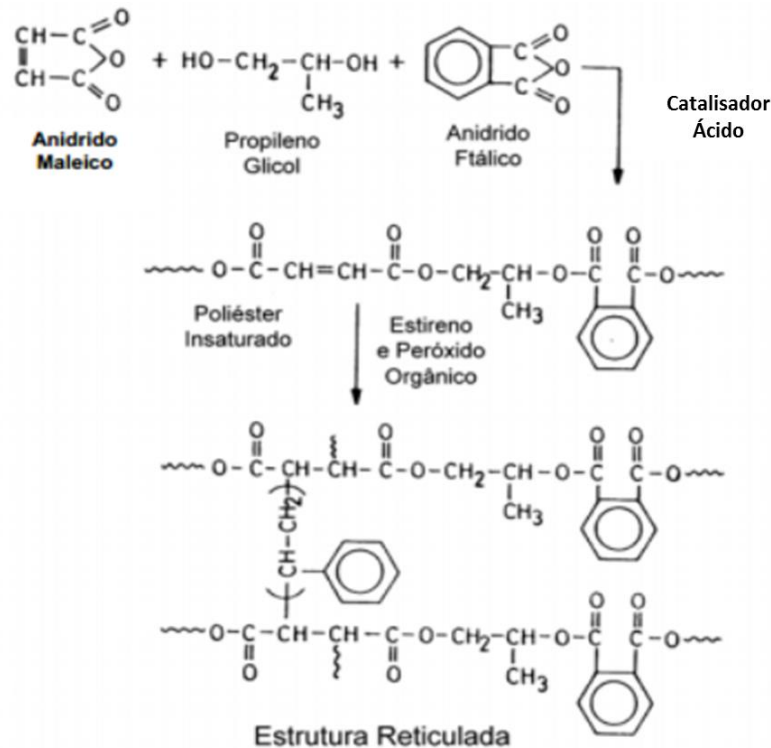


Figura 3- Esquema representativo de uma estrutura reticulada da RPI sintetizada a partir de um glicol e anidridos

As RPIs são um dos termofixos mais largamente utilizados em aplicações industriais, tais como na marinha, na aviação, em automóveis, como substituto de materiais convencionais e em construções industriais devido as suas boas propriedades mecânicas, especialmente quando reforçadas com fibras ou cargas, seu baixo custo e boa processabilidade (BASKARAN, SAROJADEVI, VIJAYAKUMAR, 2011; LEE, 2004; ROT et al., 2001).

Um dos desafios da utilização da RPI no campo automobilístico é resultante do acabamento superficial dos componentes fabricados. A contração da peça em função da cura das resinas termofixas contribui para redução da qualidade da superfície. Aditivos de baixa contração e materiais termoplásticos adicionados em resinas termofixas de modo não reativo, são alternativas para compensar a contração decorrente da cura (HAIDER; HUBERT; LESSARD, 2007).

2.3.1 Cura da Resina Poliéster Insaturada

O mecanismo de cura ou solidificação de resinas líquidas termofixas envolve mecanismos de polimerização radicalar, catiônica ou híbrida com formação de uma estrutura polimérica altamente reticulada, sendo iniciadas mediante fornecimento de uma forma

apropriada de energia, como por exemplo, calor, luz ou potencial elétrico. A Figura 4 ilustra o processo de cura (RUBIO, 2002).

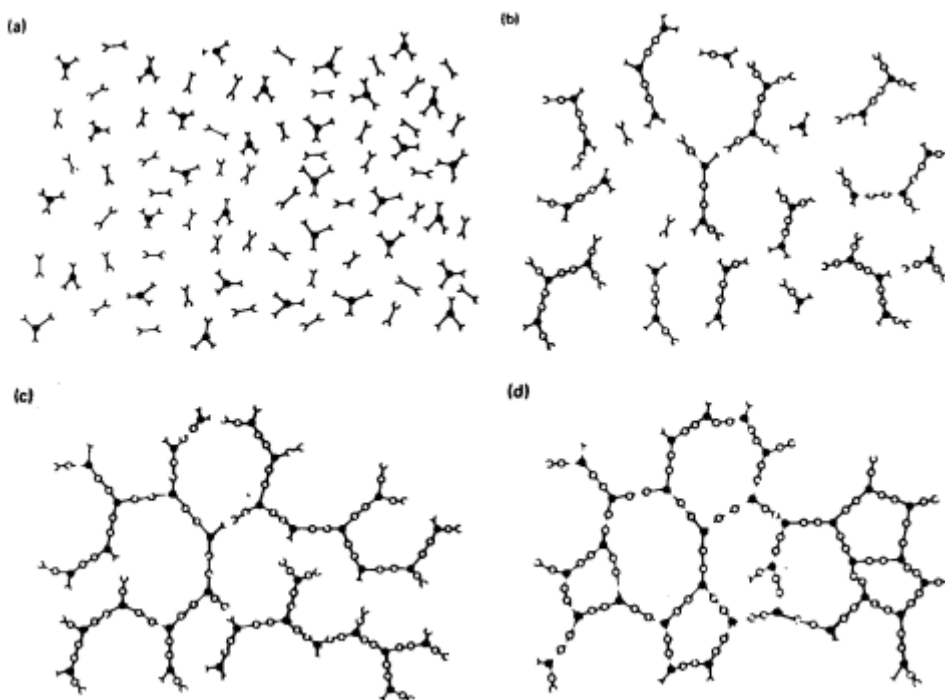


Figura 4- Etapas de cura de resina termofixa: a) crescimento das cadeias lineares do prepolímero; b) momento prévio ao ponto gel; c) ponto de gelificação; d) estrutura polimérica altamente reticulada. Fonte: Rubio (2002)

As transformações de fase que ocorrem durante a cura de resinas termofixas são usualmente caracterizadas pela gelificação e vitrificação. A Figura 4a representa um prepolímero submetido a ação de calor, onde suas cadeias lineares começam a crescer e a se ramificar simultaneamente alcançando o material da Figura 4b, que é o momento prévio ao ponto de gel ou gelificação. Conforme a reação prossegue, a massa molecular aumenta rapidamente e se produz um entrecruzamento completo determinando o ponto de gelificação (Figura 4c). A gelificação corresponde a formação incipiente de uma rede infinita de moléculas de polímero reticulado, marcando a transição entre o estado líquido e a fase gel. Do ponto de vista macroscópico ela está associada a um aumento súbito e significativo da viscosidade do meio e à perda da capacidade da resina em fluir. Em uma polimerização de radicais livres o ponto de gel ocorre nos primeiros estágios da reação de cura em um baixo grau de conversão com consequência da formação de partículas micro gel. Depois do ponto de gelificação, a reação continua com um aumento na reticulação na qual se forma um sólido insolúvel, sem possibilidade de fusão, constituído de uma rede tridimensional infinita (Figura 4d).

A vitrificação, fortemente limitada pela mobilidade dos grupos reativos, envolve a transformação do estado líquido ou borrachoso para o estado vítreo como resultado do aumento da massa molecular quando se alcança a temperatura de transição vítrea (T_g). A cura das resinas termofixas é complicada devido a interação entre a cinética química e as mudanças nas propriedades físicas. Próximo a vitrificação, as cinéticas são afetadas pela viscosidade local, que por sua vez, é uma função da extensão da reação e temperatura. Então, a cessão da reação não é necessariamente uma indicação que a reação está completa, a reação pode ter sido extinta devido a vitrificação. Exposição subsequente a maiores temperaturas que a temperatura de cura pode resultar em reação adicional (KENNY; APICELLA; NICOLAIS, 1989; KENNY; MAFFEZZOLI; NICOLAIS, 1990; RUBIO, 2012; VILAS et al., 2001).

A T_g é um dos parâmetros mais importante dos polímeros. O processamento de polímeros reativos devem ser realizados em temperaturas acima da T_g do material não curado, de modo que ele esteja no estado líquido. Para alcançar a conversão máxima, a temperatura de reação precisa ser maior que a T_g do material completamente curado (YANG; LEE, 2001).

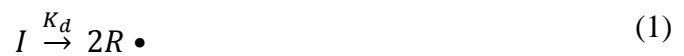
O ciclo térmico da RPI que leva ao produto final, consiste geralmente na cura e períodos de pós cura em alta temperatura. Depois da reação de reticulação, o produto final exibe características de termofixo, como insolubilidade e infusibilidade. Independente do sistema de insaturação, uma taxa de 100% de transformação não pode ser alcançada e algumas duplas ligações irão permanecer no produto final. Entretanto, em função das condições de processo, algum monômero residual ou outras espécies moleculares podem permanecer depois da cura. Estas espécies não reagidas podem ser fonte de oxidação e degradação, o que pode limitar a durabilidade do produto acabado (DELAHAYE et al., 1998).

Para induzir a produção de radicais livres no sistema de polimerização, peróxidos orgânicos são comumente utilizados. Radicais livres podem ser formados por decomposição térmica do peróxido ou por decomposição química na temperatura ambiente de aplicação (MARTÍN; CADENATO; SALLA, 1997). Para a cura a baixas temperaturas, os sais metálicos ou de aminas podem ser adicionados ao sistema como promotor, dependendo do tipo de iniciador. O promotor naftenato de cobalto é um dos mais amplamente utilizado (POORABDOLLAH et al., 2013).

2.3.1.1 Mecanismo de cura por polimerização radicalar

A polimerização radicalar é uma reação em cadeia que consiste nas etapas de iniciação do monômero, propagação ou crescimento da cadeia ativa por adição sequencial de monômeros e terminação da cadeia ativa (COLOMBANI, 1997; ODIAN, 2004).

Na etapa de iniciação há formação do radical livre e de espécies ativas, a partir de moléculas estáveis presentes na mistura polimérica. A dissociação consiste na quebra de uma ligação química do iniciador, I, e pode ser apresentada por:



sendo K_d a constante de dissociação, cuja dependência com a temperatura é dada pela equação de Arrhenius:

$$K_d = A \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (2)$$

onde, A é o fator de frequência específico para cada reação, $-E_d$ é a energia de ativação para a dissociação, R é a constante Universal dos gases perfeitos e T a temperatura em Kelvin.

Após a formação do radical livre, $R \bullet$, ocorre uma reação de adição entre o mesmo e uma molécula de monômero, M :



onde K_i é a constante de iniciação.

Na etapa de propagação ocorrem sucessivas adições de monômero, M, no radical com a formação de um novo radical de maiores dimensões:



onde K_p é a constante de propagação e $P \bullet$ é uma espécie ativa em crescimento.

Na etapa de terminação ocorre a interrupção do crescimento da cadeia por destruição do seu centro ativo e pode ocorrer por dois mecanismos. Um deles ocorre quando a propagação de

dois radicais com maiores dimensões, $P_x\bullet$ e $P_y\bullet$, com diferentes graus de polimerização se combinam de modo a formarem o polímero final, $P_{(x+y)}$:



onde K_{tc} é a constante de terminação por combinação.

Outro mecanismo é a terminação da cadeia devido a reação de desproporcionamento, onde uma cadeia em crescimento subtrai um radical de outra cadeia em crescimento resultando na terminação das duas. Como consequência, uma cadeia terminada terá um grupo carbônico insaturado enquanto a outra terá um totalmente saturado.



onde K_{td} é a constante de terminação por desproporcionamento.

2.3.1.2 Cinética de cura

A cinética de cura pode ser convenientemente investigada por DSC e FTIR. No caso da resina poliéster a conversão total medida por DSC está associada ao consumo de estireno e o consumo das ligações duplas pendentes no poliéster obtido por FTIR (FINK, 2006).

Numerosos estudos cinéticos têm sido estudados por DSC (CABA et al., 1997; JANKOVIC, 2010; LU; SHIM; KIN, 1998; LIONETTO et al., 2004; MARTIN, 2007; VILAS, 2001). Por outro lado, alguns pesquisadores tem usado FTIR para medir a cinética de cura isotermicamente da RPI. O FTIR tem mostrado ser uma ferramenta poderosa para caracterizar a natureza e quantidade de ligações implicadas na formação de diferentes espécies moleculares obtidas durante e após a cura (CABA et al., 1997; DELAHAYE et al., 1998; RAMIS; SALLA, 1999; MARROYO; RAMIS; SALLA, 2003). Marroyo, Ramis e Salla (2003) monitoraram a cura de uma resina poliéster com diferentes proporções de estireno usando FTIR. Delahaye et al. (1998) fizeram investigação FTIR *in situ* para caracterizar a cinética das modificações locais das ligações, das quais podem aparecer durante a cura, pós-cura e períodos de segunda pós-cura.

Ton-That (2000) monitorou a cura de uma RPI por diferentes técnicas, como FTIR, DSC, reologia e ultrassom, obtendo um quadro detalhado dos processos de cura e seus mecanismos. O FTIR tem o maior potencial para o monitoramento da cura porque fornece resultados precisos sobre todo o intervalo de cura, além de informações detalhadas na cura e especialmente a capacidade de monitoramento *in-situ*. DSC e reologia são interessantes para o controle do projeto e processo. As técnicas de ultrassom por impulso de eco são usadas para monitorar a cura de termofixos *in-situ*, especialmente para confirmar que a cura tenha atingido um nível aceitável.

O FTIR é uma ferramenta bastante utilizada porque permite determinar a concentração de todos os grupos funcionais envolvidos no processo de cura (CARRASCO et al., 2005). A Lei de Lambert-Beer é usada para relacionar a luz transmitida por uma amostra para a espessura da amostra. A absorvância da solução é diretamente proporcional a espessura e concentração da amostra, como segue:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (8)$$

onde A é a absorvância da solução, c a concentração e l o caminho óptico da amostra. A constante de proporcionalidade ε é referente a absorvância molar.

A absorvância é igual a diferença entre os logaritmos da intensidade da luz que entra na amostra (I_0) e a intensidade da luz transmitida (I) pela amostra:

$$A = \log I_0 - \log I = (I_0|I) \quad (9)$$

No caso de polímeros, a concentração pode ser calculada pela densidade d , e a massa molecular da unidade repetitiva, M , por (HENNIKER, 1967):

$$c = \frac{d}{M} \quad (10)$$

2.3.2 Redes poliméricas interpenetrantes (IPN) e Redes poliméricas híbridas (HPN)

Para melhorar as propriedades das RPI, tais como resistência ao impacto e diminuição na propagação de fraturas, são adicionadas diversas substâncias denominadas aditivos que devem ser miscíveis na resina, sendo a resistência final fortemente dependente da morfologia do material obtido (WALKER; COLLYER, 1994).

Recentemente, a modificação química por misturas reativas de RPI com outros termofixos formando uma rede polimérica interpenetrante (IPN) provê um caminho promissor para aumentar o intervalo de propriedades desse termofixo e por isso aumentar as possíveis aplicações do produto polimérico (LUBIN, 1982).

A mistura reativa com resinas termofixas pode levar a desativação dos grupos terminais das cadeias da RPI. Em recentes estudos, a modificação química por mistura reativa da RPI com outros termofixos via redes poliméricas semi interpenetrantes e HPN tem sido reportadas (CHERIAN; VARGHESE; THACHIL, 2007).

De acordo com a definição da IUPAC (2014), as IPNs compreendem duas ou mais redes que são parcialmente interlaçadas em uma escala molecular, mas não são ligadas covalentemente uma a outra e não podem ser separadas. As IPN podem ser formadas pelo método sequencial ou simultâneo. A IPN sequencial é uma no qual primeiramente é formada uma rede e depois preenchida com um segundo sistema de reticulação, que é posteriormente polimerizado. Na IPN simultânea, os dois componentes da rede são polimerizados juntos (DEAN et al., 2001). As IPN são termofixas caracterizadas pela estabilidade térmica e resistência química (SHAKER et al., 2002).

IPNs obtidas da mistura reativa de RPI com epóxi, poliuretanos, fenólicas, poli ureias, polisiloxanos, poli-imidas, poliozalinias ou poliglicol tem sido reportadas (CHIU et al., 2000; RAMIS et al., 2001).

As propriedades finais do poliéster insaturado curado, bem como as misturas preparadas em uma IPN, dependem de vários fatores, tais como a natureza do agente de cura, das condições de cura, das interações químicas entre ambos os componentes, etc. Para fins práticos e potenciais aplicações de sucesso desses materiais, o conhecimento de suas possíveis interações e propriedades é de extrema importância (WORZAKOWSKA, 2009).

Uma resina poliéster inflamável modificada por uma estrutura fenol para formar uma IPN ajuda a suprimir fumaça, liberação de gases tóxicos e reduz o aquecimento durante uma combustão, mesmo não aumentando a resistência ao aquecimento (CHIU et al., 2000).

Uma IPN formada por resina poliéster e poliuretano demonstra propriedades máximas em uma proporção de 40% de resina poliéster e 60 % de poliuretano (RAMIS et al., 2001).

A mistura de uma RPI com resina epóxi tem sido extensivamente estudada (CHOZHAN, et al., 2007; RUBAN; MON; ROY, 2013; SHAKER, 2002; WORZAKOWASKA, 2009).

Worzakowska (2009) estudou a formação de uma IPN por uma resina poliéster insaturada com radicais livres iniciadores, peróxido de benzoila ou hidroperóxido de cumeno, e epóxi poliéster curado com anidrido tetrahidroftálico ou anidrido maléico. Foram adicionados 10, 30, 50, 70 e 90% de epóxi poliéster sobre a massa da resina. Foi constatado que a quantidade de epóxi poliéster adicionado e o sistema de cura influenciou nas propriedades examinadas através das técnicas de DSC, DMA e TGA. As propriedades térmicas e viscoelásticas das misturas curadas com peróxido de benzoila / anidrido maléico ou hidroperóxido de cumeno/ anidrido maléico foram consideravelmente melhores que aquelas curadas com peróxido de benzoila/anidrido tetrahidroftálico ou hidroperóxido de cumeno/ anidrido tetrahidroftálico.

Shaker et al. (2002), endureceu uma RPI com resina epóxi líquida bisfenol tipo-A (DER 331) e elastômeros reativos linear (D) e ramificado (T) com variação na massa molecular. Todas as misturas continham 85/15 de RPI/resina epóxi-elastômeros (massa / massa). Os dados de DMA mostraram uma simples temperatura de transição vítrea (apenas um pico em $\tan\delta$), o que indica homogeneidade do material e uma diminuição nessa temperatura com a inclusão dos elastômeros. Comparando com a resina pura, as resinas modificadas utilizando o elastômero T-500 obtiveram um aumento de 45% na resistência ao impacto Izod e diminuição de 22% no módulo de flexão. Os dados de TGA registraram valores comparados com o da RPI não modificada.

Uma IPN de resina epóxi endurecida com 5 e 10% de poliéster insaturado (PI) e adição de 3, 5 e 7% de partículas de nanossílica funcionalizada com amina foi desenvolvido por Ruban, Mon e Roy (2013). O valor da temperatura de transição vítrea diminuiu de 168 °C para 144 °C com a adição de 10% de PI, e aumentou para 167°C com a concentração de 7% de nanossílica modificada na matriz PI-epóxi. A introdução de 5 e 10% de PI na resina epóxi diminuiu em 3,6 e 7,4%, respectivamente, a resistência a tração se comparada a resina não modificada e aumentou a resistência ao impacto para 5,1 e 14,7%, respectivamente. Com a adição de 7% de nanossílica na resina modificada com 10% de PI, houve um aumento 28,5% na resistência a tração, 38,2% na resistência a flexão e 43,3% na resistência ao impacto. O comportamento de absorção de água diminuiu em ambos os casos.

Já Chozhan et al. (2007) caracterizou as propriedades térmicas e mecânicas de uma resina epóxi endurecida com 5, 10 e 15% (sob a massa) de poliéster insaturado e modificada com 1, 3 e 5% (sob a massa) de argila montmorilonita organofílica (MMT). A adição de PI aumentou a estabilidade térmica e resistência ao impacto da resina modificada e a incorporação de MMT no sistema epóxi endurecido com PI melhorou os valores de temperatura de transição vítrea, HDT, tração, flexão, resistência ao impacto e estabilidade térmica. A resistência ao impacto com a incorporação de 3% de MMT no sistema epóxi endurecido com 10% de PI aumentou 26,3% comparado com a resina epóxi não modificada. O nanocompósito exibiu melhores propriedades termomecânicas e boa resistência à absorção de água do que o sistema resina epóxi não modificado.

Em resumo, as IPN promovem a elasticidade em poliésteres rígidos. A introdução de um outro termofixo pelo método de polimerização sequencial ou polimerização simultânea diminui o modo de elasticidade e a dureza do polímero, mas aumenta a resistência ao impacto.

HPN, IPN e adição de nanopartículas são diferentes técnicas para aumentar as propriedades físicas e químicas dos polímeros (CHOZHAN, et al., 2007; XU et al., 1994).

Um HPN é composto de um polímero principal contendo dois tipos de grupos reativos dos quais podem fazer parte de uma reação de reticulação por meio de diferentes mecanismos (GUNDUZ; EROL; AKKAS, 2005).

Xu et al. (1994) determinaram as propriedades mecânicas de uma HPN obtida pela combinação de uma RPI e de um poliuretano. As propriedades mecânicas apresentaram um máximo com a razão de NCO/OH de 0,4.

Yu, Liu e Jang (1994) estudaram um HPN reforçado com fibra de carbono com 20% de isocianato sobre a massa da matriz RPI para investigar o efeito do número de hidroxila na temperatura de transição vítrea, na resistência a flexão da matriz e do compósito e na resistência ao cisalhamento dos compósitos. Houve um aumento na dureza e rigidez da resina com a adição do isocianato. Gunduz, Erol e Akkas (2005) variaram a razão de NCO/OH para aumentar a probabilidade de reações híbridas e então, mudar a flexibilidade de uma RPI com o objetivo de aumentar as propriedades mecânicas. A formação de um HPN causou um aumento, em comparação com a RPI pura, de aproximadamente 51% na resistência a tração e 20% na resistência a flexão. Foi constatado que a incorporação de isocianato introduz segmentos flexíveis na RPI, absorvendo energia, e por isso, aumentando a dureza do polímero. Singh et al. (2011) obtiveram um máximo de propriedades com razão NCO/OH = 0,76, com aumento na resistência a tração e resistência a flexão, respectivamente de 51,60 MPa e 53,67 MPa para a resina poliéster pura para 70,70 MPa e 94,90 MPa para a HPN. Nos ensaios de DMA também

foi observado um aumento na temperatura do pico máximo de $\tan\delta$ e no módulo de armazenamento para a HPN em relação a resina poliéster pura. Nos compósitos fabricados com reforço de fibra vegetal foi obtido um aumento de 23,5% na resistência a tração e 18,8% no módulo de tração.

A mistura de uma RPI com resinas epóxi é altamente compatível. Essa compatibilidade se deve primeiramente as polaridades das resinas individualmente. A reação de cura da resina epóxi com os grupos carboxílicos e hidroxílicos finais da RPI catalisada resultam na extensão da cadeia e aumento da reticulação. Os grupos finais hidroxila e carboxila da RPI ou anidridos não reagidos podem abrir os anéis epóxi durante a temperatura do pico exotérmico na cura da RPI. Uma possível reação entre uma RPI e uma resina epóxi novolac fenólica (EPN) é mostrada na Figura 5 (CHERIAN; VARGHESE; THACHIL, 2007). Isso pode levar a formação de uma rede híbrida entre EPN e RPI, conforme representado no esquema da Figura 6 (CHERIAN; THACHIL, 2006).

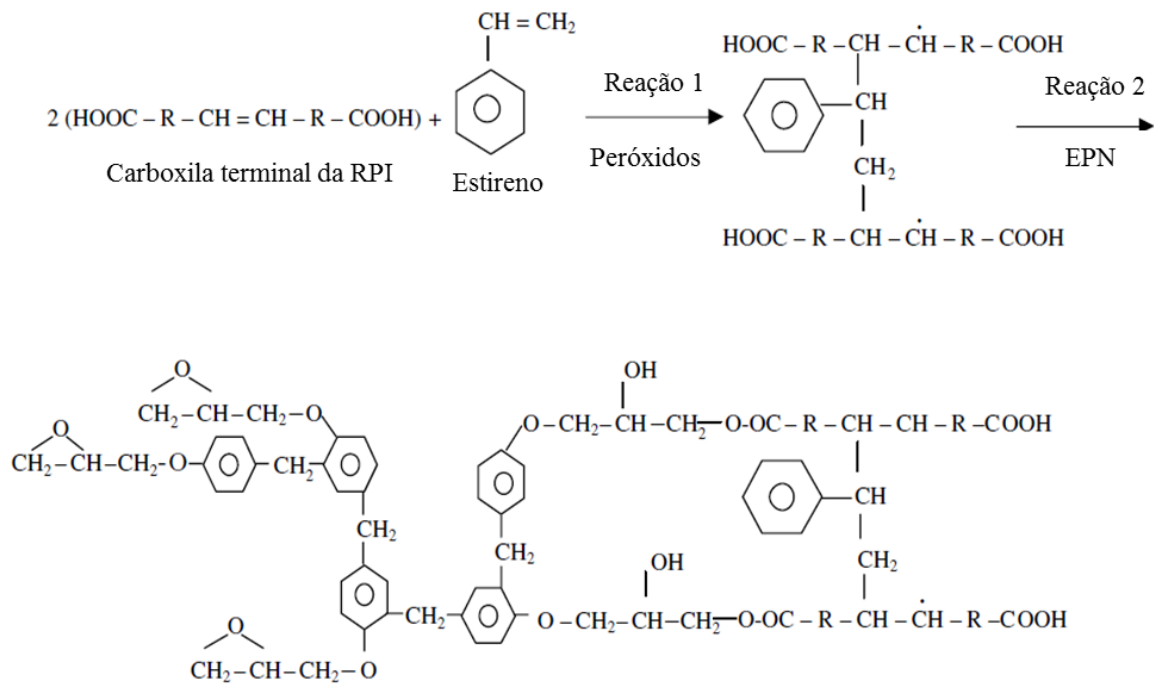


Figura 5- Possível reação de uma RPI após reação de cura e modificação com EPN. Fonte: Cherian; Varghese; Thachil (2007)

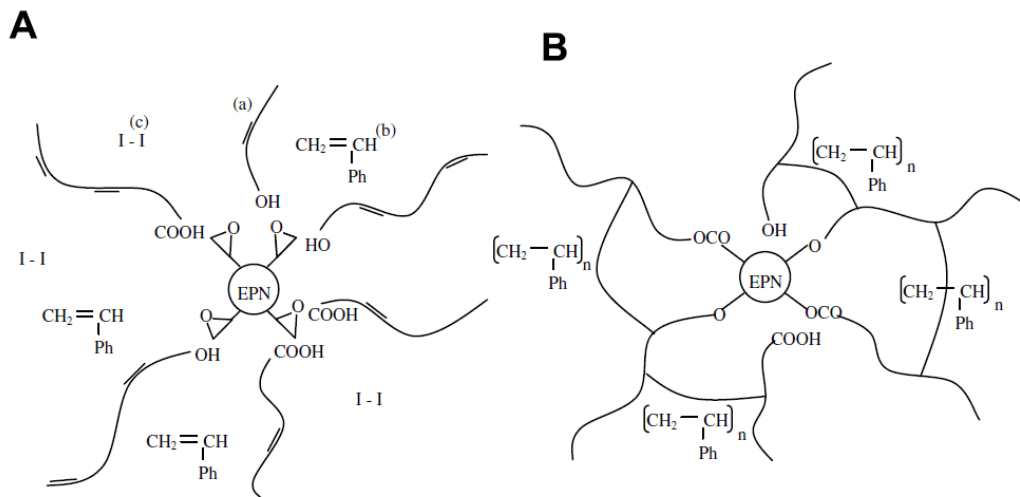


Figura 6 - Representação esquemática da RPI modificada com EPN (A) antes da cura e (B) depois da cura. (a) RPI (b) estireno (c) iniciador. Fonte: Cherian; Thachil (2006)

Cherian, Varghese e Thachil (2007) adicionaram as resinas epóxi Novolac Fenólica Epoxidizada (EPN), Novolac Cresol Epoxidizada (ECN) e Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA) com misturas de 0-10% sobre a massa da RPI. Foi constatado que as resinas obtidas pela mistura da RPI com 7,5% de DGEBA apresentaram um aumento de 26, 100, 175 e 119%, respectivamente, nas propriedades de resistência a tração, alongamento na fratura, dureza e resistência ao impacto comparado a resina não modificada. A resina com mistura da EPN apresentou melhores características em relação às demais e um máximo de melhoria em concentração de 5%. Ela também apresentou uma melhora substancial na estabilidade térmica e capacidade de amortecimento. Os resultados são significativos para fabricantes de equipamentos de plástico reforçado com fibra de vidro de alta qualidade baseados em RPI.

2.3.3 Compósitos de resina poliéster insaturada

Os compósitos de fibra de vidro são os materiais reforçados mais utilizados devido sua característica mecânica favorável e seu custo competitivo. Os compósitos termofixos foram aplicados na indústria aeronáutica pela primeira vez no ano de 1940. Os materiais eram compósitos de poliéster laminados e a primeira aplicação foi a cobertura de antenas de radar porque era necessário materiais não metálicos que permitissem que as ondas de rádio os atravessassem livres de distorção. As partes fabricadas tiveram uma melhor relação

volume/massa que as partes fabricadas com materiais metálicos. Desde então os compósitos termofixos tem sido aplicados em materiais de construção (HUANG; SUN, 2007).

As RPIs não podem ser aplicadas com propósitos tecnológicos sem o uso de reforços devido a sua baixa resistência mecânica e fragilidade, mas elas são muito utilizadas como matrizes em compósitos. A RPI reforçada com fibra de vidro tem se tornado uma alternativa de material estrutural convencional, tais como madeira e o aço, devido a suas boas propriedades mecânicas (WEICAI, 2014).

Brenes-Acosta e Stradi-Granados (2014) compararam uma RPI reforçada com fibra de vidro com a resina reforçada com fibra natural Cabuya. As fibras naturais possuem algumas vantagens sobre as sintéticas devido ao baixo custo, baixa densidade, diversidade, sustentabilidade, biodegradabilidade, entre outras. Porém, quando comparada a fibra de vidro, o compósito exibe menor resistência a tração e flexão, módulo de Young e resistência ao impacto, tal como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2- Comparação das propriedades mecânicas da resina poliéster sem reforço e com reforços de fibra natural Cabuya e fibra de vidro

Propriedades mecânicas	Tipo de reforço		
	Sem reforço	Fibra natural Cabuya	Fibra de vidro
Módulo Young (MPa)	2639,0	2885,0	5526,0
Resistência ao impacto (J/M)	5,8	100,9	207,5
Resistência à tração (MPa)	52,6	34,5	87,3
Resistência à flexão (MPa)	62,9	32,6	155,0

Fonte: adaptada de Brenes-Acosta e Stradi-Granados (2014)

Adem et al. (2015) concluíram que as propriedades mecânicas são dependentes da taxa de deformação. Foram realizados ensaios de tração, cisalhamento no plano, compressão e flexão com taxa de 0,2, 2,0 e 20,0 min/mm em compósitos com fibra de vidro do tipo E e matriz de resina epóxi e de resina poliéster. Foi constatado que quando aumenta a taxa de deformação do compósito fibra de vidro/epóxi, há um aumento nas propriedades de compressão, cisalhamento e flexão e diminuição na resistência a tração. Já as propriedades de resistência a tração e resistência a compressão do compósito fibra de vidro/poliéster aumentam com o aumento da taxa de deformação e a resistência à flexão e cisalhamento no plano diminuem.

Para Varga et al. (2010), as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibra são dependentes das propriedades dos materiais constituintes (tipo, quantidade, distribuição e orientação da fibra e quantidade de vazios). Além dessa dependência, a natureza da ligação interfacial e os mecanismos de transferência de carga para a interfase também desempenham um papel importante. Se as partes do compósito diferem na forma física e

composição química, pode ser desenvolvida uma interação fraca na superfície. Para aumentar a adesão entre a matriz e as fibras é utilizada uma variedade de técnicas modificadoras de propriedades de superfície dependentes do tipo de fibra e matriz. Uma delas, é a aplicação de agentes de acoplamento, dos quais são capazes de estabilizar as ligações químicas entre a fibra e a matriz. Para tanto são geralmente utilizados diferentes tipos de silanos, titanatos e zirconatos.

Varga et al. (2010) adicionaram novos agentes de acoplamento para solucionar problemas de compatibilidade dos compósitos de poliéster reforçados com fibra de vidro. Os agentes de acoplamento do tipo éster-amida tiveram melhor eficiência que os agentes contendo apenas componentes álcool. Foi comprovado que quanto maior a quantidade de grupos hidroxilas, pior se tornam as propriedades mecânicas. As propriedades de tração e flexão de um laminado com uso de tratamento das fibras de reforços podem ser aumentadas 38,9 e 21,9%, respectivamente, se comparado a fibra sem tratamento.

Segundo Weicai et al. (2014), quando a fibra de vidro é tratada com nano-silica e agentes de acoplamento silano, as ligações químicas podem ser formadas na interface da fibra e da matriz, dos quais podem aumentar a resistência da ligação interfacial entre a fibra e a matriz e, conseqüentemente, melhorar as propriedades mecânicas. Houve um aumento no módulo de armazenamento (E') e um aumento de 17,44% na resistência ao impacto quando comparada com a fibra sem tratamento. Já Rosa, Karger-Kocsis e Felisberti (2001), adicionaram poli(organosiloxano) para melhorar a adesão entre a fibra de vidro e a resina poliéster insaturada.

Além da importância da interação entre a matriz e fibra, no processo de infusão a impregnação da resina líquida em um molde com uma pré-forma de fibra seca é influenciada por diversos fatores, tais como as propriedades reológicas da resina, a orientação ou anisotropia da pré-forma fibrosa, temperatura do molde e a pressão de impregnação da resina (AHN; SEFERIS, 1991). A formação de vazios e a baixa adesão entre fibra-matriz resulta em uma pobre molhabilidade da fibra levando a redução das propriedades mecânicas e a baixa qualidade do acabamento superficial. Uma das maiores razões da formação de vazios é a entrada mecânica de ar durante a impregnação das resinas (LEE et al., 2006). Uma segunda razão se relaciona com o padrão de fluxo da resina líquida (SLADE; PILLAI; ADVANI, 2001; YANG et al., 2015).

O fluxo da resina líquida através de uma pré-forma de tecido de vidro ocorre conforme modelo de macro e micro fluxo (Figura 7). Os macroporos são o ponto de interseção dos fios da fibra e o fluxo através dessa região é denominada macrofluxo. Já o microporo é a região

dentro dos filamentos do fio e o fluxo através dessa região é denominado microfluxo. No processo de moldagem por transferência de resina (RTM), por exemplo, o fluxo da resina líquida pelo macroporo ocorre pela diferença de pressão e através do microporo por ação da capilaridade. O tratamento da superfície da fibra afeta diretamente a permeabilidade da pré-forma de tecido de vidro (LEE et al., 2002).

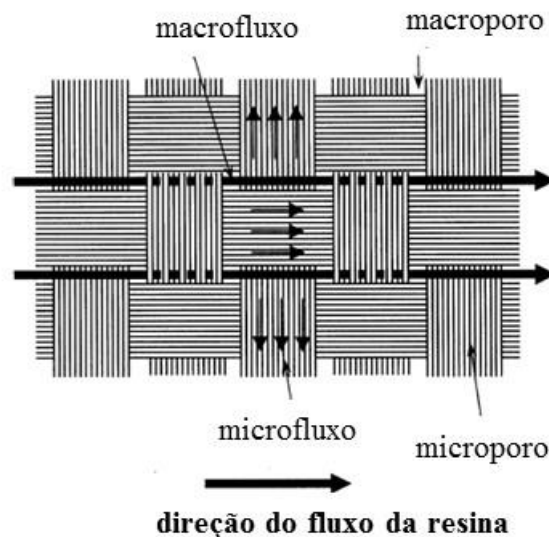


Figura 7 - Representação esquemática do fluxo de uma resina líquida através de uma pré-forma de tecido de vidro. Fonte: adaptada de Lee et al (2002)

A porosidade é em qualquer circunstância danosa às propriedades mecânicas do compósito. Os efeitos da porosidade nas propriedades mecânicas podem ser avaliados de várias maneiras, e principalmente por ensaios mecânicos. Os ensaios mecânicos mais apropriados são os ensaios em que a matriz tem papel preponderante, ou seja, cisalhamento e compressão (DANIEL; ISHIA, 1994).

Thomason (1995) investigou em compósitos de fibra de vidro/resina epóxi e fibra de vidro/resina poliéster que tanto o tipo de interface quanto o volume de vazios influenciam diretamente a resistência ao cisalhamento interlaminar. Fixando o volume de vazios em 1%, com o objetivo de verificar o efeito da interface, o autor verificou variações de até 42% nos resultados entre a melhor e a pior interface. Em relação aos vazios, observa-se uma redução entre 4 e 10 MPa para cada 1% de vazios.

Segundo Shokry (2014), o tratamento térmico dado a um compósito de fibra de vidro com matriz resina poliéster afeta as propriedades mecânicas do compósitos, tais como resistência à tração, resistência à compressão e dureza. Foi utilizado resina poliéster de nome comercial Siropol 7440 e fibra de vidro do tipo E e realizado tratamento térmico nas temperaturas de 25, 50, 100, 150 e 200 °C com tempos de exposição de 60, 120 e 180 minutos.

A resistência à tração e à compressão tiveram um máximo na temperatura de 100 °C e tempo de 60 minutos e a dureza no tempo de 180 minutos. Acima dessa temperatura há uma perda nas propriedades. Esses resultados podem ser atribuídos a mudança de fase interna que acontece durante o tratamento térmico.

2.4 Processo de Infusão

A resina desenvolvida neste trabalho visa possibilitar a obtenção de compósitos pelo processo de infusão, seja RTM ou VARTM.

O processo de infusão é uma alternativa ecologicamente correta para os processos a molde aberto, como por exemplo, laminação manual ou *Hand lay-up* e laminação por projeção ou *Spray lay-up*. Na laminação manual os reforços são colocados sobre o molde e a resina é impregnada manualmente com o auxílio de escovas e rolos. Na laminação por projeção a fibra é projetada já impregnada numa resina catalisada por meio de uma pistola de mão (MAZUMDAR, 2002).

O processo de infusão caracteriza-se pelo escoamento da resina no reforço, proveniente de um recipiente, desde os canais de entrada no laminado até os canais de saída. Entre os processos de infusão se destacam Moldagem por Transferência de Resina Assistida a Vácuo (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding - VARTM) e Moldagem por Transferência de Resina (Resin Transfer Molding - RTM).

O processo de RTM vem ganhando projeção por sua capacidade de produzir peças estruturais complexas (LI et al., 2004). As peças produzidas apresentam alto desempenho, resistência e acabamento liso nas duas superfícies, sendo bastante utilizadas na indústria automotiva, naval e fabricação de peças que exigem baixo custo e excelente qualidade. O processo consiste em injetar uma resina termofixa, pré catalisada e de baixa viscosidade, em um molde fechado contendo uma pré-forma fibrosa seca, normalmente de fibra de vidro ou carbono (Figura 8) (GREVE; PICKETT, 2006).

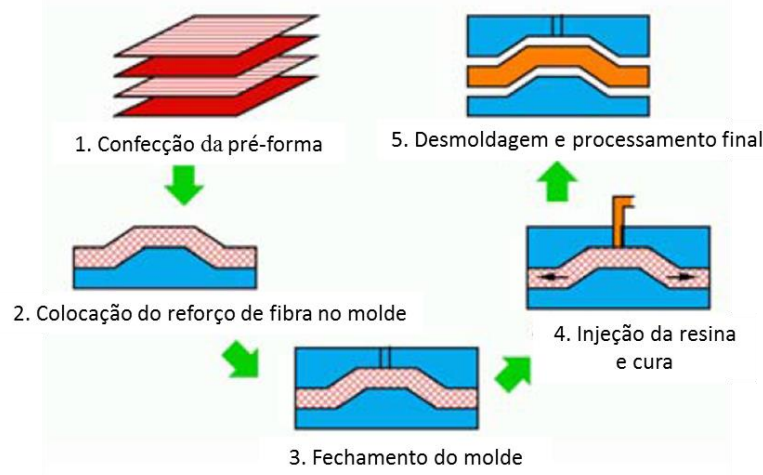


Figura 8 - Etapas do processo RTM. Fonte: adaptada de Greve e Pickett (2006)

O RTM foi introduzido nos últimos anos como alternativa às tecnologias de processos de pré-impregnação convencionais. O processo RTM oferece diversas vantagens, como redução de custo, fabricação de formas ocas, estruturas integradas complexas, um excelente controle dimensional com tolerância estreita e boa superfície de acabamento e o uso de tecido 3D, conjuntos costurados e tranças como tipos de reforços. Em geral, a impregnação de vários tipos de reforços requer sistemas de resinas de baixa viscosidade que no estado curado tendem a ser bastante frágeis. Por outro lado, as resinas de alta viscosidade podem conduzir a uma fraca impregnação e espaços vazios (PINTER et al., 2006).

Para Ruiz e Trochu (2005), há três parâmetros chave no processamento de materiais compósitos por RTM: tempo de cura, temperatura e pressão. A escolha apropriada desses parâmetros produzirá um material totalmente curado, bem compactado e com alta qualidade.

Com relação à temperatura, baixas temperaturas de cura normalmente levam a processos longos e a vitrificação da resina antes da gelificação total. Por outro lado, altas temperaturas de cura por um curto período podem resultar no desenvolvimento de tensões residuais graves, bem como na degradação do material. Geralmente, o aumento/diminuição das taxas de aquecimento são projetadas de modo a evitar reações químicas intensas do sistema de resina e minimizar as diferenças de temperatura no interior da estrutura composta para garantir progresso de cura uniforme (KIM; DANIEL, 2002).

No processo de RTM, os principais fatores que determinam o fluxo da resina e a parte final da qualidade podem ser agrupados em fatores determinísticos, ou seja, que podem ser medidos ou controlados quando desejável, tais como a pressão de injeção, a taxa de fluxo, temperatura do molde e os fatores estocásticos, tais como a permeabilidade da pré-forma dominada pela microestrutura e variabilidade reológica e cinética da resina (LI et al., 2005).

2.4.1 VARTM

O VARTM se desenvolveu como uma variação de um processo RTM tradicional visando reduzir os custos e dificuldade de design associadas com ferramentas metálicas muito grandes e robustas. No VARTM mais da metade de um molde convencional é substituído por bolsa de vácuo. Isto elimina a necessidade de fazer um molde de metal preciso como em um convencional processo RTM (SONG, 2003).

O processo de VARTM consiste em posicionar uma pré-forma sobre um molde rígido, posicionar os canais de vácuo e de injeção de resina e fechar a bolsa de vácuo. Após o fechamento da bolsa flexível, a bomba de vácuo é acionada, e assim o ar entre as fibras da pré-forma é removido, promovendo uma pré-compactação do reforço para aumentar a fração volumétrica de fibras. Finalmente, a resina flui através da pré-forma devido à diferença de pressão entre o canal de injeção e o ponto de vácuo (GRUJICIC et al., 2005). Um esquema do processo VARTM está apresentado na Figura 9.

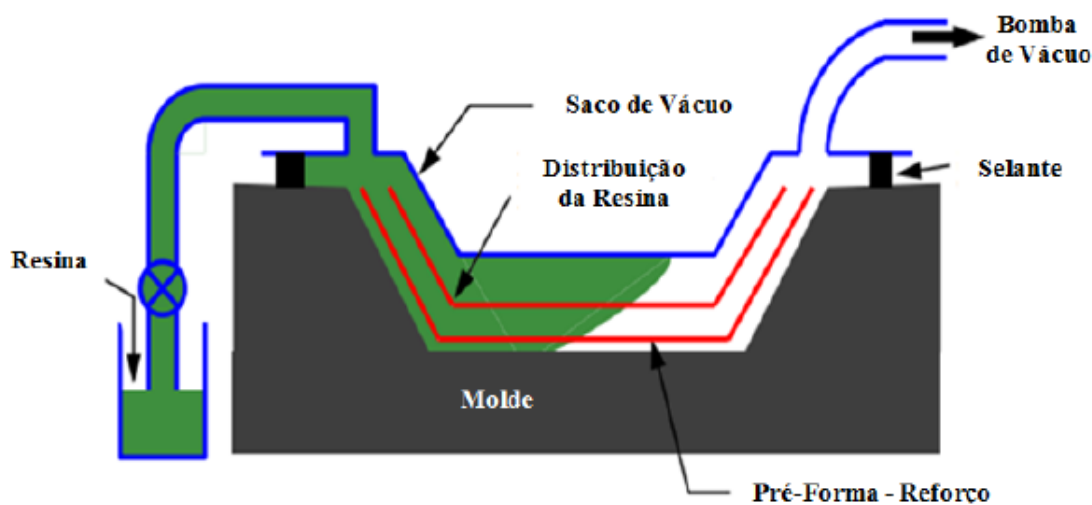


Figura 9 - Esquema do processo de VARTM. Fonte: adaptado de Song (2003)

O processo de VARTM oferece vantagens competitivas sobre processos de produção de compósitos, tais como: baixo custo ferramental; baixa emissão de voláteis orgânicos; alta flexibilidade de processamento; baixo volume de vazios nas peças fabricadas; e bom potencial na fabricação de compósitos de grande área superficial ($\sim 150-200 \text{ m}^2$) e relativamente finos ($0,01-0,15\text{m}$) com volume de fibra entre 50 e 55% (GRUJICIC et al., 2005). Uma das desvantagens do processo é a dificuldade de conseguir peças com espessuras homogêneas que garantam a fração volumétrica de fibra devido a flexibilidade do saco de vácuo (SONG, 2003). O preenchimento do molde sob vácuo se torna mais difícil quando a complexibilidade ou

tamanho da peça aumenta ou quando estão sendo aplicadas pré-forma de fibra avançada exibindo baixa permeabilidade (BENDER; SCHUSTER; HEIDER, 2006).

O uso de uma bolsa de vácuo flexível e a direção do vácuo para a infusão da resina faz o processo VARTM essencialmente diferente do processo RTM que requer pressão de vácuo positiva e um molde rígido. Por essa razão, em comparação com o RTM, o VARTM tem as vantagens em termos de investimento baixo de capital e a capacidade de produzir compósitos estruturais grandes, tais como seções de pontes e vagões ferroviários (ADVANI; SOZER, 2003). Entretanto, o processo VARTM é mais susceptível a produzir peças com menor fração de volume de fibras e maior quantidade de poros porque a entrada de ar na pré-forma fibrosa produz espaços vazios e bolhas. Espaços vazios e bolhas reduzem a performance mecânica de compósitos (KEDARI; FARAH; HSIAO, 2011).

Inúmeras variáveis podem afetar as propriedades dos produtos manufaturados pelo processo de infusão VARTM. Dentre estas, as mais importantes são a viscosidade da resina, a pressão de injeção, a permeabilidade do reforço, o número e a posição dos pontos de injeção da resina (PRADO, 2009).

Entre os defeitos usuais na produção de compósitos, a presença de vazios é considerado o defeito mais crítico na redução das propriedades mecânicas (MALLIK, 1993). Costa, Almeida e Rezende (2001) compararam o efeito de vazios em laminados fibra de carbono/epóxi e fibra de carbono/bismaleimida e comprovaram que o sistema de resina utilizado afeta a forma e tamanho de vazios em compósitos laminados. Em ambos os laminados com quantidade de vazios acima de 0,9% houve uma redução na resistência ao cisalhamento interlaminar pela presença dos vazios. Ancelotti (2011) avaliou o efeito da presença de volume de vazios nas propriedades estáticas e de fadiga de compósitos de fibra de carbono/epóxi. Nas propriedades estáticas do compósito ocorreu uma redução de 8% na resistência à tração do compósito contendo 7% de porosidade em volume e na resistência ao cisalhamento no plano houve uma redução de 8,5% até 5% de deformação.

Para minimizar a formação de vazios no estágio de preenchimento, alternativas comuns são aplicar vácuo durante o processo de moldagem, degaseificação da resina líquida antes da injeção e permitir que a resina flua livremente no molde carregando as bolhas de ar e voláteis através do lado de saída do molde (KEDARI; FARAH; HSIAO, 2011).

Kedari, Farah e Hsiao (2011), identificaram que os fatores mais importantes na formação de vazios durante o processo VARTM são a pressão de entrada, pressão de saída e a temperatura do molde. Foram fabricadas oito amostras de compósito de fibra de vidro e resina poliéster pelo processo VARTM com diferentes temperaturas do molde, pressão de entrada e

pressão de saída. Os dados experimentais e as análises sugerem que uma maior temperatura do molde, vácuo mais intenso e pressões de entrada mais baixas podem produzir peças de entrada com maior volume de fibras e menor quantidade de vazios. No experimento realizado, mantendo a pressão de saída de 0,031 bar, reduzindo a pressão de entrada de 1,013 para 0,649 bar e aumentando a temperatura do molde de 14,5 para 30 °C houve uma redução na quantidade de vazios de 0,36 para 0,21% e aumento no volume de fibras de 44,0 para 45,19%.

O fluxo da resina também é um parâmetro fundamental no processo VARTM cuja previsão pode ser feita com o auxílio da Lei de Darcy (DELEGLISE, 2011):

$$Q = - \frac{KA\Delta P}{\mu\Delta L} \quad (11)$$

onde Q é a vazão do fluido, K é a permeabilidade, μ é a viscosidade do fluido, A é a área, ΔP é a variação de pressão e ΔL é a distância percorrida pelo fluido.

Quanto maior seja a diferença de pressão do interior do molde para o exterior maior será a velocidade de enchimento do molde. Quanto menor seja a viscosidade da resina menor será o tempo de enchimento e, também, quanto maior seja a permeabilidade do meio mais rápido será o enchimento do molde. A permeabilidade é geralmente considerada na Lei de Darcy, e pode ser experimentalmente determinada. Ela é uma propriedade fortemente influenciada pela fração volumétrica de fibra existente no compósito e indica a facilidade com que o fluido passa através dos poros existentes na pré-forma de fibras (HAMMAMI, 2002).

Permeabilidade é uma importante propriedade fundamental usada no estudo de RTM/VARTM. Ela indica a relativa facilidade com a qual a resina percorre o espaço do poro em um poro médio. A permeabilidade depende da arquitetura do reforço, da porosidade, das propriedades da resina, das condições de processamento, do projeto do molde e da geometria do mesmo. As propriedades da resina que afetam a permeabilidade são a viscosidade, a tensão superficial e ângulo de contato. As condições de processo, tais como pressão de injeção, taxa de injeção e temperatura também a afetam. A permeabilidade pode ser de estado transiente ou estado estacionário. Quando a condição do fluxo é estabilizada, o comportamento do fluxo pode ser independente do tempo e distância (NAIK; SIRISHA; INANI, 2014). A permeabilidade transiente é a permeabilidade relativa à frente de fluxo e inclui a resistência ao fluxo devido à energia das superfícies livres, a combinação particular entre a resina e a fibra, e as forças capilares. A permeabilidade estado estacionário é a permeabilidade da pré-forma impregnada quando todas as condições e circunstâncias do processo são estabilizadas (MULLER, 2007).

Durante o processo de infusão, o aumento na viscosidade aumenta significativamente a dificuldade na injeção da resina. A viscosidade é a propriedade de um fluido que exprime sua resistência ao cisalhamento, isto é, a resistência a qualquer força que tende a produzir o escoamento entre camadas. Assim, num fluido real, as forças internas de atrito tendem a impedir o livre escoamento no sentido do fluxo. A viscosidade interfere no escoamento, notadamente expressa pela perda de pressão no escoamento de fluidos. A magnitude do efeito depende principalmente da temperatura e da natureza do fluido (PRADO, 2009). Segundo Brunetti (2008), de uma forma prática, a viscosidade é a propriedade que indica a maior ou menor dificuldade do fluido escoar, portanto, para os processos de infusão, quanto maior a viscosidade da resina, maior será o tempo de infusão. Como a viscosidade de um fluido está diretamente relacionada à temperatura, pode-se dizer que a temperatura de infusão afeta indiretamente o tempo de infusão (GALVÃO, 2012).

A pressão de injeção também é uma variável utilizada para controlar indiretamente a produtividade dos processos de injeção (KEDARI; FARAH; HSIAO, 2011). Quanto maior a pressão de injeção, menor será o tempo de infusão da resina no molde. Por outro lado, segundo estudo realizado por Lee e Wei (2000), o aumento na pressão de injeção a determinados limites pode reduzir as propriedades mecânicas dos compósitos, devido ao aprisionamento de gases realizado pela frente de fluxo não uniforme da resina.

Experimentos realizados com a infusão de resina poliéster em pré-formas de fibra de vidro pelo processo VARTM têm sido estudados (CECEN et al., 2008; HOSSAIN et al., 2011; HSIAO et al., 2006; JEFFERSON et al., 2015; TANOGLU; SEYNAN, 2003; YENILMEZ; SOZER, 2013).

Tanoglu e Seynan (2003) investigaram o efeito em propriedades mecânicas e balísticas de um compósitos fibra de vidro tipo-E / resina poliéster fabricados pelo processo VARTM com a utilização de um aglutinante poliéster na pré-forma. Hsiao et. al (2006) apresentaram um modelo baseado em uma técnica apropriada para caracterizar a cinética de cura durante a moldagem de compósitos líquidos estudando sua precisão numericamente e logo após, validou com experimentos utilizando o processo VARTM fabricando compósitos resinas poliéster/fibra de vidro. Segundo Yenilmez e Sozer (2013) o controle da espessura de peças fabricadas por processo de infusão à vácuo requer o entendimento da relação entre o fluxo da resina e a compactação das fibras; por isso os autores compararam diferentes modelos de acoplamento do fluxo da resina e compactação da pré-forma com os resultados do processo VARTM utilizando fibra de vidro e resina poliéster.

Hossain et al. (2011) fabricaram compósitos de RPI reforçada com fibra de vidro por meio do processo VARTM. Foi utilizada a resina comercial B-440 premium, o solvente reativo estireno, PMEK como catalisador e fibra de tecelagem simples do tipo-E. Foram encontrados valores de resistência a flexão e módulo de flexão de $(174,0 \pm 5,8)$ MPa e $(16,0 \pm 0,8)$ GPa, respectivamente. Com a inserção de 0,2% de fibras de carbono houve um aumento de 49% na resistência a flexão e 31% no módulo. Em outro trabalho, Hossain et al. (2013) determinaram as propriedades de cisalhamento interlaminar e propriedades mecânicas dos mesmos compósitos. O compósito sem adição de fibras de carbono obteve valores no módulo de armazenamento, temperatura de transição vítrea e resistência ao cisalhamento interlaminar de 22100 MPa, 116,4 °C e 11,45 MPa, respectivamente e com a adição de 0,2% de fibras de carbono esses valores aumentaram para 33050 MPa, 118,6 °C e 14,84 MPa, respectivamente.

Cecen et al. (2008) compararam as propriedades mecânicas de compósitos fabricados com resinas poliéster e resina epóxi utilizando reforços de fibra de vidro e fibra de carbono. Foi utilizada a resina poliéster Polipol 383-T e resina epóxi R 1040 da Resoltech. Os resultados dos compósitos fabricados com reforços de fibra de vidro estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Propriedades mecânicas dos compósitos com reforço de fibra de vidro e resinas poliéster e epóxi

Propriedades mecânicas	Compósito fibra de vidro/poliéster	Compósito fibra de vidro/epóxi
Resistência à tração (MPa)	610,21	399,96
Módulo de tração (GPa)	37,83	24,17
Alongamento na ruptura (%)	1,67	1,66
Resistência à flexão (MPa)	550,36	449,75
Módulo de flexão (GPa)	27,32	19,41
Resistência ao cisalhamento interlaminar (MPa)	31,22	26,07

Fonte: Cecen et al. (2008)

Jefferson et al. (2015), compararam, além de outras propriedades, as propriedades termomecânicas de uma RPI pura (PE), RPI com adição de nanofibras de carbono (PE/CNF), RPI com fibra de vidro (PE/GF) e RPI com fibra de vidro e nanofibras de carbono (PE/GF/CNF), ambas moldadas pelo processo VARTM. A RPI utilizada foi a C1-1001-25 da *Cook Composites & Polymers*, PMEK como catalisador e fibra de vidro do tipo-E. Foram encontrados os seguintes valores de módulo de armazenamento/ T_g (a partir da $\tan\delta$): 2938 MPa/ 94,3 °C para a PE, 3199 MPa/ 94,8 °C para a PE/CNF, 9128 MPa/ 94,2 °C para a PE/GF e 9342 MPa/98,6 °C para a PE/GF/CNF.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

As matérias primas e reagentes utilizados na síntese da RPI e suas modificações, com seus respectivos fabricantes, estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 – Matérias-primas e reagentes utilizados na síntese da RPI.

Matérias-primas / reagentes	Fabricantes
Propilenoglicol	Qingdao Aspirit Chemical Co., LTD
Anidrido ftálico	Elekeiroz S/A
Anidrido Maléico	Elekeiroz S/A
Dilaurato de Dibutil-Estanho	Miracema-Nuodex
Octoato de Cobalto	Miracema-Nuodex
Monômero de Estireno	Innova
Peróxido de Metil Etil Cetona	Polinox
Fenolftaleína	Vetec
Solução de hidróxido de potássio 0,1N	Nalgon
Resina Epóxi Diglicidil Éter de Bisfenol A (DER331)	DOW

Na Tabela 5 estão os materiais, e seus respectivos fabricantes, utilizados na infusão por meio do processo VARTM.

Tabela 5 - Materiais utilizados na infusão das resinas por meio do processo VARTM.

Materiais	Fabricantes
Tecido de fibra de vidro Plain Weave (WR 240)	Texiglass
Tela plástica condutora de resina Iflux-E100312100 (Fluxo de mídia)	MAP®
Filme para vácuo Flexnyl MLA SF	MAP®
Selante de borda do tipo Tacky Tape	3M
Tubo espiral	-
Mangueira de silicone para vácuo (13,0 mm x 0,4 mm)	-
Silicone Aerossol Alta Proteção	3M
Tecido desmoldante (Peel Ply)	-

O tecido de fibra de vidro utilizado para fabricação dos compósitos é do tipo plano (ou *Plain Wave*) e possui as seguintes características: composição de 99,9% de vidro; peso de 240 g/m²; massa específica de 2,54 g/cm³; espessura de 0,22 mm; carga de ruptura de urdume e trama de 60 Kgf/cm. Embora o tecido plano apresente uma característica muito similar (muitas vezes não superior à 10%) em termos de propriedades mecânicas quando ensaiado nas direções de trama (90°) e urdume (0°), neste trabalho, a fim de se obter uma massa de dados para projeto, foram obtidas propriedades nas duas direções (trama/urdume).

3.2 Metodologia

A Figura 10 apresenta um fluxograma com as etapas do desenvolvimento experimental desde a síntese da resina até a caracterização dos compósitos.

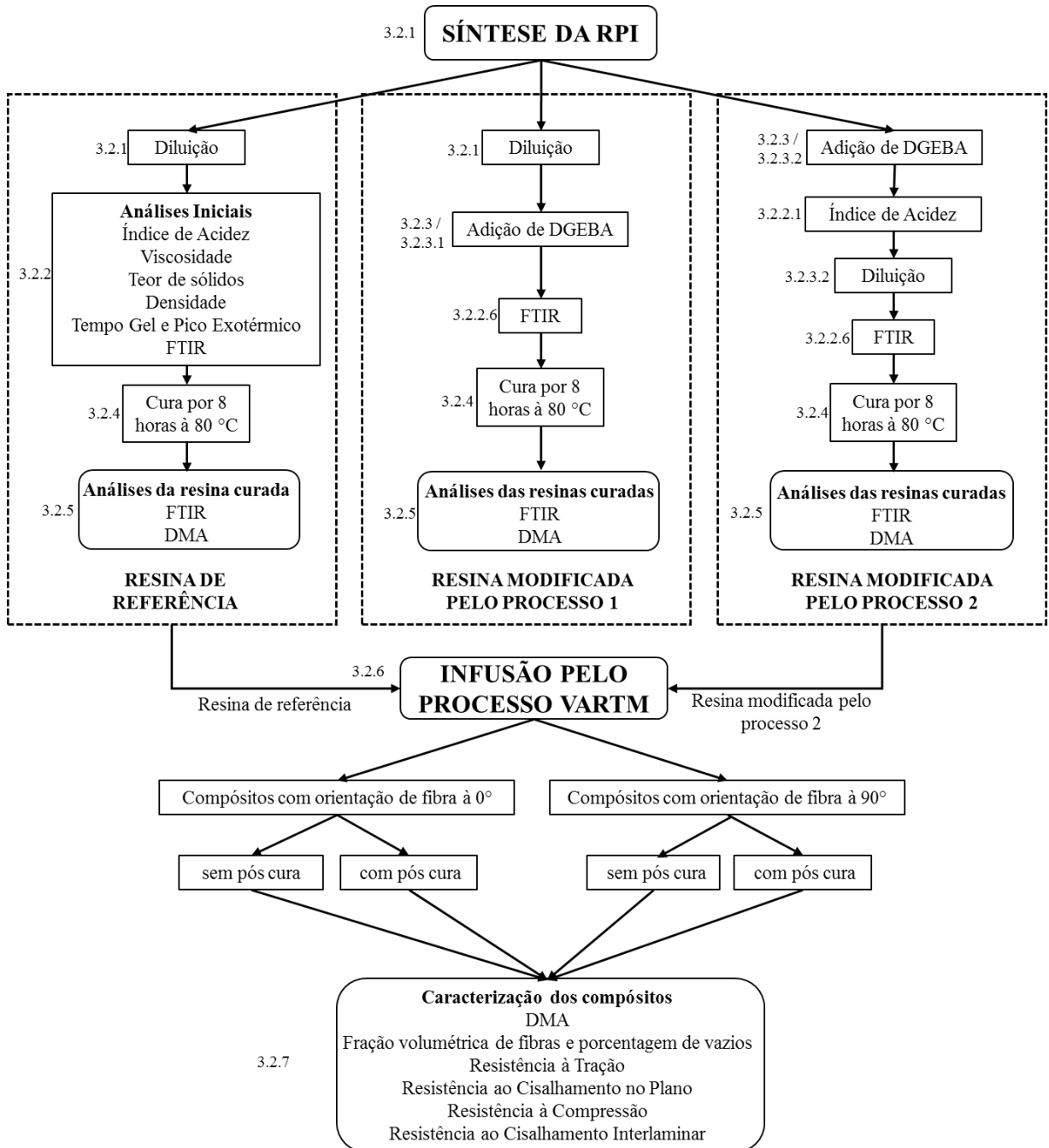


Figura 10 – Fluxograma com as etapas do desenvolvimento experimental. Fonte: autor (2015)

3.2.1 Síntese da RPI

A RPI ortoftálica foi sintetizada na Planta Química da Empresa São Marco Indústria e Comércio LTDA, localizada na cidade de Três Corações/MG. A síntese foi realizada em um reator de alta temperatura com capacidade para 2300 Kg, seguindo o processo e especificações da empresa conforme descrito abaixo.

Foi adicionado no reator 3 mols de propilenoglicol, 1,3 mols de anidrido ftálico e 1 mol de anidrido maléico sob agitação constante e aquecimento à 100 °C. Após reação exotérmica foi adicionado dilaurato de dibutil-estanho que atua como catalisador durante a reação de esterificação. A temperatura foi elevada para 190 °C e mantida por 4 horas. Foi realizado vácuo para retirada dos subprodutos (água e CO₂) e, logo após, a temperatura foi reduzida para 90 °C. Nessa etapa, foi retirada uma determinada quantidade da resina para a modificação conforme descrito no item 3.2.3.2. Na resina restante à 90 °C, foi adicionado monômero de estireno para diluição. No final do processo foi adicionado 1% de octoato de cobalto sobre a massa de resina de modo a fornecer um produto pré-acelerado.

Durante o processo foram retiradas amostras para controle do índice de acidez para verificar o grau de avanço da reação de esterificação. Ao final foi retirada uma amostra para realização das análises de viscosidade, teor de sólidos, densidade, tempo gel e pico exotérmico para verificar se a resina atendeu as especificações desejadas, conforme Tabela 6. Na resina final também foi separado uma determinada quantidade para a modificação conforme descrito no item 3.2.3.1.

Tabela 6- Especificações desejadas da RPI

Análises	Limite Inferior	Limite Superior
Índice de Acidez (mgKOH/g)	45	47
Viscosidade Brookfield (cP)	10	32
Viscosidade copo Ford (s)	10	13
Densidade (g/cm ³)	1,035	1,070
Teor de Sólidos	44	48
Tempo Gel (min)	15	20
Pico Exotérmico (°C)	40	<140

Fonte: autor (2014)

3.2.2 Análises Iniciais

Todas as análises iniciais da RPI e da DGEBA foram realizadas no Laboratório de Controle de Qualidade (CQ) e Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) da empresa São Marco Indústria e Comércio LTDA. As análises iniciais consistem nos ensaios de índice de acidez, viscosidade, teor de sólidos, densidade, tempo gel, pico exotérmico e FTIR das resinas líquidas.

3.2.2.1 Índice de Acidez

Em um erlenmeyer foi adicionado 0,400 g da resina (amostra retirada durante o processo de reação) e 100 mL de monômero de estireno. A solução foi aquecida à 150 °C em tempo suficiente para diluição da amostra. Após diluição da resina no solvente, foi adicionado 5 gotas de fenolftaleína e titulado com solução de hidróxido de potássio (KOH) a 0,1N. Após mudança da coloração da solução para rosa, foi anotado o volume gasto e calculado o Índice de Acidez (IA) conforme equação 12.

$$IA = \frac{v * fc * 3,6}{m} \quad (12)$$

Onde v é o volume da solução de KOH gasto na titulação (mL); fc é o fator de correção da solução de KOH e m é a massa da amostra (g).

3.2.2.2 Viscosidade

A análise de viscosidade foi realizada em um Viscosímetro Brookfield, modelo LVF. A análise foi realizada com temperatura da amostra à 25 °C, 30 rpm e agulha (spindle) de número 2.

A viscosidade pelo método Copo Ford foi realizada em copo Ford com orifício de número 4. A temperatura da resina foi ajustada para 25 °C e o tempo que ela levou para escoar pelo copo Ford foi medido.

3.2.2.3 Teor de sólidos

O teor de sólidos da resina foi medido conforme norma DIN16945. Três cápsulas de alumínio com diâmetro 5,5 cm e altura de 1,5 cm foram pesadas separadamente na balança analítica da marca OHAUS, modelo PA214CP e adicionado 2 gramas da resina em cada uma. As cápsulas foram mantidas em uma estufa com circulação de ar da marca Deleo por 2 horas à 110 °C. Após esse período, as cápsulas foram novamente pesadas e o teor de sólidos calculado conforme equação 13.

$$NV = \frac{M3 - M1}{M2} * 100 \quad (13)$$

onde $M1$ é massa da cápsula vazia (g); $M2$ é a massa da amostra adicionada na cápsula (g) e $M3$ é massa da cápsula com a resina (g) após aquecimento por 2 horas à 110 °C.

3.2.2.4 Densidade

A densidade foi medida com auxílio de um densímetro da marca Incoterm com leitura de 1,000 à 1,500 g/cm³.

A resina foi adicionada em uma proveta com capacidade de 250 mL e após estabilização da temperatura à 20 °C, foi submerso o densímetro e realizado um movimento giratório no sentido horário. Após parada do densímetro foi realizado a leitura da densidade.

3.2.2.5 Tempo Gel e Pico exotérmico

O tempo gel e pico exotérmico foram medidos conforme norma ASTM D2471. Em um copo de polietileno foram adicionados 100 g de resina e 1g de catalisador peróxido de metil etil cetona (PMEK) e homogeneizados por 1 minuto com auxílio de um bastão de vidro. Logo após a adição do PMEK foi disparado um cronômetro e o tempo gel da resina catalisada foi inspecionada com a inserção e retirada de um fio de metal. O cronômetro foi parado quando um filete de resina se despreendeu do fio e o tempo gasto foi determinado como o tempo gel. Logo após, foi inserido um termômetro na resina e a temperatura máxima atingida foi determinada como temperatura do pico exotérmico.

3.2.2.6 Análise de FTIR

Foi realizada análise FTIR no espectrômetro FTIR Varian 800, com 32 varreduras, de 4000 à 650 cm^{-1} e resolução 4 cm^{-1} na RPI e também na DGEBA. As análises das resinas líquidas foram realizadas pelo uso da técnica de refletância total atenuada (ATR) com auxílio de uma célula de seleneto de zinco.

3.2.3 Modificação da RPI com adição de DGEBA

Com o intuito de formar uma HPN foi adicionada resina epóxi DGEBA de nome comercial DER 331 sobre a RPI. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de CQ e P&D da empresa São Marco Indústria e Comércio LTDA.

A DGEBA é um produto da reação de epícloridrina e bisfenol A. Na Tabela 7 estão as propriedades da resina de acordo com certificado de qualidade do fabricante.

Tabela 7 - Propriedades da resina epóxi DGEBA

Propriedades	Valores	Unidade
Peso equivalente epóxi	187,9	j/eq
Viscosidade	12201	cP
Cloreto hidrolisável	316	ppm
Quantidade água	297	ppm
Densidade	1,16	g/cm^3
Quantidade epícloridrina	0,3	ppm

Fonte: certificado de qualidade da Dow (2014)

Foram realizados dois processos diferentes para modificação da RPI com DGEBA e em cada um deles foram realizados 4 experimentos com mudança apenas na quantidade de DGEBA adicionada. Em ambos foram adicionados 3,84; 7,71; 11,55 e 15,42 % de DGEBA sobre a massa da RPI calculados estequiometricamente para reagir respectivamente com 25, 50, 75 e 100% das carboxilas livres da RPI.

3.2.3.1 Processo 1

No primeiro processo a DGEBA foi adicionada sobre a RPI já diluída, ou seja, com a adição do monômero de estireno. Em um béquer contendo a RPI previamente pesada foi

adicionado DGEBA na proporção adequada e as resinas foram homogeneizadas à temperatura ambiente com auxílio de um agitador magnético com 60 rpm durante meia hora. O mesmo procedimento foi realizado para os demais experimentos com quantidades diferentes de DGEBA adicionadas. Foi realizada análise de FTIR nas resinas modificadas conforme procedimento descrito no item 3.2.2.6.

3.2.3.2 Processo 2

No segundo processo, a DGEBA foi adicionada sobre a RPI antes dela ser diluída, ou seja, sob a resina retirada do reator antes da adição do monômero de estireno e do octoato de cobalto. Em um balão de 4 bocas foram adicionadas a RPI e a DGEBA nas quantidades descritas no item 3.2.3. As resinas foram homogeneizadas à temperatura ambiente com auxílio de um agitador magnético com 60 rpm e sob fluxo de nitrogênio durante 25 minutos. Logo após, a temperatura foi aumentada para 80 °C e mantido por 1 hora e ao final foi retirado amostra para análise de IA, conforme procedimento descrito no item 3.2.2.1. Após reação, a resina foi diluída com monômero de estireno e também adicionado octoato de cobalto em quantidade iguais a resina sem modificação, e mantido a assimilação por 40 minutos. Ao final foi realizado análise de FTIR conforme procedimento descrito no item 3.2.2.6. O mesmo procedimento foi realizado para os demais experimentos com quantidades diferentes de DGEBA adicionadas.

A RPI pura e as RPI modificadas por meio dos processos 1 e 2 serão identificadas ao longo do trabalho conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Identificação da RPI de referência e das resinas modificadas a partir dos processos 1 e 2

Resinas	Processo 1	Processo 2
RPI pura (resina de referência)	RPI0*	RPI0*
RPI com adição DGEBA para reagir com 25% das carboxilas livres	R1-25	R2-25
RPI com adição DGEBA para reagir com 50% das carboxilas livres	R1-50	R2-50
RPI com adição DGEBA para reagir com 75% das carboxilas livres	R1-75	R2-75
RPI com adição DGEBA para reagir com 100% das carboxilas livres	R1-100	R2-100

*A RPI0 dos processos 1 e 2 são idênticas.

Fonte: autor (2015)

3.2.4 Avaliação da cura das resinas sintetizadas

Para avaliar em qual ciclo de cura se obtêm a máxima conversão das ligações C=C do poliéster e estireno na RPI, foi realizado um estudo preliminar na RPI0 (resina de referência) no Laboratório de CQ e P&D da Empresa São Marco Indústria e Comércio LTDA. Em 200 g da RPI0 foi adicionado 2 g de catalisador PMEK e após agitação por 1 minuto, a solução foi despejada em um molde contendo 5 cavidades para formação dos corpos de prova. Após cura de todos os corpos de prova por 16 horas à temperatura ambiente, 4 deles foram mantidos em uma estufa com circulação de ar da marca Deleo em diferentes tempos à 80 °C, conforme descrito na Tabela 9.

Tabela 9 - Ciclo de cura da RPI0

Tempo / Temperatura	Sigla
16 h à temperatura ambiente	RPI0-TA
1 h à 80 °C	RPI0-1
3 h à 80 °C	RPI0-3
5 h à 80 °C	RPI0-5
8 h à 80 °C	RPI0-8

Fonte: autor (2015)

A conversão das ligações C=C do poliéster e do estireno da RPI0 foram determinadas por meio da técnica de FTIR conforme procedimento descrito no item 3.2.5.1.

3.2.5 Análises das resinas curadas

3.2.5.1 Análise FTIR

Foram realizadas análises FTIR nas resinas curadas RPI0-TA, RPI0-1, RPI0-3, RPI0-5 e RPI0-8 pelo método de pastilha de KBr (brometo de potássio), com adição de 1% de amostra. Para o estudo de cura da resina, a banda de C=O em 1730 cm⁻¹ foi escolhida como padrão interno para comparar a mudança na espessura das bandas relacionadas ao consumo das ligações C=C de poliéster (X_{PE}) em 982 cm⁻¹ e do estireno (X_{EST}) em 912 cm⁻¹, conforme equações 14 e 15.

$$X_{PE} = 1 - \frac{A_t(982)}{A_0(982)} \quad (14)$$

$$X_{EST} = 1 - \frac{A_t(912)}{A_0(912)} \quad (15)$$

Onde A_0 e A_t são as absorvâncias normalizadas, respectivamente, antes da reação iniciar e depois de um tempo t .

Após a cura das demais resinas com o ciclo que houve a maior conversão das ligações C=C na RPI0, as resinas curadas R1-25, R1-50, R1-75, R1-100, R2-25, R2-50 e R2-100 foram analisadas por FTIR pelo método de pastilha de KBr.

3.2.5.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A temperatura de transição vítrea foi avaliada por DMA no Laboratório de Materiais Compósitos da UNIFEI, utilizando-se o equipamento de DMA da marca SII Exstar, modelo 6000 e norma ASTM D7028-07. O modo usado foi do tipo *Dual Cantilever* (modo de flexão), com frequência de 1Hz, aquecimento da temperatura ambiente à 135 °C e taxa de 5 °C/min. O tamanho dos corpos de prova foi de $(56 \pm 4 \times 12 \pm 1 \times 2,0 \pm 0,5)$ mm (comprimento x largura x espessura). Os ensaios foram realizados em duplicata.

As propriedades viscoelásticas dos materiais curados foram estimadas pela mudança no módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') bem como as mudanças de $\tan\delta$ na frequência constante dependente da temperatura. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi identificada como o máximo do pico $\tan\delta$.

3.2.6 Moldagem pelo processo de infusão

Por meio do processo de infusão VARTM foram fabricados 6 compósitos com matriz de resina poliéster reforçada com tecido seco de fibra de vidro. Em 3 compósitos foi utilizado a resina RPI0 e nos outros 3 a resina R2-25, ambos com empilhamentos com 10, 12 e 14 camadas de tecido de fibra de vidro em cada.

Para o preparo da pré forma, inicialmente foi realizada a limpeza da superfície do ferramental plano e logo após o selante de borda foi disposto no contorno do molde para garantir

a vedação da bolsa de vácuo. Foi aplicado o desmoldante em toda a superfície delimitada pelo selante de borda e utilizado um secador para a secagem da superfície do ferramental formando uma película fina. Foi colocado o tecido desmoldante sobre o ferramental e, logo após, o tecido de fibra de vidro foi empilhado um sobre o outro. Um outro tecido desmoldante foi posicionado acima do tecido cobrindo todo o molde. Uma mídia de alta permeabilidade com $\frac{3}{4}$ do tamanho do laminado foi colocado sobre o tecido desmoldante para aumentar a condução da resina. Após a colocação dos materiais auxiliares, o tubo espiral foi posicionado na região de entrada da resina e um outro tubo espiral, ligado a uma mangueira de silicone para entrada do vácuo, foi colocado na posição contrária. O ponto de entrada de vácuo foi conectado a um reservatório para captar o excesso de resina após a total impregnação do tecido e o reservatório foi conectado a uma bomba de vácuo. Para a selagem do molde para o processo VARTM, foi usado um filme de vácuo selado com o selante de borda cobrindo todo o molde.

Antes do início da fabricação, a bomba de vácuo foi ligada para eliminação do ar existente na bolsa para a garantia da inexistência de entrada de ar. A Figura 11 mostra a pré-forma pronta para a infusão da resina.

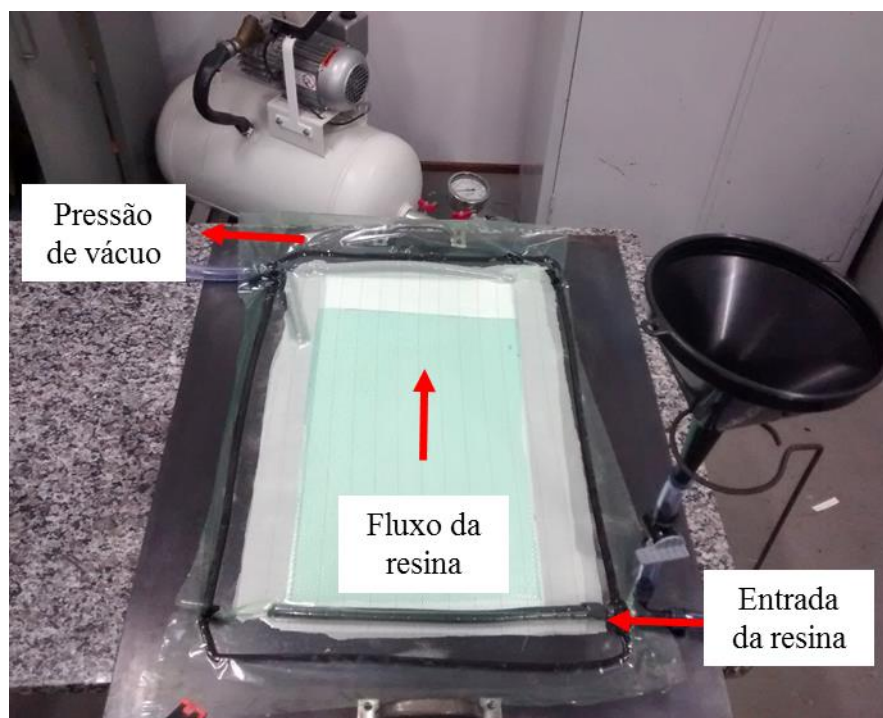


Figura 11 - Pré-forma preparada para a infusão da resina pelo processo VARTM. Fonte: autor (2015)

Para cada processo de infusão foi pesado, em uma balança semi-analítica da marca Shimadzu, modelo BL 620S, 400 g de resina e adicionado 4 g de catalisador P_{MEK}. Após mistura com auxílio de um bastão de vidro por um minuto, a resina foi colocada em um recipiente em vácuo de 25 polHg por 4 minutos para remoção de gases.

Com o sistema pronto para o início do processamento e o molde sob vácuo de 25 polHg, abriu-se a mangueira de alimentação da resina para dar início ao processo. O processo VARTM foi iniciado e a alimentação interrompida após toda fibra ter sido impregnada pela resina (Figura 12). O vácuo foi mantido por 16 horas e a peça curada a temperatura ambiente foi desmoldada.



Figura 12 - Resina infundida no molde pelo processo VARTM. Fonte: autor (2015)

Para a caracterização dos compósitos foram cortados os corpos de prova, conforme tamanhos especificados nas normas para cada ensaio, na máquina CNC Router, modelo SHG1212. Em metade dos corpos de provas obtidos foi realizado pós cura em estufa por 1 hora à 80 °C e os demais curados apenas à temperatura ambiente.

3.2.7 Caracterização dos compósitos resina poliéster/fibra de vidro

3.2.7.1 DMA dos compósitos

Para avaliar a eficiência da pós cura dos compósitos foi comparada a T_g dos compósitos sem pós cura com a dos compósitos com pós cura por DMA. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Compósitos da UNIFEI, utilizando-se o equipamento de DMA da marca SII Exstar, modelo 6000 e norma ASTM D7028-07. O modo usado foi do tipo *Dual Cantilever* (modo de flexão), com frequência de 1Hz, aquecimento da temperatura ambiente à 135 °C e taxa de 5 °C/min. O tamanho dos corpos de prova foi de $(56 \pm 4 \times 12 \pm 1)$ mm (comprimento x largura) e a espessura foi limitada pelo próprio compósito.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi identificada como o máximo da $\tan\delta$.

3.2.7.2 Fração volumétrica de fibras e porcentagem de vazios

Para o conhecimento da fração volumétrica de fibras dos compósitos obtidos com 10, 12 e 14 camadas de tecido de fibra de vidro, sem e com pós cura, foi realizada a queima da matriz em uma mufla no Laboratório de CQ e P&D da São Marco Indústria e Comércio Ltda segundo o procedimento G e método I da norma ASTM D3171(2009), com total de 36 corpos de prova de dimensões (30x30) mm. Para este procedimento, primeiramente foi analisado a densidade de cada corpo de prova de acordo com a norma ASTM D792(2008) na balança analítica da marca Shimadzu, modelo AW220, e logo após foi realizada a queima da matriz por 2 horas à 500 °C em uma mufla. Os corpos de prova foram novamente pesados e o peso percentual de fibra (W_r), volume percentual de fibra (V_r), peso percentual da matriz (W_m), volume percentual da matriz (V_m) e volume de vazios (V_v) foram calculados pelas equações 16, 17, 18, 19 e 20, respectivamente.

$$W_r = (M_f | M_i) * 100 \quad (16)$$

onde M_i é a massa inicial do compósito (g); M_f é a massa do compósito após a combustão (g).

$$V_r = (M_f | M_i) * 100 * (\rho_c | \rho_r) \quad (17)$$

onde ρ_r é a densidade da fibra (g/cm³); ρ_c é a densidade do compósito (g/cm³).

$$W_m = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} * 100 \quad (18)$$

$$V_m = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} * (\rho_c / \rho_m) * 100 \quad (19)$$

onde ρ_m é a densidade da matriz (g/cm³).

$$V_v = 100 - (V_r + V_m) \quad (20)$$

3.2.7.3 Ensaio de Resistência a tração

O ensaio de resistência a tração foi realizado conforme o procedimento descrito na norma ASTM D3039(2008). Foram cortados 24 corpos de prova, a partir das placas RPI0 e R2-25 contendo 10 camadas de tecido de fibra de vidro, nas dimensões (250 x 25) mm (comprimento x largura). Os cortes foram realizados com orientação da fibra 0° e 90° em relação ao sentido do comprimento do rolo de fibra de vidro.

Os ensaios foram realizados em triplicata no Laboratório de Engenharia Mecânica da UNIFEI, na máquina Instron, modelo 8801 com carregamento de 2mm/min. Um vídeo-extensômetro foi instalado na amostra para obtenção da deformação. A faixa de deformação utilizada para o cálculo do módulo de elasticidade foi de 1000 à 3000 $\mu\epsilon$.

A resistência a tração e o módulo de elasticidade são calculados de acordo com as equações 21 e 22.

$$\sigma = \frac{F}{b * h} \quad (21)$$

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} \quad (22)$$

onde σ é a resistência a tração na carga máxima (MPa); F é a força aplicada (N); b e h são largura e espessura (mm), conforme apresentado na Figura 13; E é o módulo de elasticidade (GPa); ϵ é a deformação ($\Delta L/L$) dada em mm/mm.

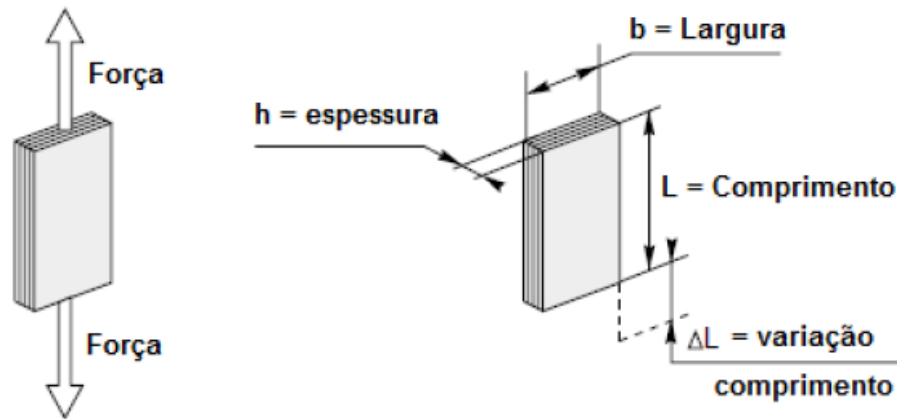


Figura 13- Representação esquemática do ensaio de resistência à tração. Fonte: Ancelotti (2011)

Após o ensaio foi analisado os modos de falha típicos obtidos de acordo a norma ASTM D3039(2008) (Figura 14).

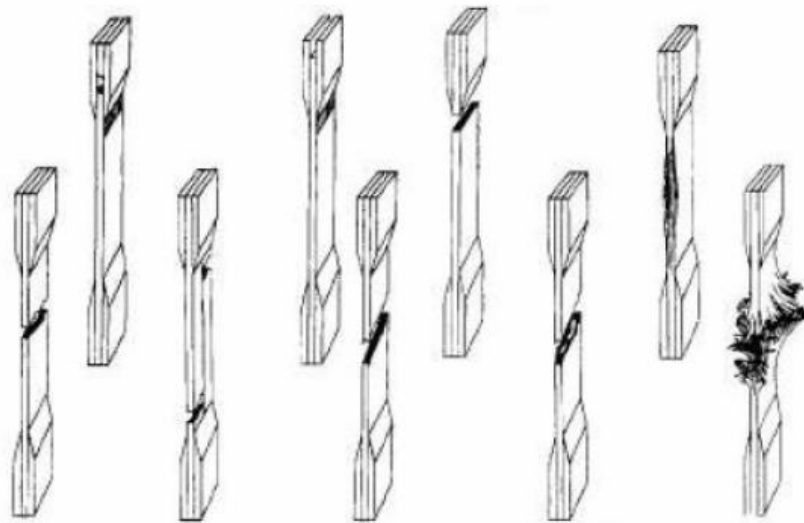


Figura 14 - Tipos de falha do ensaio de tração. Fonte: ASTM D3039(2008)

3.2.7.4 Ensaio de Resistência ao Cisalhamento no Plano

O ensaio de Resistência ao Cisalhamento no Plano foi realizado conforme o procedimento descrito na ASTM D3518M (2007). O procedimento de ensaio para obtenção da resistência ao cisalhamento no plano é muito similar ao ensaio de resistência à tração, sendo a diferença básica a orientação das fibras no compósito. Conforme especificado na norma, a tensão máxima de cisalhamento é obtida quando a deformação em cisalhamento atinge 5% (ou

50.000 $\mu\epsilon$). O módulo de cisalhamento foi determinado para deformações entre 1.500 e 2.500 $\mu\epsilon$, para evitar dispersões nos resultados.

Foram cortados 12 corpos de provas, retirado das placas RPI0 e R2-25 contendo 12 camadas de tecido de fibra de vidro, nas dimensões (250 x 25) mm (comprimento x largura), com cortes com orientação da fibra a +45°.

Os ensaios foram realizados em triplicata no Laboratório de Engenharia Mecânica da UNIFEI, na máquina Instron, modelo 8801 com carregamento de 2 mm/min.

O cisalhamento no plano e módulo de cisalhamento são calculados de acordo com as equações 23 e 24. A equação 25 é utilizada para auxiliar no cálculo do módulo de cisalhamento.

$$\tau = \frac{F}{2 * b * h} \quad (23)$$

$$G = \frac{\Delta\tau}{\Delta\gamma} \quad (24)$$

$$\gamma = \epsilon_{xi} - \epsilon_{yi} \quad (25)$$

onde τ é o cisalhamento no plano máximo (MPa); F é a força aplicada (N); b e h são largura e espessura (mm), conforme apresentado na Figura 15; G é o módulo de cisalhamento (GPa); $\Delta\tau$ é a diferença na resistência ao cisalhamento entre dois pontos (MPa); $\Delta\gamma$ é a diferença na deformação entre dois pontos, normalmente 0,004 (Figura 16); e ϵ_{xi} e ϵ_{yi} são, respectivamente, as deformações longitudinal e transversal no ponto i (mm/mm).

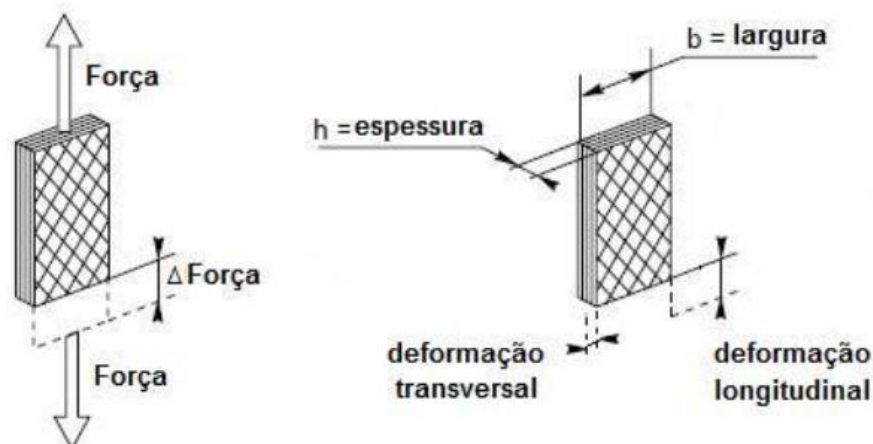


Figura 15- Representação esquemática do ensaio de resistência ao cisalhamento no plano. Fonte: Ancelotti (2011)

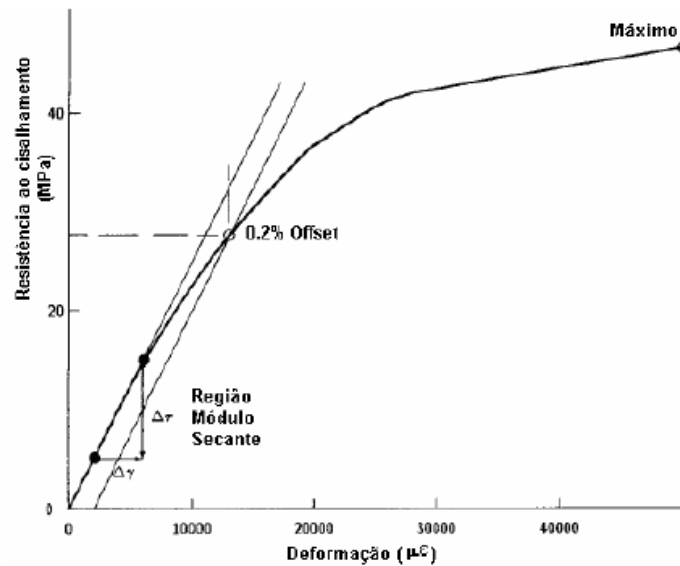


Figura 16 - Tensão em função da deformação do Ensaio de Cisalhamento no Plano. Fonte: ASTM D3518M (2007)

3.2.7.5 Ensaio de Resistência a Compressão

O ensaio de Resistência a Compressão foi realizado conforme o procedimento descrito na norma ASTM D3410 (2008). Foram cortados 40 corpos de prova, retirando das placas RPI0 e R2-25 contendo 14 camadas de tecido de fibra de vidro, nas dimensões 140 x 12,7 mm (comprimento x largura) (Figura 17), com cortes com orientação da fibra 0° e 90°.

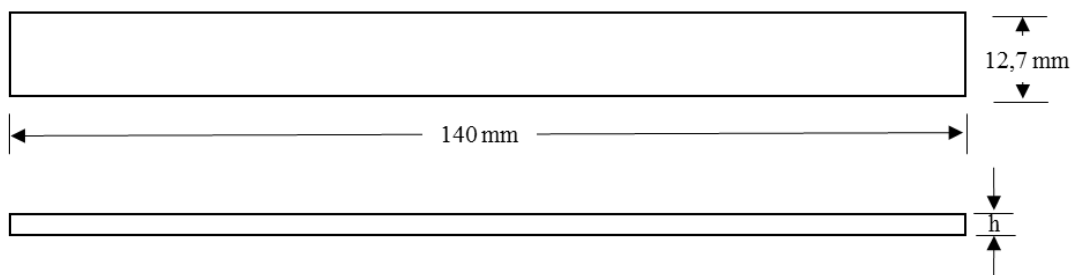


Figura 17 - Dimensões dos corpos de prova para Resistência a Compressão. Fonte: autor (2015).

Os ensaios foram realizados em quintuplicata no Laboratório de Engenharia Mecânica da UNIFEI, na máquina Instron, modelo 8801, utilizando carregamento de 1,5 mm/min até ocorrer a falha. A faixa de deformação utilizada para o cálculo do módulo de elasticidade foi de 1000 à 3000 $\mu\epsilon$.

A resistência a compressão e módulo de elasticidade são calculados de acordo com as equações 26 e 27.

$$\sigma = \frac{F}{b * h} \quad (26)$$

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} \quad (27)$$

onde σ é a resistência a compressão na carga máxima (MPa); F é a força aplicada (N); b e h são largura e espessura (mm); E é o módulo de elasticidade (GPa); ϵ é a deformação ($\Delta L/L$) dada em mm/mm.

Após o ensaio foram analisados os modos de falha obtidos para validar os resultados de acordo a norma ASTM D3410 (Figura 18).

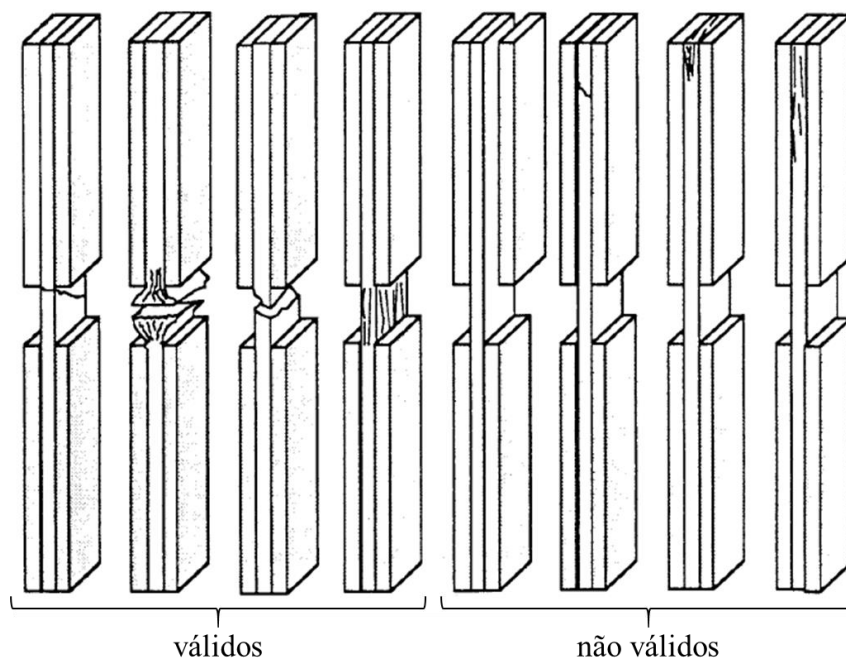


Figura 18- Modos de falha de ensaio de compressão. Fonte: ASTM D3410 (2008)

3.2.7.6 Ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar

O ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar foi realizado conforme o procedimento descrito na norma ASTM D2344 (2006). Foram cortados 40 corpos de prova, retirando das placas RPI0 e R2-25 contendo 10 camadas de tecido de fibra de vidro, nas

dimensões (24 x 8) mm (comprimento x largura) (Figura 19), com cortes com orientação da fibra 0° e 90°.

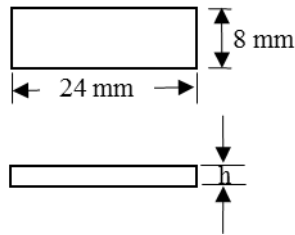


Figura 19- Dimensões dos corpos de prova para Cisalhamento Interlaminar. Fonte: autor (2015).

Os ensaios foram realizados em quintuplicata no Laboratório de Engenharia Mecânica da UNIFEI, na máquina Instron, modelo 8801, com célula de 100 kN. A velocidade utilizada foi de 1 mm/min.

A resistência ao cisalhamento interlaminar é calculada de acordo com a equação 28.

$$\tau = 0,75 * \frac{F}{b * h} \quad (28)$$

Onde τ é resistência ao cisalhamento interlaminar (MPa); F é a carga máxima observada durante o teste (N); b e h são largura e espessura (mm).

Após o ensaio foram analisados os modos de falha obtidos para validar os resultados de acordo a norma ASTM D2344 (Figura 20).

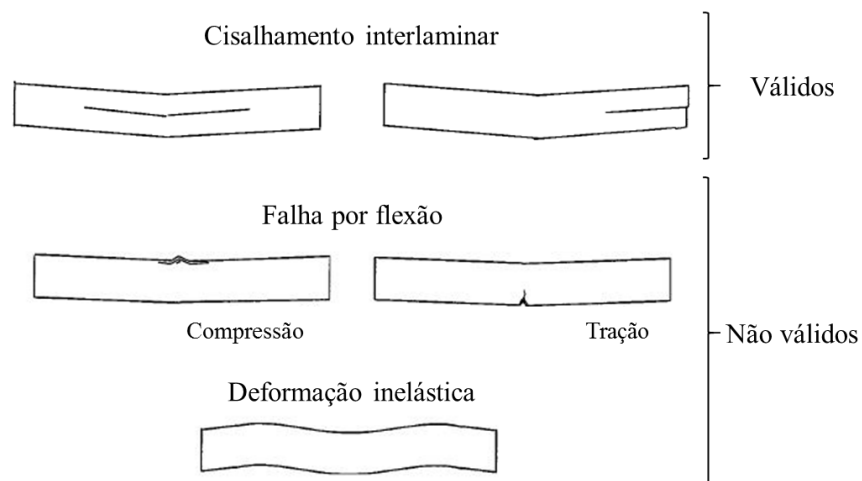


Figura 20 - Modos de falhas típicos do ensaio de Cisalhamento Interlaminar. Fonte: ASTM D2344 (2006).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese da RPI e Análises Iniciais

Uma RPI ortoftálica foi sintetizada. No início da fabricação foi adicionado um excesso de glicol devido a sua volatilidade e também devido ao sentido da reação. Em 100 °C os anidridos reagiram com o glicol em uma reação exotérmica atingindo a temperatura de 156 °C, sendo este o passo inicial da polireação. No final da reação exotérmica foi adicionado o catalisador, elevado a temperatura para 190 °C e o glicol começou a destilar. Nessa etapa ocorreu a reação de transesterificação com a liberação de água que foi removida do sistema para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos. As moléculas começaram a reagir construindo as cadeias poliméricas e aumentando a massa molecular. O progresso da reação foi acompanhado pela análise de índice de acidez que atingiu o valor descrito na Tabela 10, junto com as demais análises realizadas após a diluição da resina com monômero de estireno. A resina final apresentou uma coloração rosa, conforme Figura 21, devido a adição do acelerador octoato de cobalto.

Tabela 10- Resultados das análises iniciais da RPI0

Análises	Resultados
Índice de Acidez (mgKOH/g)	45,21
Viscosidade Brookfield (cP)	12,00
Viscosidade Copo Ford (s)	12,00
Teor de sólidos (%)	46,32
Densidade (g/cm ³)	1,045 g/cm ³
Tempo Gel (min)	15''20
Pico Exotérmico (°C)	121

Fonte: autor (2015)

Os resultados obtidos mostram que o lote do material produzido apresenta as características físicas e químicas coerentes com as especificações desejadas (Tabela 6).



Figura 21 - Aspecto da RPI0 sintetizada. Fonte: autor (2015)

Na reação para a formação de uma RPI, o IA indica a quantidade de ácidos carboxílicos que não foram reagidos. O IA igual a 45,21 mgKOH/g expressa que são necessários 45,21 mg de KOH para neutralizar 1 grama de material.

No produto final foi realizado análise de tempo gel e pico exotérmico. O tempo gel de aproximadamente 15 minutos indica o tempo, logo após a adição de um catalizador, que a resina líquida e de baixa massa molecular levou para se transformar no estado sólido como resultado da formação de uma rede polimérica pela reação química dos grupos reativos. O ponto em que ocorre a gelificação da resina é bastante nítido, pois é caracterizado pelo surgimento de uma macromolécula no sistema reativo com uma massa molecular infinitamente grande. Do ponto de vista macroscópico ela está associada a um aumento súbito e significativo da viscosidade do meio e à perda da capacidade da resina fluir. O processo de cura da resina é uma reação exotérmica onde a liberação de calor atingiu a temperatura máxima de 121 °C.

Para que o processo de infusão da resina obtida seja satisfatório, o tempo desde que a resina seja catalisada até o término da infusão não pode ultrapassar 15 minutos. Um outro ponto positivo da resina sintetizada é a baixa viscosidade que facilita o escoamento e impregnação dos moldes de fibra de vidro durante a infusão.

Na RPI0 líquida também foi realizada análise de FTIR e a Figura 22 apresenta o espectro obtido com a identificação das principais bandas características. O espectro apresenta as bandas características dos grupos funcionais presentes em uma resina poliéster insaturada, comprovando que a síntese da RPI0 foi satisfatória.

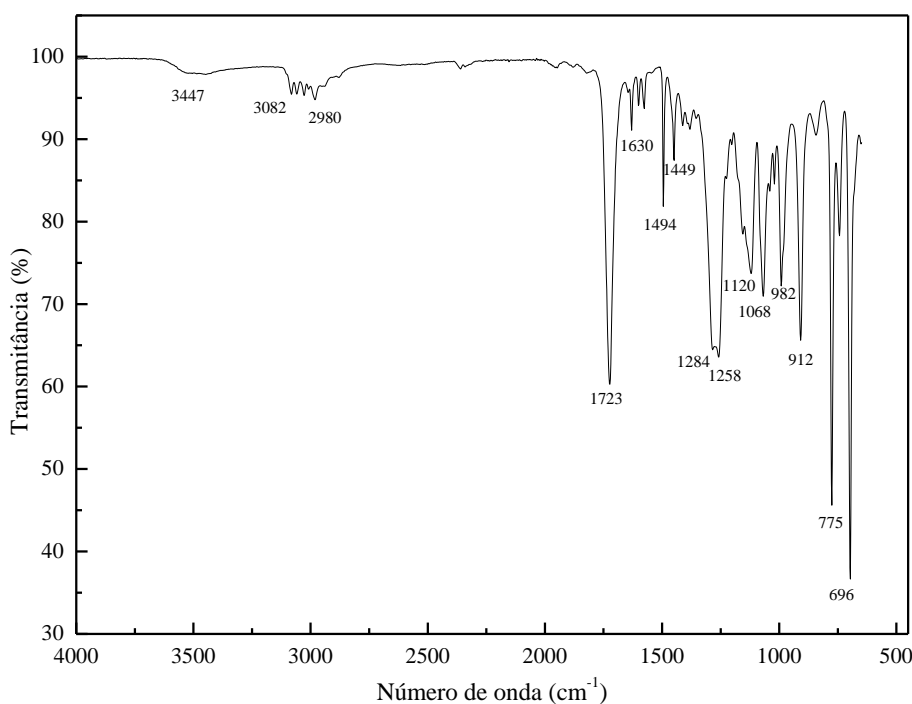


Figura 22- Espectro FTIR da RPI0 líquida. Fonte: autor (2015)

Na Tabela 11 estão apresentadas as posições correspondentes das bandas de absorção da RPI0 líquida, conforme descrito na literatura (CHOZHAN et al., 2007; BASKARAN; SAROJADEVI; VIJAYAKUMAR, 2011).

Tabela 11 - Atribuição das bandas FTIR da resina RPI0.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
696	Ligação fora do plano do anel benzênico do estireno
775	Benzeno orto-substituído
912	Vibrações C=C do estireno
982	Vibrações C=C do poliéster
1068	Anel aromático do anidrido ftálico e do estireno
1258	Vibrações C-O do anidrido ftálico
1284	Vibrações C-O do anidrido ftálico
1494	Anel aromático orto di-substituído
1723	Estiramento Vibracional C=O
3082-2980	Estiramento C-H aromático, estiramento =CH ₂ e =CHR assimétrico
3447	Estiramento O-H

Fonte: Chozhan et al. (2007); Baskaran, Sarojadevi e Vijayakumar (2001).

Também foi realizado análise de FTIR na DGEBA que foi adicionada sobre a RPI0 conforme resultados apresentados nos itens 4.2.1 e 4.2.2. A Figura 23 apresenta o espectro de FTIR da DGEBA com a identificação das principais bandas. Na Tabela 12 estão apresentadas as posições correspondentes das bandas de absorção da resina, conforme descrito na literatura

(CHERDOUD-CHIHANI; MOUZALI; ABADIE, 2003), comprovando que a resina utilizada é realmente a DGEBA.

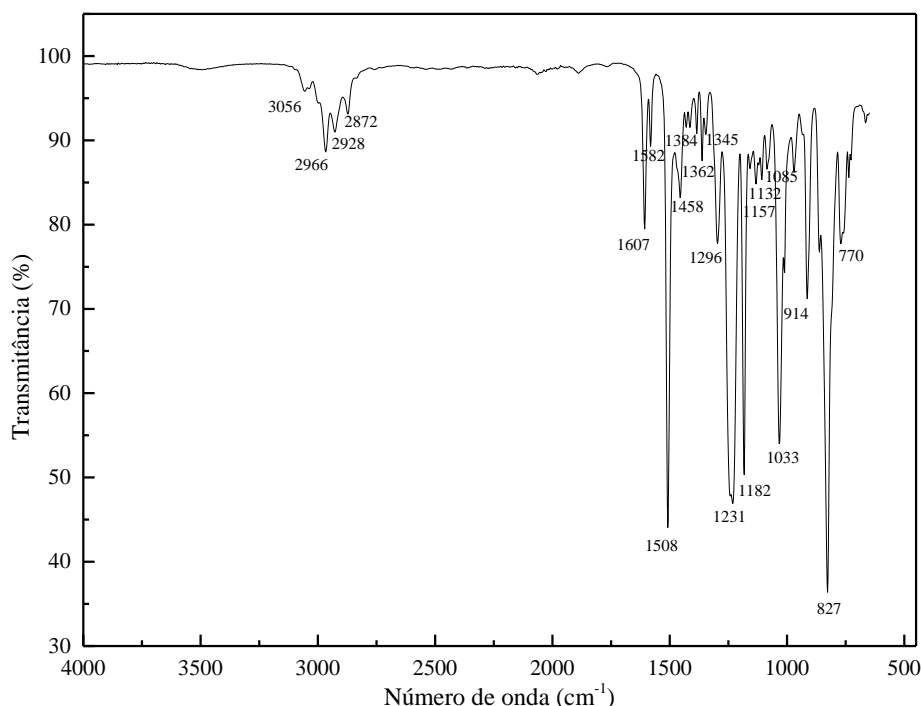


Figura 23 - Espectro FTIR da DGEBA. Fonte: autor (2015)

Tabela 12 - Atribuição das bandas FTIR da DGEBA.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição*
770	γ CH ₂ r + γ C-H do benzeno di-substituído; benzeno 1,4 substituído
827	γ C-H do benzeno 1,4 substituído + γ CH ₂ do grupo epóxi
914	Vibração característica do anel epóxi correspondente a ν_{as} do grupo oxirano
1033	δ C-H do benzeno 1,4 substituído + ν_s C-O-C no caso de um éter aromático
1085	δ C-H benzênico
1132	ν C-O do anel epóxi
1157, 1182	δ C-H benzênico
1231	ν_s do grupo oxirano do anel epóxi + ν_{as} C-O-C no caso de um éter aromático
1296	γ CH ₂ t + γ CH ₂ w (torção e sacudida)
1345	δ CH ₂ t (torção do grupo epóxi)
1362, 1384	γ_s CH ₃
1458	δ CH ₂
1508, 1582, 1607	ν C=C do benzeno 1,4 substituído
2872, 2928, 2966	ν C=H do grupo epóxi
3056	ν C-H aromático

* γ , deformação angular fora do plano; δ , deformação angular no plano; ν , estiramento vibracional simétrico (s) ou assimétrico (as); r, balanço.

Fonte: Cherdoud-Chihani, Mouzali e Abadie (2003)

4.2 Modificação da RPI0 com adição de DGEBA

4.2.1 Processo 1

A DGEBA apresenta uma alta viscosidade, 12201 cP, quando comparada a RPI0 sintetizada com apenas 12 cP. Do mesmo modo, durante a adição da DGEBA sobre a RPI0 houve uma excelente compatibilidade entre as duas e boa homogeneização em todas as proporções adicionadas. Foi comparado o espectro da RPI0 líquida com as demais resinas líquidas modificadas, R1-25, R1-50, R-75 e R-100, conforme apresentado na Figura 24.

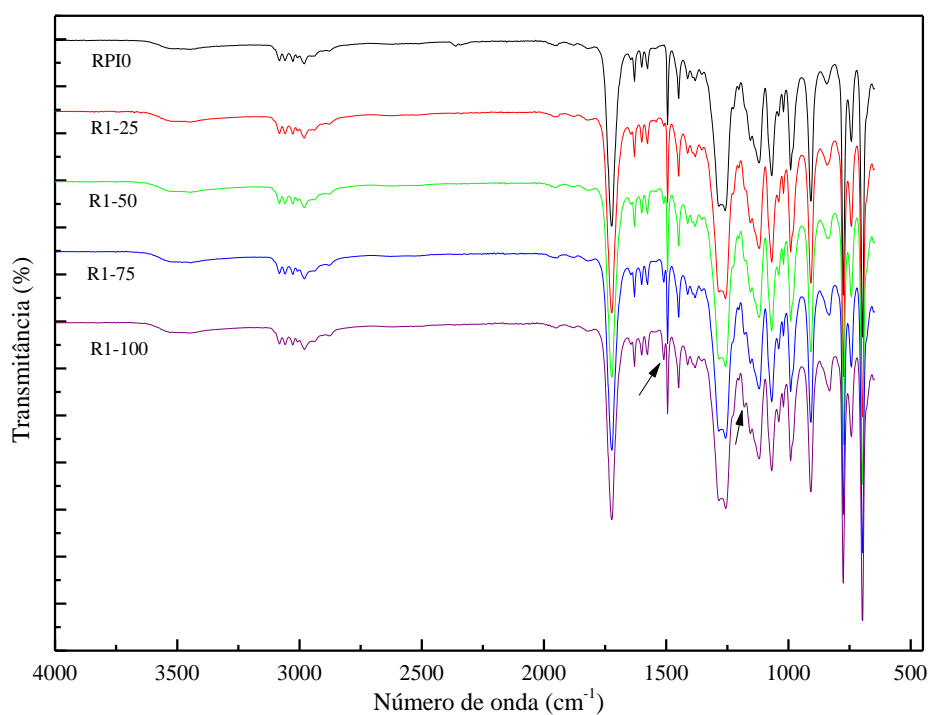


Figura 24 - Comparação do espectro da RPI0 com as R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100 após processo 1. Fonte: autor (2015)

A introdução da DGEBA sobre a RPI0 não provocou alterações significativas no espectro FTIR. Houve apenas o surgimento das bandas em 1509 cm^{-1} e 1157 cm^{-1} nas resinas modificadas correspondente, respectivamente, a ligação C=C do benzeno 1,4 substituído e da deformação angular no plano da ligação C-H do benzeno da resina epóxi e há aumento na intensidade dessas bandas com o aumento de resina epóxi adicionada.

4.2.2 Processo 2

No processo 2 a evolução da reação foi acompanhada pela análise de IA e ao final foi realizada análise FTIR.

Durante a adição de DGEBA sob a RPI0, antes da diluição com monômero de estireno, também foi possível observar uma boa compatibilidade e homogeneização entre as resinas. Após a reação entre as resinas por 25 minutos à temperatura ambiente e mais 1 hora à 80 °C foi retirado amostras para análise de IA conforme resultados apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Resultados do IA para a RPI0 e para as R2-25, R2-50, R2-75 e R2-100 após processo 2

Resinas	IA (mgKOH/g)
RPI0	45,21
R2-25	9,14
R2-50	27,19
R2-75	3,18
R2-100	11,25

Fonte: autor (2015)

Na RPI0 a quantidade de carboxilas livres, indicada pelo valor do IA, é maior que nas demais resinas, ou seja, o grau de ramificação da resina é menor. Com a reação entre a RPI0 e a DGEBA, houve uma redução nos valores de IA em todas as proporções adicionadas. Essa redução no IA pode estar relacionada tanto com o consumo das carboxilas pela própria RPI0 quanto pelo consumo das carboxilas devido a reação com o grupo oxirano da DGEBA. Em todas as resinas modificadas houve um aumento no grau de reticulação da cadeia polimérica, entretanto, na R2-75 o IA abaixou para 3,18 mgKOH/g e a resina gelificou. Não foi observado uma relação entre a quantidade de DGEBA adicionada e o valor de IA obtido; essa variação indica que o processo de reação entre as resinas é bastante complexo.

Após reação entre as duas resinas elas foram diluídas com monômero de estireno e realizado FTIR para avaliar a modificação introduzida na RPI0. Na Figura 25 está a comparação entre o espectro da RPI0 e os espectros da R2-25, R2-50 e R2-100.

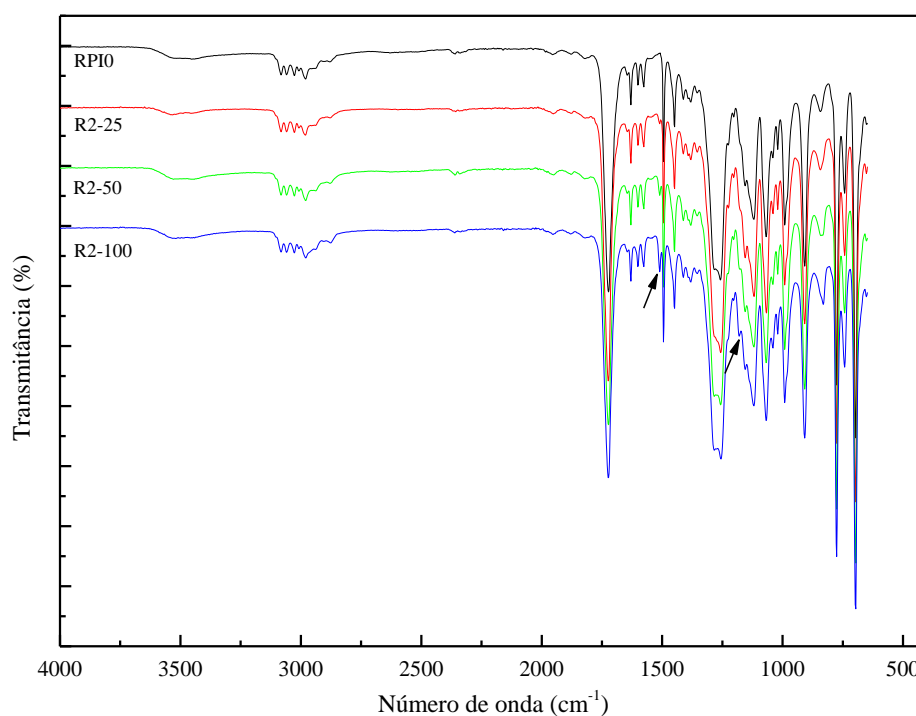


Figura 25 - Comparação do espectro da RPI0 com as R2-25, R2-50 e R2-100 após processo 2. Fonte: autor (2015)

Conforme ocorreu com as resinas modificadas via processo 1, as resinas R2-25, R2-50 e R2-100 sofreram as mesmas modificações que as resinas R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100 em relação a RPI0. Houve apenas o surgimento das bandas em 1509 cm^{-1} e 1157 cm^{-1} nas resinas modificadas correspondente, respectivamente, a ligação C=C do benzeno 1,4 substituído e da deformação angular no plano da ligação C-H do benzeno da resina epóxi e há aumento na intensidade dessas bandas com o aumento de resina epóxi adicionada.

Chozhan et al. (2007), ao adicionar resina poliéster sobre a DGEBA encontrou no espectro da mistura líquida o surgimento de uma banda em $915,9\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao anel epóxi da resina epóxi atribuído ao estiramento da ligação C-O. Neste trabalho, não foi encontrado a banda referente ao anel epóxi devido a baixa quantidade de resina epóxi adicionada. Enquanto Chozhan et al. (2007) fez uma mistura 100:15 de DGEBA/Poliéster, neste trabalho foi adicionado no máximo 15,42% de DGEBA sobre a poliéster.

4.3 Análises das resinas curadas

4.3.1 Análise de FTIR

A Figura 26 apresenta a comparação dos espectros da resina poliéster antes (RPI0) e após os ciclos de cura (RPI0-TA, RPI0-1, RPI0-3, RPI0-5 e RPI0-8).

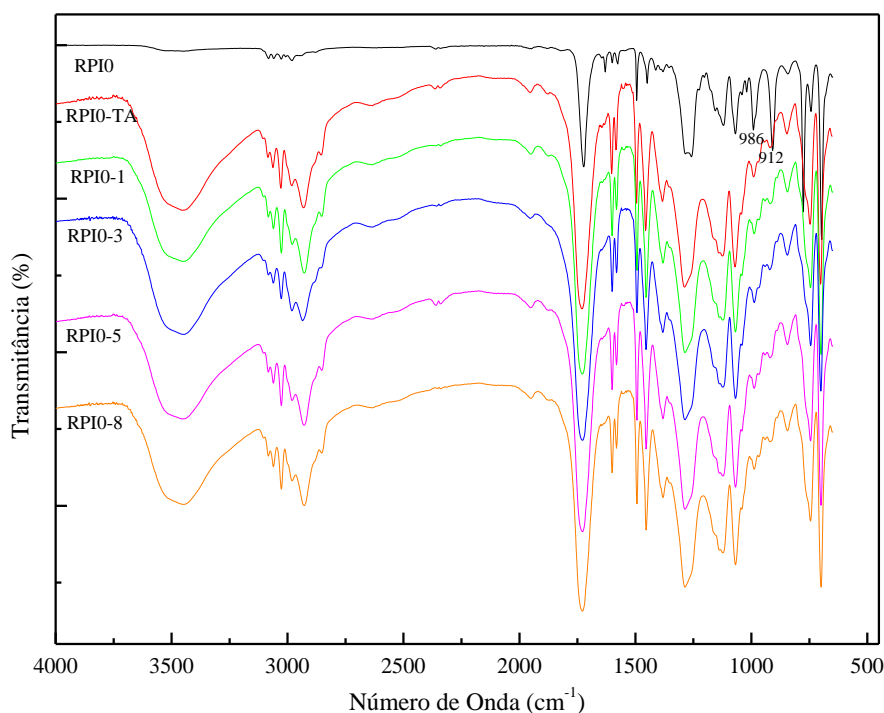


Figura 26- Espectro FTIR da RPI líquida (RPI0); após cura à temperatura ambiente (RPI0-TA) e posterior cura à 80 °C por 1 hora (RPI0-1), 3 horas (RPI0-3), 5 horas (RPI0-5), 8 horas (RPI0-8). Fonte: autor (2015).

Comparando o espectro da resina líquida com os espectros após a cura, há uma redução significativa nas transmitâncias em 986 e 912 cm^{-1} . Essa diminuição está associada à cura da resina, no qual as insaturações das ligações C=C do poliéster e do estireno são rompidas resultando em um polímero termofixo com liberação de calor e formação de um retículo tridimensional.

A Figura 27 apresenta a conversão das ligações C=C do poliéster (X_{PE}) e do estireno (X_{EST}), referente as absorvâncias em 982 e 912 cm^{-1} , respectivamente.

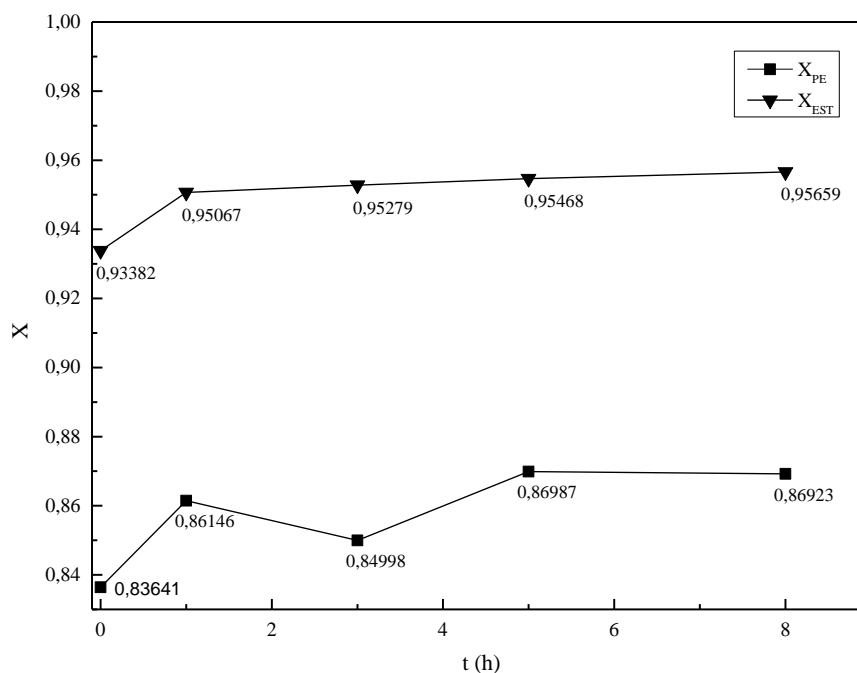


Figura 27- Conversão da ligação C=C no poliéster (X_{PE}) e estireno (X_{EST}) devido a diferentes ciclos de cura da RPI. Fonte: autor (2015)

A conversão das ligações aumenta quando aumenta o tempo em uma dada temperatura devido à alta mobilidade das ligações C=C. A conversão total não é alcançada em nenhuma temperatura empregada neste estudo devido ao fato que algumas ligações C=C podem permanecer alocadas na estrutura microgel sem reagir. Durante o curso da reação a conversão do estireno é sempre maior que do poliéster e a diferença entre eles diminui com o processo da reação. Devido à formação de redes altamente reticuladas, as unidades C=C de moléculas grandes de poliéster são relativamente imóveis em comparação com as unidades C=C de pequenas moléculas de estireno. Desse modo, a conversão das ligações poliéster C=C é consideravelmente dificultada, enquanto a conversão de estireno continua. O maior grau de conversão da banda estireno foi obtido após cura da resina por 16 horas à temperatura ambiente e pós cura por 8h à 80 °C. Entretanto, todos os ciclos de pós cura foram eficientes, pois de acordo com a literatura (RAMIS; SALLA, 1999) uma resina poliéster sempre permanece com valores de insaturação próximos a 10%, sendo $X_{PE} = 80-85\%$ e $X_{EST} = 95-98\%$, que não reagem devido a impedimentos estéricos.

As demais resinas sintetizadas, R1-25, R1-50, R1-75, R1-100, R2-25, R2-50 e R2-100 também foram curadas por 16 horas à temperatura ambiente e pós cura por 8 horas à 80 °C e os espectros obtidos foram comparados com a RPI0-8.

Na Figura 28 está apresentada a comparação entre a RPI0-8 e as resinas modificadas com a DGEBA pelo processo 1 também curadas.

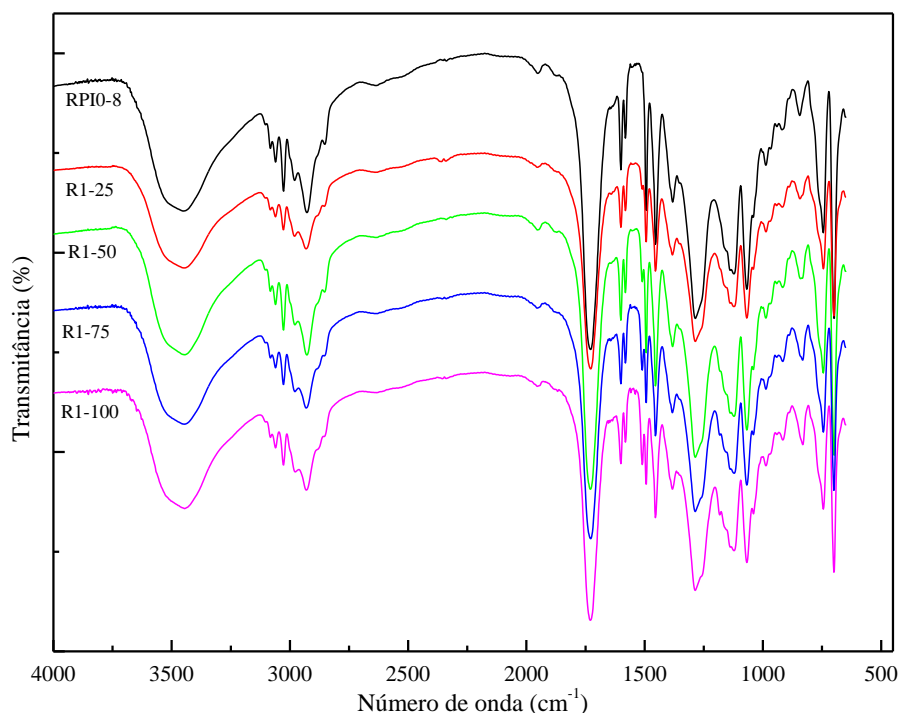


Figura 28- Comparação dos espectros FTIR da resina RPI0-8 com as resinas R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100, ambas curadas por 16 horas à temperatura ambiente e pós cura por 8 horas à 80 °C. Fonte: autor (2015).

Comparando os espectro da RPI0-8 com as demais resinas modificadas, não é notado grandes diferenças entre os espectros. Conforme ocorreu com o espectro das resinas líquidas, nas resinas modificadas há o surgimento das bandas em 1509 cm^{-1} e 1157 cm^{-1} correspondentes, respectivamente, a ligação C=C do benzeno 1,4 substituído e da deformação angular no plano da ligação C-H do benzeno da resina epóxi. Há ainda aumento na intensidade dessas bandas com o aumento de resina epóxi adicionada.

Na comparação da RPI0-8 com as resinas modificadas com a DGEBA pelo processo 2 também curadas (Figura 29), foi observado as mesmas modificações nos espectros que ocorreram com as resinas R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100.

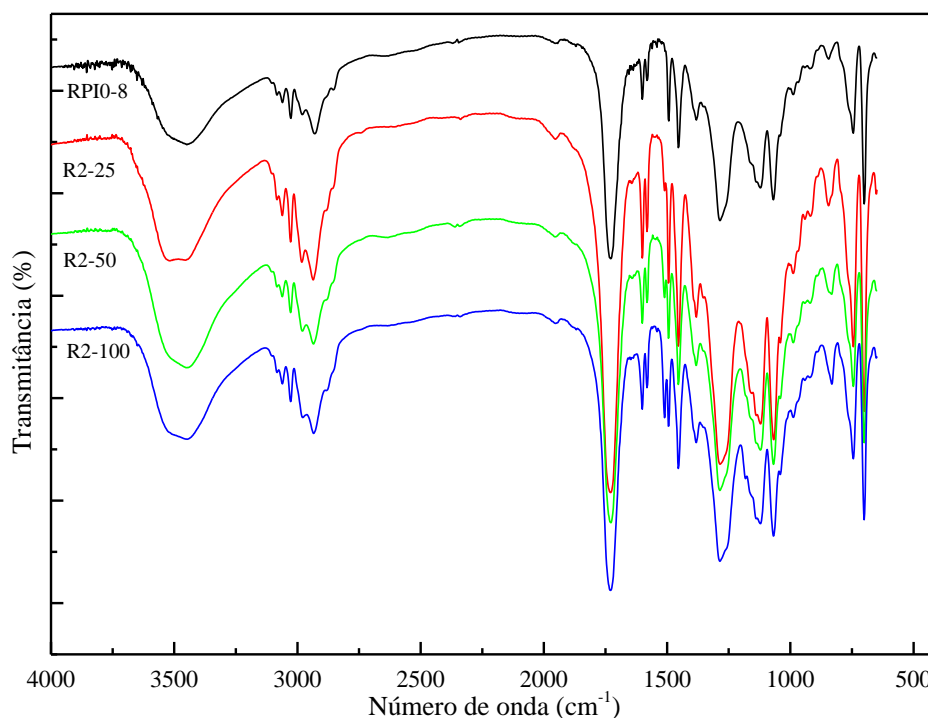


Figura 29 - Comparação dos espectros FTIR da resina RPI0-8 com as resinas R2-25, R2-50 e R2-100, ambas curadas por 16 horas à temperatura ambiente e pós cura por 8 horas à 80 °C. Fonte: autor (2015).

A formação de uma estrutura em rede de uma resina poliéster insaturada e uma resina epóxi envolve reação entre o anel oxirano da resina epóxi e o grupo carboxila da resina poliéster insaturada (DINAKARAN; ALAGAR, 2002). No trabalho desenvolvido por Cherian e Thachil (2006), na formação de um HPN entre uma RPI e uma resina epóxi novalac, no espectro FTIR há presença de uma banda adicional em 1243 cm^{-1} correspondente a ligação éter formada durante a abertura do anel oxirano da resina epóxi. Se espera também uma redução na banda da hidroxila devido a possibilidade de reação entre os grupos finais hidroxílicos da RPI e o anel oxirano da resina epóxi.

Para Chozhan et al. (2007) a banda em $915,9\text{ cm}^{-1}$ que aparece no espectro da mistura líquida entre a DGEBA e uma RPI, referente ao estiramento C-O do anel epóxi, diminui a intensidade após a cura. Porém, neste trabalho não foi observado a presença da banda referente ao anel epóxi em $915,9\text{ cm}^{-1}$ antes das resinas serem curadas, e após a cura também não foi observado o surgimento da banda em 1243 cm^{-1} correspondente a ligação éter e a redução da banda hidroxila em 3420 cm^{-1} . A ausência dessas modificações é devido a pequena quantidade de DGEBA adicionada, que não ultrapassou 15,42% sob a massa da resina.

4.3.2 Análise Dinâmico - Mecânica (DMA)

Os módulos de armazenamento (E') em função da temperatura das RPI0, R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100 estão apresentados na Figura 30.

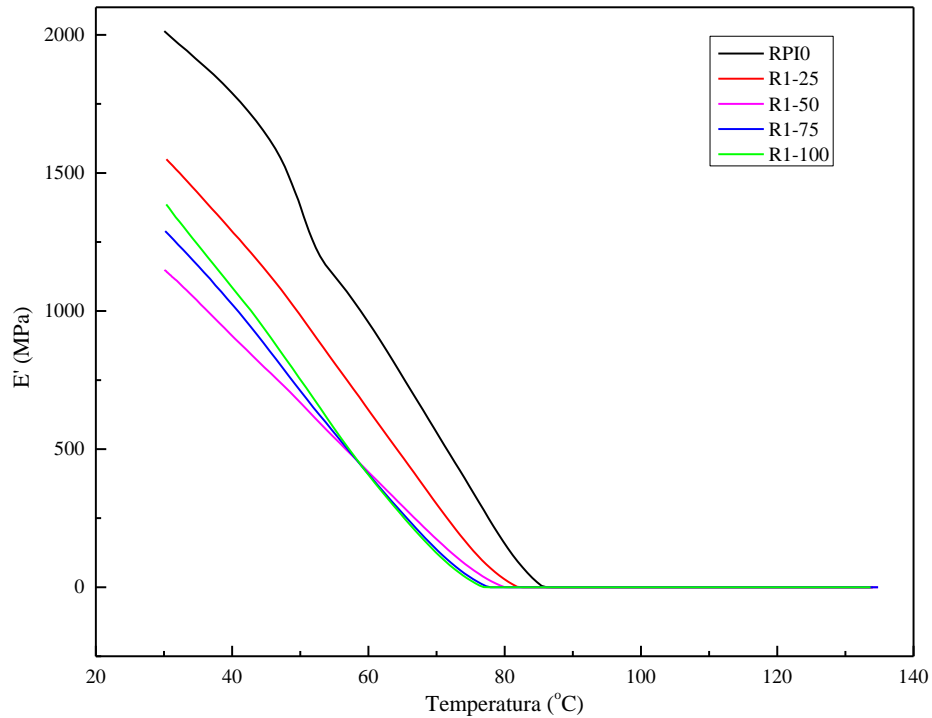


Figura 30 - Curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura da RPI0, R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100. Fonte: autor (2015).

As mudanças no módulo de armazenamento do estado vítreo para o estado borrachoso são claramente observadas para todas as resinas modificadas e também para a resina pura. O E' diminui uniformemente com o aumento da temperatura sobre o intervalo de temperatura investigada. A maior mudança foi observada no intervalo de temperatura entre 30 e 90 °C. Abaixo da T_g o módulo de armazenamento diminuiu com a adição DGEBA sobre a RPI, do qual pode ser resultado do efeito plastificante da resina epóxi (WORZAKOWSKA, 2009), já que o módulo de armazenamento está relacionado com a densidade de reticulação das espécies.

A Figura 31 ilustra o módulo de perda (E'') em função da temperatura das resinas RPI0, R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100. Conforme ocorreu em E' , o módulo de perda também diminuiu com o aumento de resina epóxi adicionada sobre a RPI.

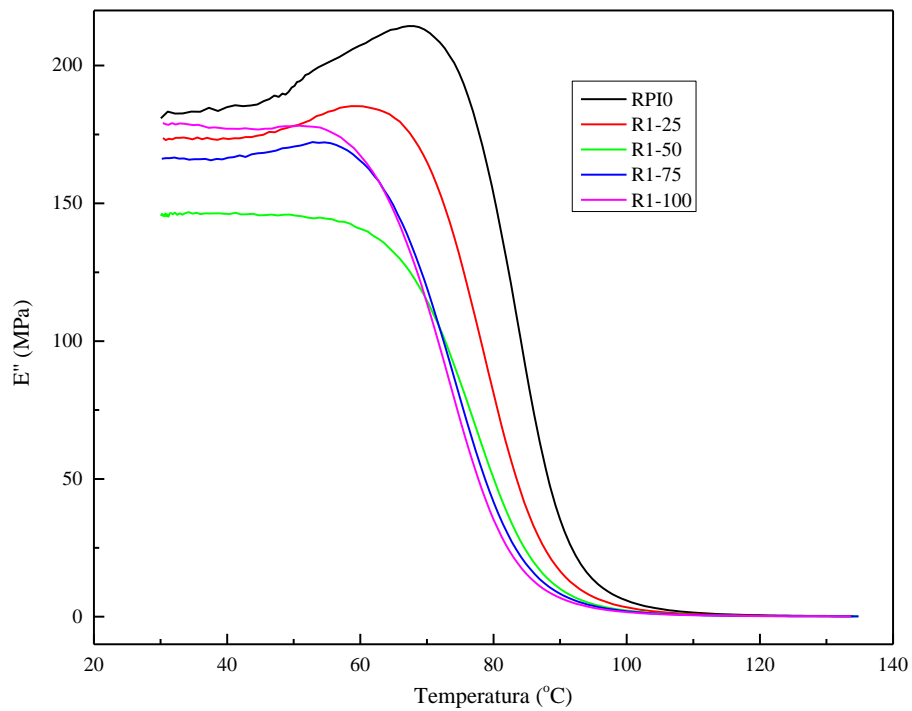


Figura 31- Curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura da RPI0, R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100. Fonte: autor (2015).

As variações da $\tan\delta$ em função da temperatura para as resinas RPI0, R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100 estão apresentadas na Figura 32.

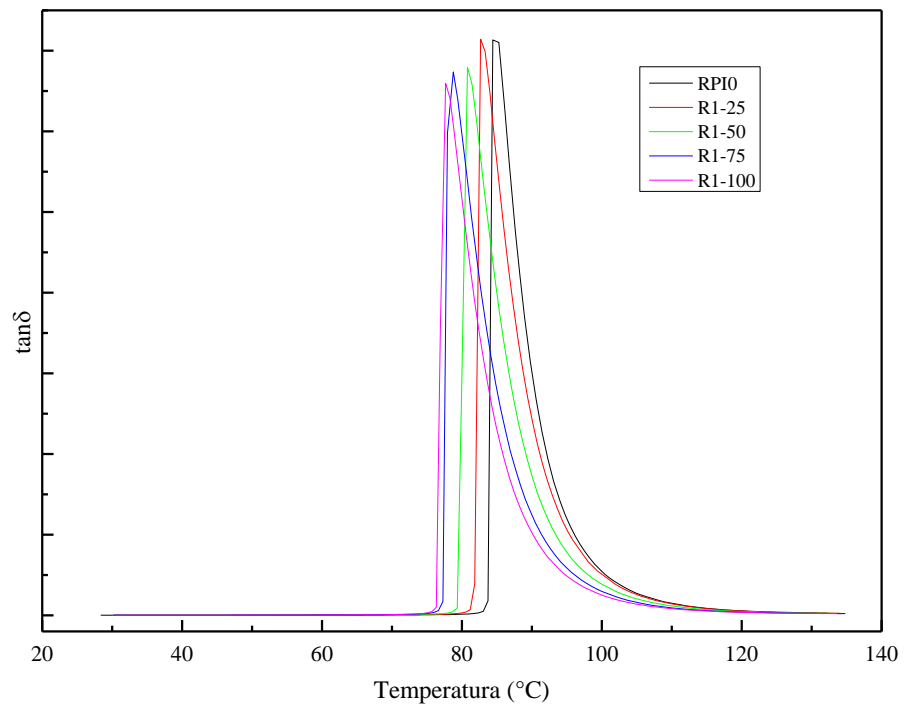


Figura 32- Curvas de $\tan\delta$ para as resinas RPI0, R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100. Fonte: autor (2015).

Apenas um pico de transição de $\tan\delta$ foi observado em ambas as resinas indicando que as misturas são homogêneas na fase amorfa. A T_g foi medida a partir do pico de $\tan\delta$ (razão entre o módulo de perda e módulo de armazenamento) e está apresentada na Tabela 14 com seus respectivos desvio padrão.

Tabela 14 - Valores da T_g média \pm desvio padrão (σ) para as resinas RPI0, R1-25, R1-50, R1-75 e R1-100

Resina	T_g ($^{\circ}\text{C}$) \pm σ
RPI0	84,39 \pm 0,59
R1-25	83,05 \pm 0,49
R1-50	80,80 \pm 0,08
R1-75	78,70 \pm 0,14
R1-100	78,25 \pm 0,78

Fonte: autor (2015)

As temperaturas do máximo de $\tan\delta$ diminuíram com o aumento da quantidade de DGEBA adicionada. Quanto maior a T_g de uma resina termofixa, maior é a resistência do material ao aquecimento, desse modo, pode-se inferir que todas as resina modificadas apresentam menor resistência ao aquecimento. Enquanto a resina de referência apresentou uma T_g de 84,39 $^{\circ}\text{C}$, a resina com maior adição de resina epóxi diminuiu em 7,28% a temperatura. Essa diminuição da T_g está relacionada com a flexibilização das redes poliméricas que é decorrente da falta de ligações cruzadas entre as resinas poliéster e epóxi. O alongamento da cadeia e comportamento de flexibilidade da resina poliéster diminui a densidade de reticulação efetiva e acelera a taxa de reação reduzindo a temperatura de cura. Isto cria excesso de volume livre e diminuição da densidade de reticulação das resinas, contribuindo para o abaixamento da T_g . Desse modo, pode-se inferir que a DGEBA agregou um efeito plastificante no produto final e não houve a formação de uma rede polimérica híbrida que é caracterizada pela mistura reativa entre os compostos por ligações covalentes.

Na Figura 33 está apresentado o gráfico do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura da RPI0 comparado com as resinas modificadas com DGEBA pelo processo 2, R2-25, R2-50 e R2-100.

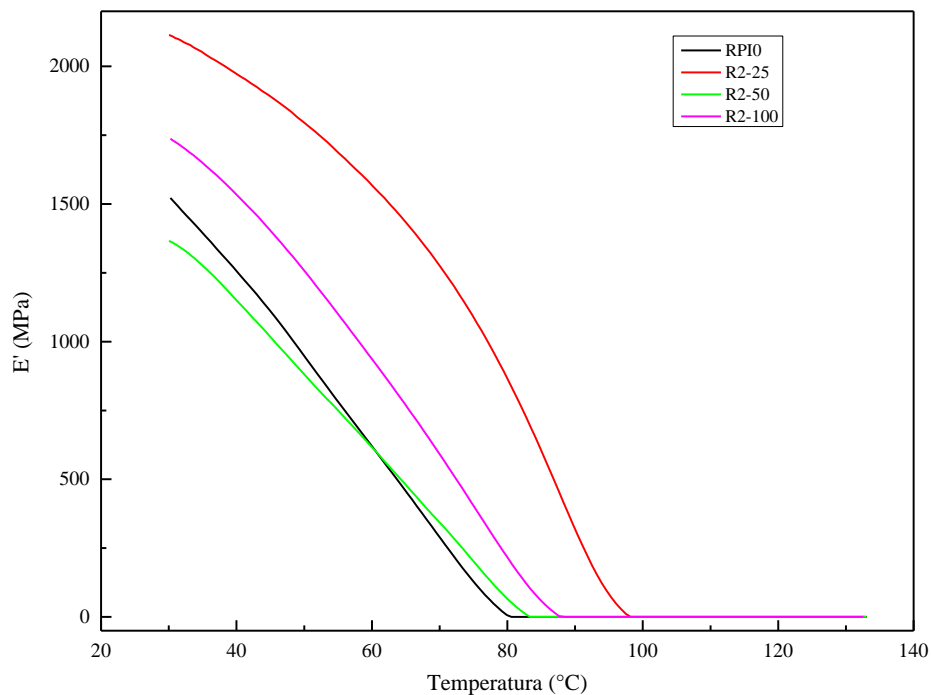


Figura 33- Curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura da RPI0, R2-25, R2-50 e R2-100. Fonte: autor (2015).

As mudanças no módulo de armazenamento do estado vítreo para o estado borrachoso é claramente observado para todas as resinas modificadas e também para a resina pura. O E' diminui com o aumento da temperatura sobre o intervalo de temperatura investigada, sendo essa diminuição menos uniforme para a R2-25. A maior mudança foi observada no intervalo de temperatura entre 30 e 100 °C. Abaixo da T_g o módulo de armazenamento aumentou com a adição de DGEBA sobre a RPI com maior valor para a R2-25. Este aumento é devido a maior rigidez da resina e restrição do movimento da cadeia molecular devido a interação entre a resina epóxi e resina poliéster.

A Figura 34 ilustra o módulo de perda, E'' , em função da temperatura para a análise dinâmico-mecânica das resinas RPI0, R2-25, R2-50 e R2-100. Conforme ocorreu no E' para as resinas modificadas pelo processo 2, ocorreu um aumento no módulo de perda com a adição de DGEBA sobre a RPI.

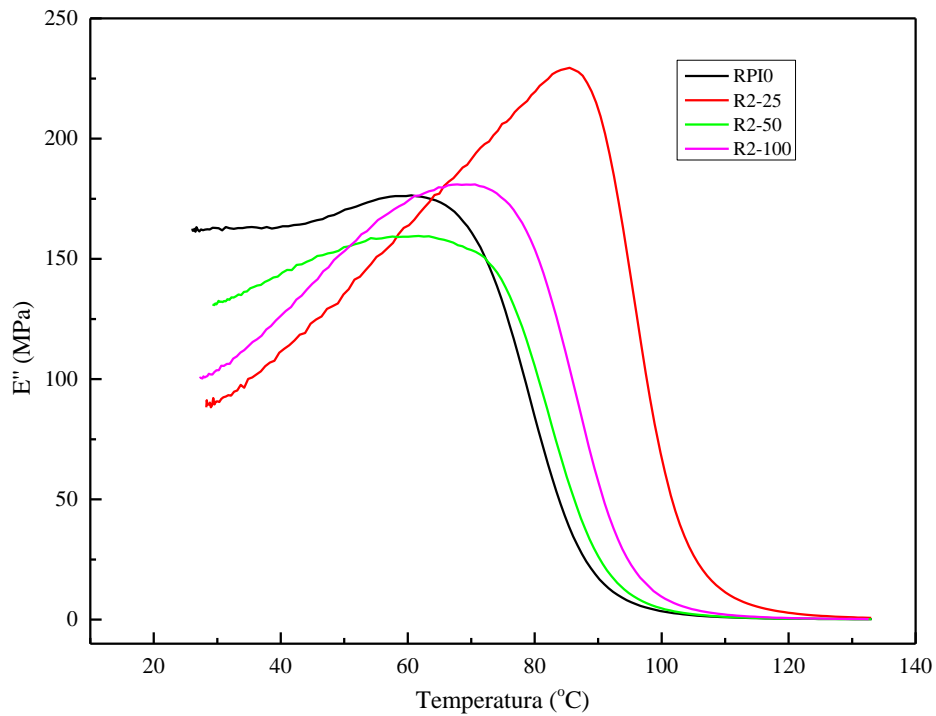


Figura 34 – Curvas de módulo de perda (E'') em função da temperatura da RPI0, R2-25, R2-50 e R2-100. Fonte: autor (2015).

A variação da $\tan\delta$ em função da temperatura para as resinas RPI0, R2-25, R2-50 e R2-100 estão apresentadas na Figura 35 e na Tabela 15 está apresentado a T_g , com seu respectivo desvio padrão, medida no pico máximo de $\tan\delta$.

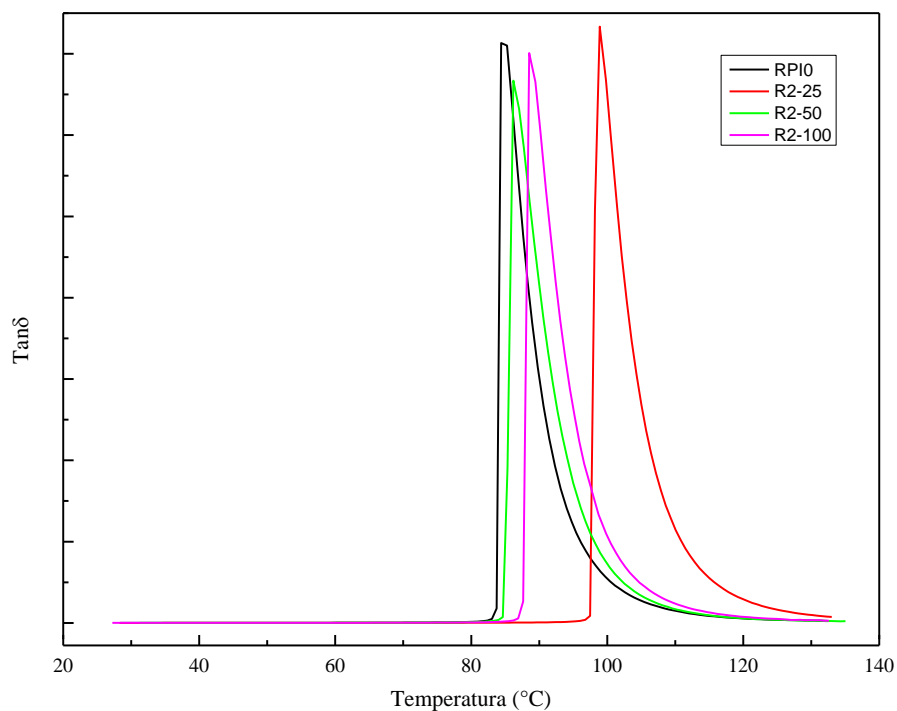


Figura 35- $\tan\delta$ para a análise dinâmico-mecânica das resinas RPI0, R2-25, R2-50 e R2-100. Fonte: autor (2015).

Tabela 15- Valores da T_g média \pm desvio padrão (σ) para as resinas RPI0, R2-25, R2-50 e R2-100

Resinas	T_g ($^{\circ}\text{C}$) \pm σ (tan δ)
RPI0	84,39 \pm 0,59
R2-25	98,45 \pm 0,45
R2-50	86,25 \pm 0,05
R2-100	89,25 \pm 0,75

Fonte: autor (2015)

As temperaturas do pico máximo da tan δ aumentaram com a adição de DGEBA sobre a RPI. A maior T_g foi encontrada para a R2-25, que aumentou a temperatura em 17% em relação a RPI0. O aumento na T_g das resinas modificadas está relacionado com os valores de IA encontrados no item 4.2.1; para a R2-25 foi encontrado o menor valor de IA e consequentemente obteve o maior valor de T_g . O aumento na T_g está relacionado com a maior interação entre as cadeias, por exemplo, através da sobreposição de orbitais π dos anéis benzênicos resultando em maior energia de coesão e menor volume livre. Sendo assim, é necessário maior energia para que as cadeias consigam vencer as barreiras de interação e volume livre para ganhar mobilidade. No estudo realizado através da adição de DGEBA sob a RPI pelo processo 2 foi constatado uma interação entre as resinas devido ao aumento na reticulação da cadeia polimérica e consequentemente aumento na T_g . O melhor resultado foi obtido para a R2-25, porém para todas as resinas modificados pelo processo 2 foi formado uma rede polimérica híbrida que é caracterizada pela mistura reativa entre os compostos por ligações covalentes.

Os resultados encontrados na análise de DMA para a resina modificada pelo processo 2 vão ao encontro com os resultados obtidos no trabalho de Singh et al. (2011), onde foi observado aumento na T_g e no módulo de armazenamento para uma resina poliéster modificada com poliuretano formando uma HPN em relação a resina poliéster pura.

Com os resultados obtidos pelas análises de DMA foi escolhida a resina R2-25 para avaliar as alterações na propriedades mecânicas em relação a resina de referência, RPI0, no processo de infusão.

4.4 Caracterização dos compósitos

4.4.1 DMA dos compósitos

A variação da $\tan\delta$ em função da temperatura para os compósitos RPI0 e R2-25 sem pós cura (SPC) comparado com os mesmos compósitos com pós cura (CPC) estão apresentadas nas Figuras 36 e 37.

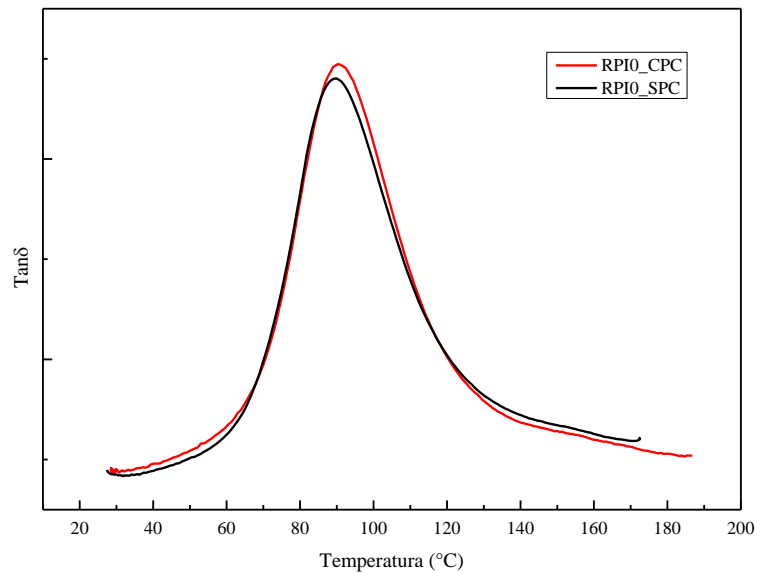


Figura 36 – Curvas de $\tan\delta$ do compósito RPI0 SPC comparado com o mesmo compósito CPC. Fonte: autor (2015).

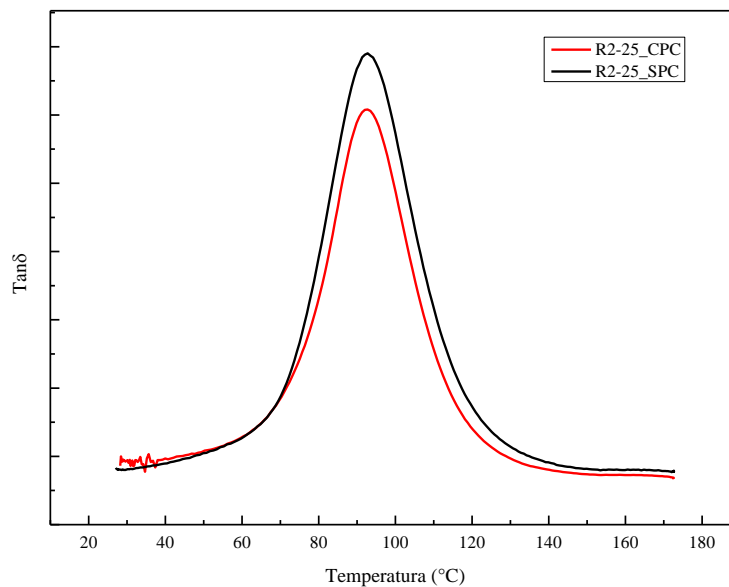


Figura 37- Curvas de $\tan\delta$ do compósito R2-25 SPC comparado com o mesmo compósito CPC. Fonte: autor (2015)

Na Tabela 16 está apresentada a T_g dos compósitos SPC e CPC nos picos máximo de $\tan\delta$.

Tabela 16- Valores da T_g para os compósitos RPI0 e R2-25 SPC e CPC

Amostra	Cura	T_g (°C)
RPI0	SPC	89,8
	CPC	90,3
R2-50	SPC	92,8
	CPC	92,8

Fonte: autor (2015)

A variação na T_g em função da pós cura foi praticamente nula para o compósito RPI0 e não teve nenhuma alteração para o compósito R2-25. Embora o procedimento de pós cura tenha sido eficiente para as resinas, para o compósito o procedimento de pós cura não foi eficaz em relação a um possível aumento na T_g .

4.4.2 Fração volumétrica de fibras e porcentagem de vazios

A Tabela 17 apresenta a fração volumétrica de fibras e volume de vazios (\pm o desvio padrão) dos compósitos RPI0 e R2-25 fabricados com 10, 12 e 14 camadas de tecido de fibra de vidro, sem (SPC) e com pós cura (CPC).

Tabela 17- Valores percentuais de volume de fibras e volume de vazios dos compósitos

Compósito	Cura	Camadas	Volume de fibras (%)	Volume de vazios (%)
RPI0	SPC	10	55,99 (\pm 0,27)	0,29 (\pm 0,09)
		12	55,93 (\pm 0,56)	0,10 (\pm 0,01)
		14	56,23 (\pm 1,21)	0,13 (\pm 0,08)
	CPC	10	56,35 (\pm 0,37)	0,16 (\pm 0,06)
		12	56,76 (\pm 0,47)	0,08 (\pm 0,07)
		14	55,80 (\pm 0,91)	0,03 (\pm 0,02)
R2-25	SPC	10	53,70 (\pm 0,48)	0,14 (\pm 0,01)
		12	56,51 (\pm 0,22)	0,29 (\pm 0,27)
		14	53,21 (\pm 0,66)	0,02 (\pm 0,01)
	CPC	10	54,22 (\pm 0,95)	0,34 (\pm 0,18)
		12	56,69 (\pm 1,73)	0,16 (\pm 0,06)
		14	53,48 (\pm 0,95)	0,07 (\pm 0,01)

Fonte: autor (2015)

Em geral, laminados mais espessos tendem a apresentar volume de fibra menor e aumento no conteúdo de vazios. Entretanto, os resultados para volume de fibras e volume de vazios dos laminados avaliados não apresentaram nenhuma tendência em relação ao número de

camadas. Para os compósitos CPC, exceto a RPI0 com 14 camadas, houve um pequeno aumento no volume de fibras em relação aos compósitos SPC, com um valor máximo de 1,49% para a RPI0 com 12 camadas, o que para compósitos não representa uma variação significativa. Foi observado uma variação no volume de vazios entre os compósitos CPC em relação aos SPC, não sendo possível observar uma tendência nos resultados. Todas as R2-25, exceto o compósito com 12 camadas e SPC, apresentaram uma redução no volume de fibras em relação à RPI0, com um valor máximo de 5,00% de redução para o compósito com 14 camadas e SPC.

Todos os laminados obtiveram volume de fibras maiores que 50,00% atingindo um valor máximo de 56,76% para a RPI0 com 12 camadas e CPC e volume de vazios inferior à 2%. Esses resultados vão ao encontro com os compósitos de qualidade aeronáutica que devem apresentar volume de fibras dentro da faixa de 50-65% e volume de vazios inferior à 2% (Mil HDBK, 17, 2002).

Os valores encontrados para os laminados com 12 camadas também mostraram ser superiores ao encontrado na literatura por Cecen et al. (2008) com um volume de fibras de 48,4% para compósito com 12 camadas de fibra de vidro e matriz de resina poliéster isoftálica. Todos os laminados também apresentaram volume de fibra superiores ao encontrado por Kedari, Farah e Hsiao (2011) para um compósito de fibra de vidro e matriz resina poliéster (712-6117 da Eastman Chemical Company) com 16 camadas com valor máximo de 45,19% e o menor volume de vazios encontrado foi de 0,21%. Pode-se concluir aqui, que a resina desenvolvida apresenta boas características para o processamento de compósitos via VARTM.

4.4.3 Ensaio de Resistência à Tração

Na Tabela 18 estão apresentadas as médias (\pm desvio padrão) dos resultados de resistência à tração e módulo de elasticidade para os compósitos RPI0 e R2-25 cortados com orientação da fibra à 0° e 90°, sem (SPC) e com pós cura (CPC).

Tabela 18 - Média dos resultados de resistência à tração e módulo de elasticidade dos compósitos RPI0 e R2-25 com orientação da fibra à 0° e 90°, SPC e CPC.

Compósito	Orientação da Fibra	Cura	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
RPI0	0	SPC	445,38 ± 3,72	23,93 ± 0,53
		CPC	436,67 ± 15,37	22,73 ± 0,22
	90	SPC	381,29 ± 9,19	23,02 ± 0,06
		CPC	388,53 ± 6,04	21,43 ± 0,56
R2-25	0	SPC	498,99 ± 3,36	25,25 ± 0,43
		CPC	474,29 ± 10,65	23,37 ± 0,76
	90	SPC	512,30 ± 4,32	24,26 ± 0,50
		CPC	489,63 ± 17,57	22,21 ± 0,62

Fonte: autor (2015).

Analisando a interferência da cura dos compósitos nos resultados de resistência à tração é observado que não houve alterações significativas entre os resultados dos compósitos curados somente à temperatura ambiente e dos compósitos com pós cura por 1 hora à 80 °C. A maior diferença foi encontrada para o R2-25 com orientação da fibra à 0° com uma redução de 4,95% na resistência a tração para o compósito CPC em relação ao SPC. No módulo de elasticidade houve redução em todos os compósitos CPC em relação aos SPC, com a maior diferença para o R2-25 com orientação de fibra à 90 ° de 8,45%. O tempo de cura de 1 hora à 80 °C foi escolhido por não haver diferenças significativas entre os resultados do consumo das ligações C=C do poliéster e estireno para tempo de cura maiores conforme demonstrado no item 4.3.1 e com o intuito de obter um possível processo industrial mais eficiente. O efeito da pós cura nos resultados de resistência à tração está de acordo com os resultados encontrados no ensaio de DMA para os compósitos (item 4.4.1). Em ambos os ensaios não foram observados alterações significativas nas propriedades dos compósitos CPC em relação aos SPC.

O RPI0 ensaiado com orientação da fibra à 90° teve uma redução na resistência a tração em relação ao compósito ensaiado com orientação da fibra à 0° de 14,39 e 11,02%, respectivamente para os compósitos SPC e CPC. Esse comportamento já era esperado pois é uma característica do tipo de tecido utilizado no compósito (tecido plano). No trabalho desenvolvido por Cecen et al. (2008) em um compósito com uma matriz de resina poliéster isoftálica foi encontrado um valor de resistência a tração de 313,05 MPa e módulo de 16,47 GPa para os compósitos com orientação da fibra à 0° e 203,76 MPa e 14,46 GPa com orientação da fibra à 90°. A diferença nos resultados de resistência com a mudança na orientação da fibra pode ser resultado do arranjo ortogonal dos tecidos fabricados de trama simples. Uma possível explicação para a diferença entre os valores de resistência à tração é a ausência de controle das

direções desejáveis de urdidura e trama durante a fabricação do laminado pelo processo VARTM e também o desvio no alinhamento das fibras durante o corte.

Todos os resultados obtidos de resistência à tração e módulo de elasticidade para o R2-25 mostraram ser superiores ao RPI0. Na Tabela 19 está a porcentagem de aumento na resistência à tração e módulo de elasticidade do R2-25 em comparação ao RPI0 considerando as orientações da fibra e a cura dos compósitos.

Tabela 19- Porcentagem de aumento na resistência à tração e módulo de elasticidade do R2-25 em relação ao RPI0

Cura / Orientação da Fibra	% de aumento na resistência à tração	% de aumento no módulo de elasticidade
SPC / 0	12,04	5,52
CPC / 0	8,62	2,82
SPC / 90	34,34	5,39
CPC / 90	26,02	3,64

Fonte: autor (2015)

O aumento na resistência à tração dos compósitos R2-25 indica que a inserção de resina epóxi aumentou a rigidez da RPI. E o aumento no módulo de elasticidade para os R2-25 indica que uma maior tensão é necessária para que ocorra o mesmo grau de deformação dos RPI0, ou seja, os R2-25 são mais rígidos. No trabalho desenvolvido por Singh et al. (2011), na formação de um HPN entre resina poliéster e poliuretano os compósitos com fibra vegetal e matriz HPN tiveram um aumento de 23,48% na resistência a tração e 18,75% no módulo de elasticidade em relação ao compósito com a resina poliéster pura.

A falha típica resultante do ensaio de tração para todos os compósitos analisados é apresentada na Figura 38. Segundo a norma ASTM D3039 ela representa uma fratura com delaminação de borda de calibre médio. Tanto o RPI0 quanto o R2-25 apresentaram o mesmo modo de falha.

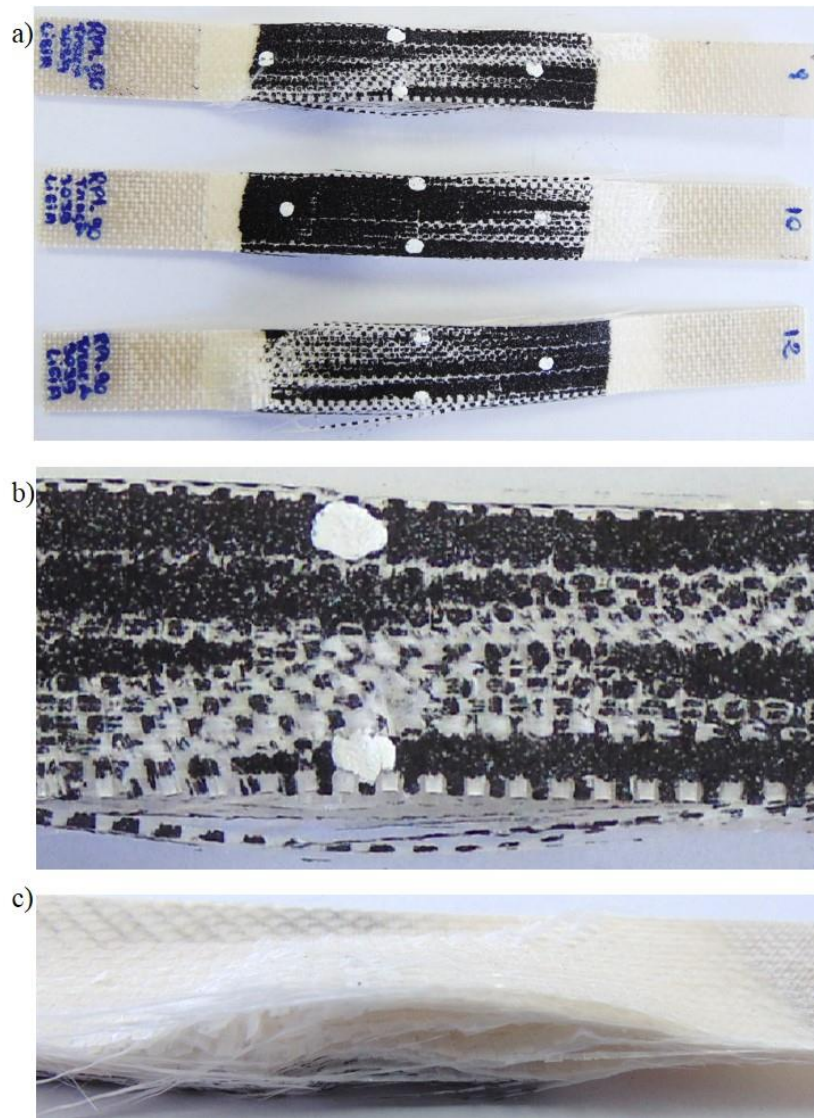


Figura 38- Falha característica do ensaio de tração com vista geral (a), vista da superfície (b) e vista lateral (c) da fratura. Fonte: autor (2015).

A Figura 39 mostra curvas típicas obtidas com o ensaio de resistência à tração para os compósitos RPI0 e R2-25 com orientações das fibras à 0° e 90° , SPC e CPC.

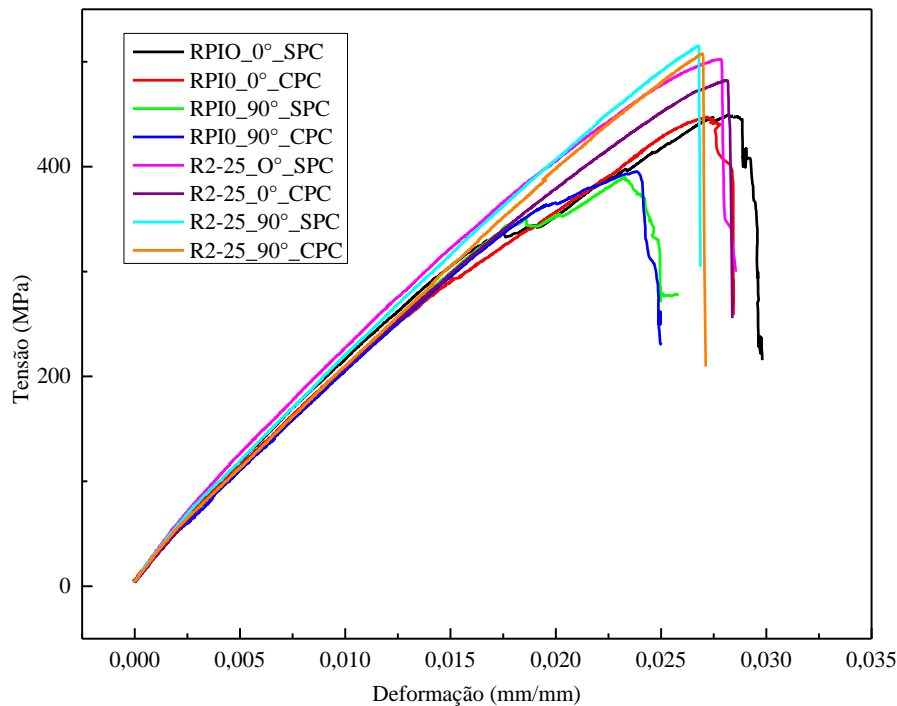


Figura 39- Curvas típicas obtidas com o ensaio de resistência à tração. Fonte: autor (2015).

Uma relação linear é claramente visível entre a tensão e deformação. Apesar das propriedades de tração serem dominadas pela fibra e como um mesmo tipo de fibra foi usado com alteração na matriz, algumas características das resinas podem ser vistas nos compósitos. A natureza frágil da resina RPI0 não permite que o compósito alcance a mesma carga e extensão da R2-25. A falha no R2-25 ocorreu em uma tensão de escoamento maior que o RPI0 e portanto, tem uma maior resistência a tração.

Com os resultados obtidos, pode-se inferir que a inserção de resina epóxi na resina poliéster promoveu uma maior reticulação na cadeia polimérica em relação à resina sem modificação obtendo-se um aumento na resistência à tração de até 34,34% e aumento na rigidez.

4.4.4 Ensaio de Resistência ao Cisalhamento no Plano

Na Tabela 20 estão apresentadas as médias (\pm desvio padrão) dos resultados de resistência ao cisalhamento no plano e módulo de cisalhamento para os compósitos RPI0 e R2-25 sem (SPC) e com pós cura (CPC).

Tabela 20 - Média dos resultados de resistência ao cisalhamento no plano e módulo de cisalhamento dos compósitos RPI0 e R2-25, SPC e CPC

Compósito	Cura	Resistência ao Cisalhamento no Plano (MPa)	Módulo de cisalhamento (GPa)
RPI0	SPC	31,36 ± 0,91	2,27 ± 0,06
	CPC	30,35 ± 1,20	1,95 ± 0,11
R2-25	SPC	33,70 ± 0,79	2,33 ± 0,16
	CPC	31,18 ± 1,07	2,13 ± 0,07

Fonte: autor (2015).

A pós cura afetou mais as propriedades do R2-25 com uma redução de 7,48% na resistência ao cisalhamento no plano para o compósito CPC em relação ao SPC; para o RPI0 houve uma redução de 3,22%. Houve também redução no módulo de cisalhamento de 14,14% e 8,83%, respectivamente para o RPI0 e R2-25 CPC em relação aos compósitos SPC.

Comparando as resistências ao cisalhamento no plano entre o RPI0 e o R2-25 houve um aumento de 7,46 e 2,73% para o R2-25 em relação ao RPI0, respectivamente para os compósitos SPC e CPC. O módulo de cisalhamento para o R2-25 em relação ao RPI0 teve um aumento de 2,76 e 9,12%, respectivamente para os compósitos SPC e CPC. Apesar da porcentagem de aumento na resistência ao cisalhamento no plano não ter se aproximado do aumento na resistência à tração para o R2-25 em relação ao RPI0, é possível inferir que a adição de resina epóxi na resina poliéster alterou as propriedades da resina, pois o ensaio realizado é dominado pelas propriedades da matriz.

A Figura 40 mostra curvas típicas obtidas com o ensaio de resistência ao cisalhamento no plano para os compósitos RPI0 e R2-25 com orientações das fibras à 0° e 90° e SPC e CPC. Até 5000 $\mu\epsilon$ a curva tensão x deformação apresenta um comportamento linear e em seguida há um aumento na deformação com menor variação na tensão. É possível observar que o R2-25 SPC apresenta uma perda da região linear em uma tensão maior que os demais compósitos, caracterizando sua maior rigidez.

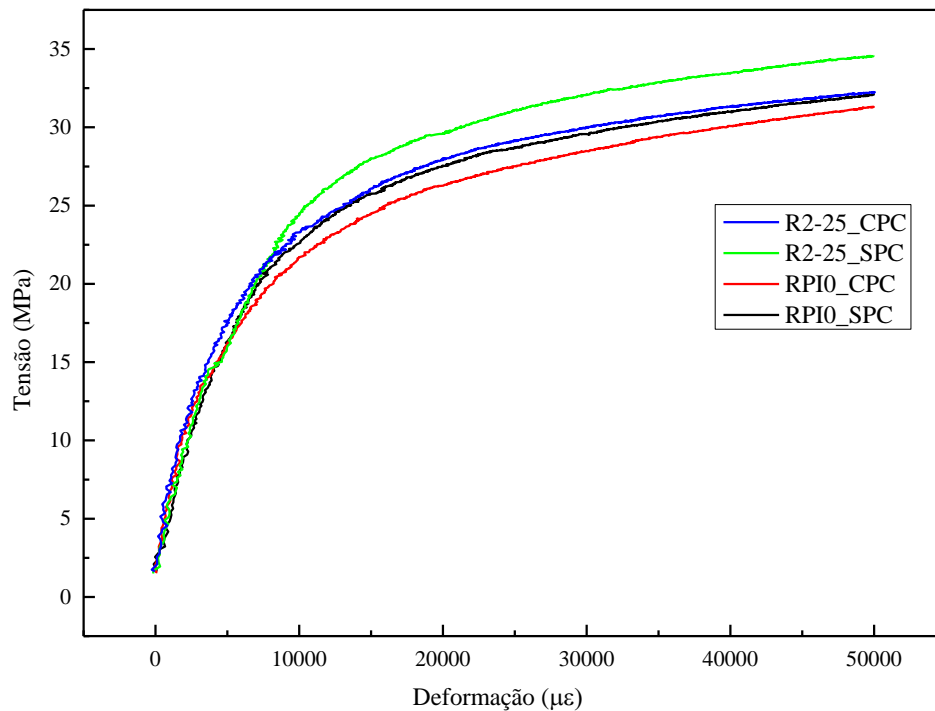


Figura 40- Curvas típicas do ensaio de cisalhamento no plano. Fonte: autor (2015).

4.4.5 Ensaio de Resistência à Compressão

Na Tabela 21 estão apresentadas as médias (\pm desvio padrão) dos resultados de resistência à compressão e módulo de elasticidade dos compósitos RPI0 e R2-25 com orientação da fibra à 0° e 90° e sem (SPC) e com pós cura (CPC).

Tabela 21- Média dos resultados de resistência à compressão e módulo de elasticidade dos compósitos RPI0 e R2-25 com orientação da fibra à 0° e 90° , SPC e CPC

Compósito	Orientação da Fibra	Cura	Resistência à Compressão (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
RPI0	0	SPC	204,65 \pm 7,61	22,55 \pm 1,46
		CPC	200,07 \pm 10,14	23,28 \pm 1,14
	90	SPC	184,24 \pm 17,79	23,90 \pm 1,68
		CPC	176,22 \pm 12,47	22,37 \pm 1,12
R2-25	0	SPC	183,81 \pm 8,90	24,91 \pm 1,46
		CPC	184,16 \pm 8,11	23,51 \pm 0,99
	90	SPC	188,14 \pm 4,69	24,05 \pm 1,35
		CPC	185,39 \pm 7,20	22,20 \pm 0,89

Fonte: autor (2015)

Não houve alterações significativas entre os resultados de resistência a compressão e módulo de elasticidade para os compósitos CPC em relação aos SPC. As maiores variações

foram encontradas para o RPI0 com orientação de fibra à 90° que teve uma redução de 4,35% na resistência à compressão para o compósito CPC e para o R2-25 com orientação de fibra à 90° que teve uma redução de 7,70% no módulo de elasticidade para o compósito CPC.

Comparando os resultados na resistência à compressão e módulo de elasticidade para os compósitos com orientação de fibra à 90° em relação à 0°, para o RPI0 houve uma redução de 9,97 e 11,92%, respectivamente para os compósitos SPC e CPC. No módulo de elasticidade houve um aumento de 6,00% e uma redução de 3,91%, respectivamente para o RPI0 SPC e CPC. Já para o R2-25 houve um aumento na resistência a compressão de 2,31 e 0,68%, respectivamente para os compósitos SPC e CPC e para os mesmos compósitos houve redução no módulo de elasticidade de 3,45 e 5,57%. Conforme discutido no item 4.4.2, essa variação nos resultados com a orientação da fibra para os laminados com matriz RPI0 e R2-25 está relacionada com a ausência de controle das direções desejáveis de urdidura e trama durante a fabricação do laminado pelo processo VARTM e também o desvio no alinhamento perfeito das fibras durante o corte.

Na Tabela 22 está a porcentagem de aumento da resistência à compressão e módulo de elasticidade do R2-25 em comparação ao RPI0 considerando as orientações da fibra e a cura dos compósitos. Os valores negativos indicam redução na propriedade.

Tabela 22 - Porcentagem de aumento na resistência à compressão e módulo de elasticidade do R2-25 em relação ao RPI0.

Cura / Orientação da Fibra	% de aumento na resistência à compressão	% de aumento no módulo de elasticidade
SPC / 0	-10,14	10,47
CPC / 0	-7,95	0,99
SPC / 90	2,12	0,63
CPC / 90	5,20	-0,76

Fonte: auto (2015)

Os compósitos ensaiados com orientação de fibra à 0° apresentaram redução na resistência a compressão e aumento no módulo de elasticidade para os R2-25 em relação aos RPI0. Em contrapartida, houve um sutil aumento na resistência a compressão para os compósitos com orientação de fibra à 90° e no módulo de elasticidade houve uma variação máxima nos resultados de 0,76%. Apesar dos RPI0 com orientação de fibra à 0° apresentarem maior resistência à compressão, os R2-25 apresentaram maior módulo de elasticidade que é atribuído ao menor movimento molecular devido a adição de resina epóxi na RPI e a presença de uma matriz mais rígida e resistente no compósito.

A falha típica resultante do ensaio de compressão para todos os compósitos analisados, é apresentada na Figura 41. Segundo a norma ASTM D3410(2008) ela representa uma fratura de divisão longa de vários calibres. Tanto o RPI0 quanto o R2-25 apresentaram o mesmo modo de falha.

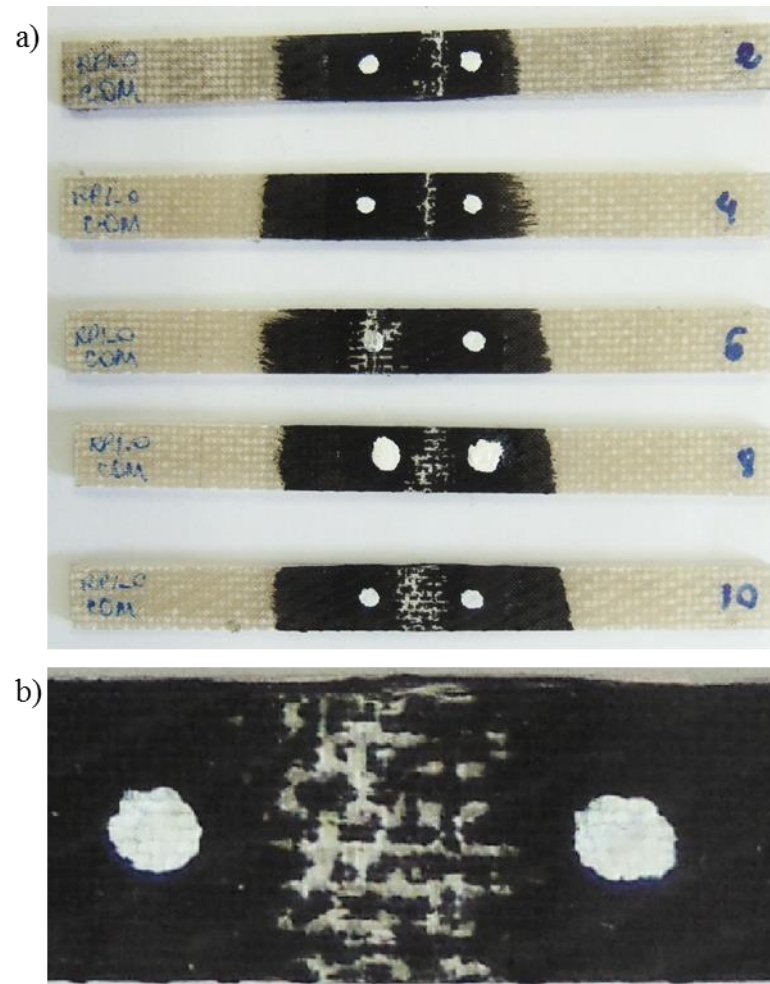


Figura 41- Falha característica do ensaio de compressão com vista geral (a) e vista da superfície (b) da fratura.
Fonte: autor (2015)

A Figura 42 mostra curvas típicas obtidas com o ensaio de resistência à compressão para os compósitos RPI0 e R2-25 com orientações das fibras à 0° e 90° e SPC e CPC.

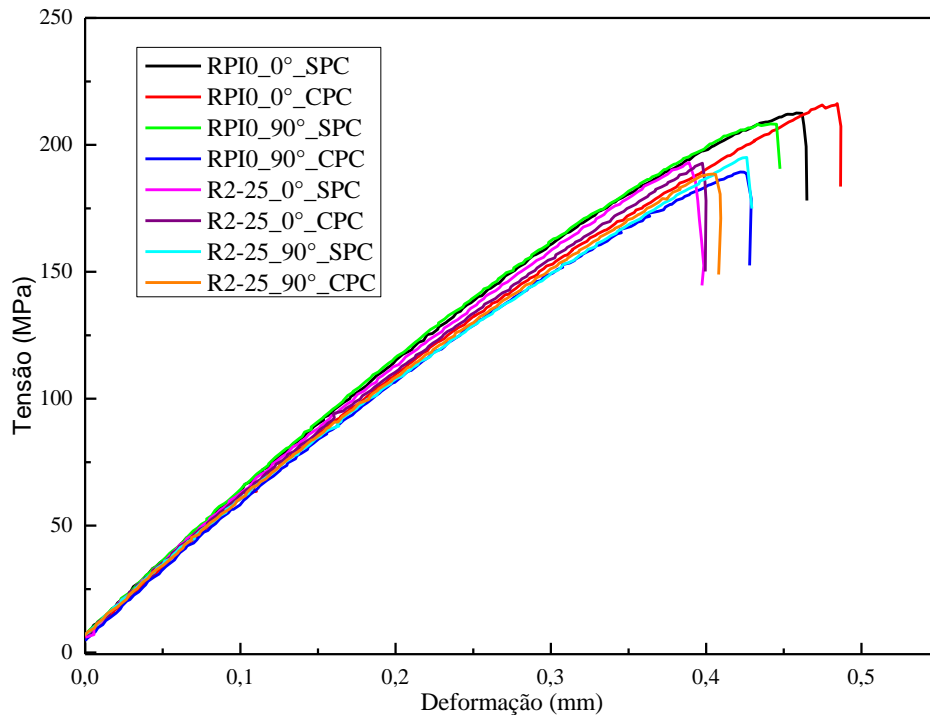


Figura 42 - Curvas típicas do ensaio de resistência à compressão. Fonte: autor (2015).

Conforme ocorreu nas curvas tensão em função da deformação obtidas no ensaio de resistência a tração, também é possível observar uma relação linear claramente visível entre a tensão e deformação no ensaio de resistência à compressão. Ambos os compósitos demonstram um comportamento elástico linear e sem deformação plástica, ao contrário de um HPN formado entre resina poliéster e isocianato (GUNDUZ, EROL E AKKAS, 2005), que quanto maior a quantidade de isocianato, maior a deformação plástica da resina e menor o módulo de elasticidade.

4.4.6 Ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar

Na Tabela 23 estão apresentadas as médias (\pm desvio padrão) dos resultados de resistência ao cisalhamento interlaminar para os compósitos RPI0 e R2-25 com orientação da fibra à 0° e 90° , sem (SPC) e com pós cura (CPC).

Tabela 23 - Média dos resultados de resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos RPI0 e R2-25 com orientação da fibra à 0° e 90°, SPC e CPC

Compósito	Orientação da fibra	Cura	Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (MPa)
RPI0	0	SPC	24,73 ± 0,42
		CPC	23,43 ± 0,80
	90	SPC	24,14 ± 0,32
		CPC	22,24 ± 0,48
R2-25	0	SPC	37,57 ± 1,59
		CPC	35,36 ± 2,68
	90	SPC	35,28 ± 1,31
		CPC	34,11 ± 1,07

Fonte: autor (2015)

Foi observado uma redução na resistência ao cisalhamento interlaminar em todos os compósitos CPC em relação aos SPC, com uma redução máxima de 7,86% para o RPI0 com orientação da fibra à 90°.

Em todos os casos houve uma redução na resistência para os compósitos com orientação da fibra à 90° em relação à 0°, com um valor máximo de redução de 6,11% para o R2-25 SPC. Todos os valores obtidos mostraram ser superiores ao encontrado por Cecen et al. (2008) para um compósito de fibra de vidro e matriz de resina poliéster isoftálica com valores de 14,56 MPa e 13,91 MPa, para os compósitos com orientação da fibra à 0° e 90° respectivamente. Os valores também foram superiores ao encontrado por Hossain et al. (2013) para um compósito de fibra de vidro e matriz de resina poliéster (B-440 da US Composite Inc) com valor de 11,45 MPa.

Conforme demonstra a Tabela 24, houve um aumento na resistência ao cisalhamento interlaminar para todos os compósitos R2-25 em relação aos RPI0, com um aumento máximo de 53,37% para o compósito CPC com orientação da fibra à 90°. A adição de resina epóxi na resina poliéster promoveu um aumento na resistência e endurecimento da matriz resultando em uma maior resistência ao cisalhamento interlaminar para a resina modificada. Como o cisalhamento interlaminar depende primariamente das propriedades da matriz e da adesão interfacial fibra/matriz, pode-se inferir que a inserção de resina epóxi na resina poliéster fez com que a resina aderisse melhor a fibra que a resina poliéster pura.

Tabela 24 - Porcentagem de aumento na resistência ao Cisalhamento Interlaminar do R2-25 em relação ao RPI0

Cura / Orientação da Fibra	% de aumento na resistência ao Cisalhamento Interlaminar
SPC / 0	51,94
CPC / 0	50,88
SPC / 90	46,16
CPC / 90	53,37

Fonte: autor (2015)

A falha típica resultante do ensaio de cisalhamento interlaminar é apresentada na Figura 43. Todos os compósitos apresentaram o mesmo tipo de falha, sem a indicação de falha por flexão ou deformação inelástica, portanto, o ensaio foi validado.



Figura 43- Falha característica do ensaio de cisalhamento interlaminar com vista superior (a) e vista lateral(b) do corpo de prova após o ensaio. Fonte: autor (2015)

A Figura 44 mostra curvas típicas obtidas com o ensaio de cisalhamento interlaminar para o RPI0 e R2-25 com orientação das fibras à 0° e 90°, SPC e CPC. Todos os R2-25 apresentaram tensão máxima superiores ao RPI0. Após a tensão de cisalhamento máxima os compósitos continuam a se deformar indicando que a fibras podem estar atuando como concentradores de tensão.

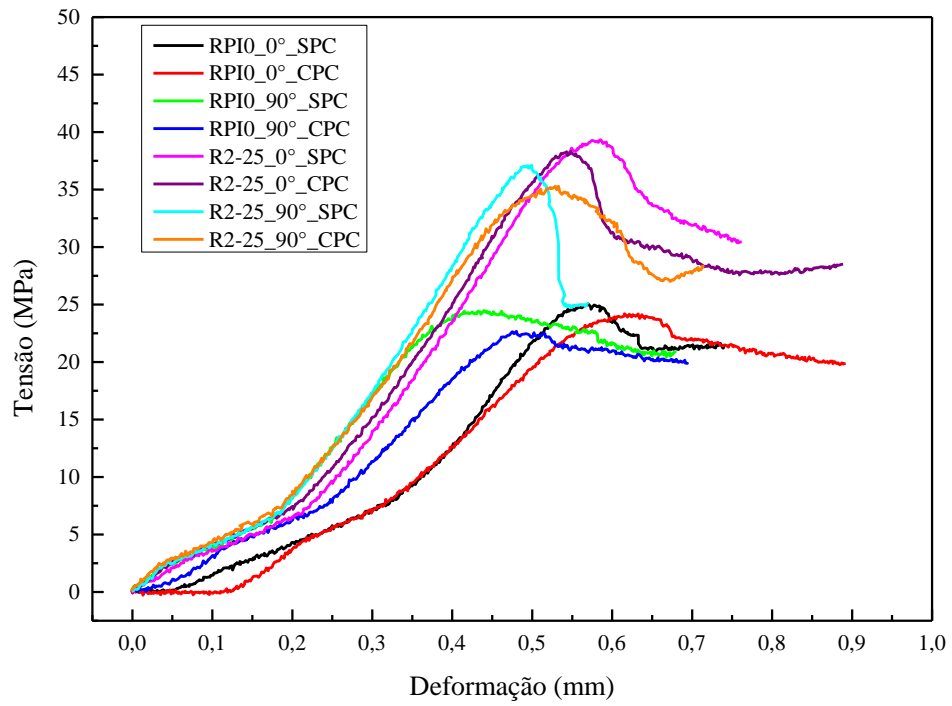


Figura 44 - Curvas típicas do ensaio de cisalhamento interlaminar. Fonte: autor (2015).

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

O procedimento realizado para a síntese da RPI foi bastante satisfatório e todas as especificações foram alcançadas. Nos estudos realizados para determinação do tempo de cura da RPI à temperatura de 80 °C, que obtêm a maior conversão das ligações C=C do estireno e do poliéster, foi constatado que a cura por 16 horas à temperatura ambiente e pós cura por 8 horas à 80 °C apresentou a maior conversão das ligações, porém todos os tempos estudados foram satisfatórios. Considerando um processo industrial onde há necessidade de aumentar a eficiência do processo, pode-se utilizar o tempo de 1 hora à temperatura de 80 °C para realização da pós cura.

Para promover a copolimerização entre a resina DGEBA e RPI com o intuito de formar uma HPN é necessário realizar a mistura entre as duas resinas com agitação e aquecimento. Por meio da análise de FTIR não foram observados as modificações nos espectros correspondente a ligação entre o anel epóxi da resina epóxi e a carboxila da resina poliéster devido a pequena quantidade de DGEBA adicionada em ambos os processos. Entretanto, por meio da análise de DMA foi constatado que a mistura das duas resinas sem aquecimento não promove a copolimerização e que a resina epóxi introduz um efeito plastificante na RPI. Já no processo realizado com aquecimento foi observado um aumento na T_g , módulo de armazenamento e módulo de perda.

Com o objetivo de comparar as propriedades físicas e mecânicas entre uma HPN e a resina de referência RPI0, as resinas foram moldadas pela processo VARTM utilizando fibra de vidro como reforço. As duas resinas foram bastantes eficientes no processo com uma infusão rápida, fração volumétrica de fibras maior que 50% e volume de vazios menor que 2%.

Por meio da análise de DMA foi observado que a pós cura dos compósitos não afetou a T_g e com os ensaios mecânicos também foi observado que não houve uma melhora nas propriedades mecânicas com a pós cura.

De modo geral, a HPN aumentou a resistência dos compósitos em relação à RPI0, pois foi formado uma cadeia polimérica mais reticulada devido a interação entre a resina poliéster e a resina epóxi e, desse modo, introduziu maior rigidez nos compósitos.

Para aumentar a resistência dos materiais à tração, cisalhamento no plano e cisalhamento interlaminar, a formação de uma HPN entre uma RPI e resina epóxi se torna um caminho promissor, pois com um processo bastante simples e uma pequena quantidade de resina epóxi é possível aumentar em até aproximadamente 34%, 7,5% e 53%, respectivamente, as resistências à tração, ao cisalhamento no plano e ao cisalhamento interlaminar de um compósito.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros listam-se as seguintes propostas:

- Estudar o ciclo de cura ideal para a RPI com base em estudos de cinética de cura por DSC;
- Investigar o efeito nas propriedades físicas e químicas de uma RPI com a adição de outras resinas epóxi, como por exemplo a resina do tipo Novalac;
- Realizar infusão das resinas obtidas neste trabalho no processo RTM;
- Fazer TGA para verificar a temperatura de degradação das resinas.

REFERÊNCIAS

- ADEM, E. et al. Experimental analysis of E-Glass/Epoxy e E-Glass/Polyester composites for auto body panel. *American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering e Mathematics*, v. 10, n. 4, p. 377-383, Mar-May 2015.
- ADVANI S. G.; SOZER E. M. *Process modeling in composites manufacturing*. New York: Marcel Dekkar, Inc, 2003
- AHN, K. J; SEFERIS, J. C. Simultaneous measurements of permeability and capillary pressure of thermosetting matrices in woven fabric reinforcements. *Polym Composites*, v. 12, n. 3, p. 146-52, June 1991.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *D2344*: Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates. Philadelphia, PA: ASTM, 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *D2471*: Standard Test Method for Gel Time and Peak Exothermic Temperature of Reacting Thermosetting Resins. Philadelphia, PA: ASTM, 1999.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *D3039*: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. Philadelphia, PA: ASTM, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *D3171*: Standard Test Method for Constituent Content of Composite Materials. Philadelphia, PA: ASTM, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *D3410*: Standard Test Method for Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Materials with Unsupported Gage Section by Shear Loading. Philadelphia, PA: ASTM, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *D3518*: Standard Test Method for In-Plane Shear Response of Polymer Matrix Composite Materials by Tensile Test of a $\pm 45^\circ$ Laminate. Philadelphia, PA: ASTM, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *D7028*: Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA T_g) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA). Philadelphia, PA: ASTM, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *D792*: Standard Test Method for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. Philadelphia, PA: ASTM, 2008.
- ANCELOTTI, JR, A. C. *Influência da porosidade na resistência à fadiga de compósitos de fibra de carbono/epóxi*. Tese de Doutorado, Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2011.
- BASKARAN, R.; SAROJADEVI, M.; VIJAYAKUMAR, C. T. Unsaturated polyester nanocomposites filled with nano alumina. *J Mater Sci*, v. 46, n. 14, p. 4864-4871, July 2011.
- BENDER, D.; SCHUSTER, J; HEIDER, D. Flow rate control during vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM) processing. *Compos Sci Technol*, v. 66, n. 13, p. 2265-2271, Oct. 2006.
- BIRYKOVICK, K. L. *Glassfibre Reinforced Cement*. Budivel'nik, Kiev, 1994.

- BRENES-ACOSTA, A.; STRADI-GRANADOS, B. A. Comparative study of the mechanical properties of polyester resin with and without reinforcement with fiber-glass and furcraea cabuya fibers. *Fibers and polymers*, v. 15, n. 10, p. 2186-2192, Oct. 2014.
- BRUNETTI, F. *Mecânica dos Fluidos*. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 431p.
- CABA, K. DE LA et al. Comparative study by DSC and FTIR techniques of an unsaturated polyester resin cured at different temperatures. *Polym Int*, v. 45, n. 4, p. 333-338, Apr. 1998.
- CABA, K. DE LA et al. Kinetic and rheological studies of two unsaturated polyester resins cured at different temperatures. *Eur Polym J*, v. 33, n. 1, p. 19-23, jan. 1997.
- CALLISTER JR, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CANEVAROLO JR, S. V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2 ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- CARRASCO, F et al. Fourier Transform IR and Differential Scanning Calorimetry Study of curing of trifunctional amino-epoxy resin. *J Appl Polym Sci*, v. 98, n. 4, p. 1524-1535, Nov. 2005.
- CECEN, V. et al. FTIR and SEM analysis of polyester- and epoxy-based composites manufactured by VARTM process. *J Appl Polym Sci*, v. 108, n. 4, p. 2163-2170, May 2008.
- CHERDOUD-CHIHANI, A.; MOUZALI, M.; ABADIE M. J. M. Study of crosslinking acid copolymer/DGEBA systems by FTIR. *J Appl Polym Sci*, v. 87, n. 13, p. 2033-2051, Mar. 2003.
- CHEREMISINOFF, N. P.; CHEREMISINOFF; P. N. *Fiberglass Reinforced Plastics*. New Jersey: Noyes Publications, 1995.
- CHERIAN, A. B; THACHIL, E. T. Epoxidized Phenolic Novalac: A novel modifier for unsaturated Polyester Resin. *J Appl Polym Sci*, v. 100, n. 1, p. 457-465, Apr. 2006.
- CHERIAN, A.; VARGHESE, L.; THACHIL, E. Epoxy-modified, unsaturated polyester hybrid networks. *Eur Polym J*, v. 43, n. 4, p. 1460-1469, Apr. 2007.
- CHIU, H. T. et al. A study of the combustion and fire-retardance behaviour of unsaturated polyester/phenolic resin blends. *Polym Degrad Stabil*, v. 70, n. 3, p. 505-514, 2000.
- CHOZHAN, C. K. et al. Thermo mechanical behaviour of unsaturated polyester toughened epoxy-clay hybrid nanocomposites. *J Polym Res*, v. 14, n. 4, p. 19-328, June 2007.
- COLOMBANI, D. Chain-growth control in free radical polymerization. *Prog Polym Sci*, v. 22, n. 8, p. 1649-1720, 1997.
- COSTA, M. L; ALMEIDA, S. F. M.; REZENDE, M. C. The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates. *Compos Sci Technol*, v. 61, p. 2101-2108, 2001.
- DANIEL, I. M.; ISHA, O., *Engineering Mechanics of Composite Materials*. New York: Oxford University Press, 1994.
- DEAN, K et al. Curing behavior of IPNs formed from model VERs and epoxy systems I amine cured epoxy. *Polymer*, v. 42, n. 4, p. 1345-1359, 2001.
- DELAHAYE, N. et al. Characterization of Unsaturated Polyester Resin Cured with Styrene. *J Appl Polym Sci*, v. 67, n. 4 p. 695-703, Jan. 1998.
- DELEGLISE, M. et al. Modeling of high speed RTM injection with highly reactive resin on-line mixing. *Compos Part A-Appl S*, v. 42, n. 10, p. 1390-1397, Oct. 2011.

DINAKARAN, K.; ALAGAR, M. Preparation and characterization of bismaleimide (N,N'-bismaleimido-4,4'-diphenyl methane)-Unsaturated Polyester Modified Epoxy Intercrosslinked Matrices. *J Appl Polym Sci*, v. 85, n. 14, p. 2853-2861, July 2002.

ESTEVEES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. *Quim Nova*, v. 27, n. 5, p. 798-806, Set./Out. 2004.

FINK, J. K. *Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers*. 1 ed. Oxford: Elsevier, 2006.

FU, S. Y, et al. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Compos Part B-Eng*, v. 39, n. 6, p. 933-961, Sept. 2008.

GALVÃO, L. F. B. *A influência do processo de cura nas propriedades do compósito estrutural carbono/epóxi fabricado via RTM: processamento e caracterização*. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de materiais). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012

Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC). Disponível em <http://goldbook.iupac.org/I03117.html>. Acesso em 5 de junho de 2014.

GREVE, L.; PICKETT, A. K. Modelling damage and failure in carbon/epoxy non-crimp fabric composites including effects of fabric pre-shear. *Compos Part A-Appl S*, v. 37, n. 11, p. 1983-2001, Nov. 2006.

GRUJICIC, M.; CHITTAJALLUA, K. M.; WALSH, S. Non-isothermal preform infiltration during the vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM) process. *Appl Surf Sci*, v. 245, n. 1-4, p. 51-64, May 2005.

GUNDUZ, G; EROL, D.; AKKAS, N. Mechanical Properties of Unsaturated Polyester-Isocyanate Hybrid Polymer Network and its E-Glass Fiber-reinforced composite. *J Compos Mater*, v. 39, n. 17, p. 1557-1588, Sept. 2005.

HAIDER, M.; HUBERT, P.; LESSARD, L. Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives. *Compos Part A-Appl S*, v. 38, n. 3, p. 994-1009, Mar. 2007.

HAMMAMI, A. Key factors affecting permeability measurement in the vacuum infusion molding process. *Polym Composite*, v. 23, n. 6, p. 1057-1067, Dec. 2002.

HENNIKER, J. C. Infrared Spectrometry of Industrial Polymers. London: Academic Press, 1967, Chap. 7. In: LI, D; BRISSON, J. Hydrogen bonds in poly(methyl methacrylate) – poly(4-vinyl phenol) blends: 1. Quantitative analysis using FTi.r. spectroscopy. *Polymer*, v. 39, n. 4, Feb. 1998.

HOSSAIN, M. K. et al. Effects of carbon nanofibers (CNFs) on thermal and interlaminar shear responses of E-glass/polyester composites. *Compos Part B-Eng*. v. 44, n. 1, p. 313-320, 2013.

HOSSAIN, M. K. et al. Flexural and compression response of woven E-glass/polyester-CNF nanophased composites. *Compos Part A-Appl S*. v.42, n.11, p.1774-1782, 2011.

HSIAO, K. T. et al. A study of direct cure kinetics characterization during liquid composite molding. *Compos Part A-Appl S*, v. 37, n. 6, p. 925-933, 2006.

HUANG, G., SUN H. Effect of water absorption on the mechanical properties of glass/polyester composites. *Mater Des*, v. 28, n. 5, p.1647-50, 2007. In: VARGA et al. Improving the

mechanical properties of glass-fibre-reinforced polyester composites by modification of fibre surface. *Mater Des*, v. 31, n. 1, p.185-193, Jan. 2010.

JANKOVIC, B. The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy. *Chem Eng J*, v. 162, n. 1, p. 331-340, Aug. 2010.

JEFFERSON, G. D., et al. Influence of hygrothermal aging on carbon nanofiber enhanced polyester material system. *Compos Part B-Eng*, v. 78, n. 1, p. 319-323, Sept. 2015.

KEDARI, V. R; FARAH, B. I.; HSIAO, K-T. Effects of vacuum pressure, inlet pressure, and mold temperature on the void content, volume fraction of polyester/ e-glass fiber composites manufactured with VARTM process. *J Compos Mater*, v. 45, n. 26, p. 2727-2742, Dec. 2011.

KENNY, J. M., APICELLA, A., NICOLAIS, L. A model for the thermal and chemorheological behaviour of thermosets. I: Processing of epoxy-based composites. *Polym Eng Sci*, v. 29, n. 15, p. 973-983, Aug. 1989.

KENNY, J. M., MAFFEZZOLI, A., NICOLAIS, L. A model for the thermal and chemorheological behaviour of thermosets processing: (II) Unsaturated polyester based composites. *Comp Sci Technol*, v. 38, n. 4, p. 339-358, 1990.

KIM, Y. K; DANIEL, I. M. Cure cycle effect on composite structures manufactured by resin transfer molding. *J Compos Mater*, v. 36, n. 14, p. 1725-1741, July 2002.

KUMAR, A.; GUPTA, R. K. *Fundamentals of Polymer Engineering*. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

LARENA, A. DE LA; ORDEM, M. U.; URREAGE, J. M. *Effect of E-glass short fibre on the degradation of polypropylene*. Spain: Elsevier Science, 1992.

LEE, C. L.; WEI, K. H. Resin transfer molding (RTM) process of high performance epoxy resin. II: Effects of process variables on the physical, static and dynamic mechanical behavior. *Polym Eng Sci*, v. 40, n. 4, p. 935-943, Apr. 2000.

LEE, D. H; LEE, W. II; KANG, M. K. Analysis and minimization of void formation during resin transfer molding process. *Compos Sci Technol*, v. 66, n. 16, p. 3281-3289, Dec. 2006.

LEE, G. W. et al. Effects of surface modification on the resin-transfer moulding (RTM) of glass-fibre/unsaturated-polyester composites. *Compos Sci Technol*, v. 62, n. 1, p. 9-16, Jan. 2002.

LEE, X. L. Effect of nanoclay on shrinkage control of low profile unsaturated polyester (UP) resin cured at room temperature. *Polymer*, v. 45, n. 21, p. 7325-34, Sept. 2004.

LEWIN, M.; MEY-MAROM, A.; FRANK, R. Surface free energies of polymeric materials, additives and minerals. *Polym Advan Technol*, v. 16, n. 6, p. 429-441, June 2005.

LI, J. et al. Statistical characterization and robust design of RTM processes. *Compos Part A- Appl S*, v. 36, n. 5, p. 564-580, May 2005.

LIONETTO, F. et al. Phase transformations during the cure of unsaturated polyester resins. *Mat Sci Eng A-Struct*, v. 370, n. 1-2, p. 284-287, Apr. 2004.

LU, M. G.; SHIM, M. J.; KIM, S. W. Curing behavior of an unsaturated polyester system analyzed by Avrami equation. *Thermochim Acta*, v. 323, n. 1-2, p.37-42, Dec. 1998.

LUBIN, G. *Handbook of composites*. 2 ed. New York: Van Nostrand, 1982

- MALLIK, P. K. *Fiber reinforced composites materials, manufacturing, and design*. 2 ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 1993
- MARROYO, L. M; RAMIS, X.; SALLA, J. M. Behavior of nonazeotropic compositions of a styrene-unsaturated polyester resin analyzed through FTIR spectroscopy and dynamic mechanical thermal analysis. *J Appl Polym Sci*, v. 89, n. 13, p. 3618-3625, Sept. 2003.
- MARTÍN, J. L. Kinetic Analysis of two DSC peaks in the curing of an Unsaturated Polyester Resin Catalyzed with methylethylketone peroxide and cobalt octoate. *Polym Eng Sci*, v. 47, n. 1, p.62-70, Jan. 2007.
- MARTÍN, J. L.; CADENATO, A.; SALLA, J.M. Comparative studies on the non-isothermal DSC curing kinetics of an unsaturated polyester resin using free radicals and empirical models. *Thermochim Acta*, v. 306, n. 1-2, p. 115-126, Nov. 1997.
- MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. *Composite Materials: Engineering and Science*. UK: Chapman and Hall, 1994.
- MAZUMDAR, S. K. *Composites Manufacturing: Materials, product, and process engineering*. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- MILITARY SPECIFICATIONS/DOD. *Mil HDBK 17-F: Composite Materials Handbook*. USA: Department of Defense, 2002. (v. 1, revision F).
- MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties. *J Ind Eng Chem*, v. 14, n. 5, p. 535-563, Sept. 2008.
- MORGAN, P., *Carbon fibers and their composites*. Boca Raton: CRC Press, 2005
- MULLER, J. M. *RTM Material selection, material properties and process specification*. Amsterdam: National Lucht Em Ruimtevaartlaboratorium, 2007. (Technical Report NLR-CR-2007-294).
- NAIK, N. K., SIRISHA, M., INANI, A. Permeability characterization of polymer matrix composites by RTM/VARTM. *Prog Aerosp Sci*, v. 65, p. 22-40, Feb. 2014.
- ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 4 ed. New York: Wiley-Interscience, 2004.
- PARDINI, L. C.; NETO, F. L. *Compósitos Estruturais*. 1 ed. Edgar Blucher, 2006.
- PINTER, et al. Characterisation of the tensile fatigue behaviour of RTM-laminates by isocyclic stress-strain-diagrams. *Int J Fatigue*, v. 28, n. 10, Oct. 2006.
- POORABDOLLAH, M. et al. Cure Kinetic Study of Organoclay-Unsaturated Polyester Resin Nanocomposites By Using Advanced Isoconversional Approach. *Polym Composite*, v. 34, n. 11, p. 1824-1831, Nov. 2013.
- PRADO, V. J. S. *Moldagem de compósitos pelo processo de infusão de resina: correlação de propriedades*. 188 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica). Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009
- RAMIS, X. et al. Polyurethane-unsaturated polyester interpenetration polymer networks: thermal and dynamic mechanical thermal behaviour. *Polymer*, v. 42, n. 23, p. 9469-9479, Nov. 2001.
- RAMIS, X; SALLA, J. M. Effect of the initiator content and temperature on the curing of an unsaturated polyester resin. *J Polym Sci Pol Phys*, v. 37, n.8, p. 751-768, Apr. 1999.
- REZENDE, M. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n. 2, 2000.

- ROSA, V. M.; KARGER-KOCSIS, J.; FELISBERTI, M. I. Unsaturated polyester resin modified with poly(organosiloxanes). II. Acoustic emission study on glass-fiber-reinforced resin. *J Appl Polym Sci*, v. 81, n. 13, p. 3280-3289, Sept. 2001.
- ROT, K, et al. Interfacial effects in glass fibre composites as a function of unsaturated polyester resin composition. *Compos Part A-Appl S*, v. 32; n. 3-4, p. 511-516, Apr. 2001.
- RUBAN, Y. J. V; MON, S. G; ROY, D. V. Mechanical and thermal studies of unsaturated polyester-toughened epoxy composites filled with amine-funcionalized nanosilica. *Appl Nanosci*, v. 3, n. 1, p. 7-12, Feb. 2013.
- RUBIO, M. V. A (2002). *Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo resol con substitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados*. Tese de doutoramento, Universidade Complutense de Madrid, Espanha.
- RUIZ, E.; TROCHU, F. Numerical analysis of cure temperature and internal stresses in thin and thick RTM parts. *Compos Part A-Appl S*, v. 36, n. 6, p. 806-826, June 2005.
- SALLA, et. al. Calorimetric analysis of the curing behavior of an unsaturated polyester resin using different catalytic systems. *Thermochim Acta*, v. 134, p. 261-267, Oct. 1988.
- SHAKER, Z. G; et al. Epoxy-Toughened, Unsaturated Polyester Interpenetrating Networks. *J Appl Polym Sci*, v. 84, n. 2, p. 2283-2286, June 2002.
- SHOKRY, K. M. Effect of temperature on mechanical properties of glass reinforced plastic GRP. *World Appl Sci J*, v. 31, n.7, p. 1341-1344, Jul 2014.
- SINGH, B; et al. Hybrid polymer networks of unsaturated polyester – urethane as composite matrices for jute reinforcement. *J Appl Polym Sci*, vol. 122, n. 2, p. 1206-1218, Oct. 2011.
- SLADE, J.; PILLAI, K. M.; ADVANI, S. G. Investigation of unsaturated flow in woven, braided and stitched fiber mats during mold-filling in resin transfer molding. *Polym composites*, v. 22, n. 4, p. 4981- 505, Aug. 2001.
- SONG, X. *Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM): Model Development and Verification*. Tese de Doutorado. Virginia, EUA, 2003
- SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer science*. 4 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- TANOGLU, M; SEYHAN, T. A. Investigating the effects of a polyester preforming binder on the mechanical and ballistic performance of E-glass fiber reinforced polyester composites. *Int J Adhes Adhes*, v. 23, p. 1-8, 2003.
- THOMASON, J. L. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites. 1. Sample preparation, void content and interfacial strength. *Composites*, v. 26, n. 7, p. 467-475, July1995.
- TON-THAT, M. T., et al. Polyester cure monitoring by means of different techniques. *Polym Composites*, v. 21, n. 4, p. 605-618, Aug. 2000.
- VARGAS, Cs. et al. Improving the mechanical properties of glass-fibre-reinforced polyester composites by modification of fibre surface. *Mater Design*, v. 31, n. 1, p. 185-193, Jan. 2010.
- VILAS, J. L. et al. Unsaturated Polyester Resin Cure: Kinetic, Rheologic, and Mechanical-Dynamical Analysis. I. Cure Kinetics by DSC and TSR. *J Appl Polym Sci*, v. 79, p. 447-457, 2001.
- WALKER, I; COLLYER, AA. *Rubber toughened engineering plastics*. In: Collyer AA. London: Champman & Hall; 1994.

- WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibers: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Compos Sci Technol*, v. 63, n. 9, p. 1259-1264, July 2003.
- WEICAI, L. et al. Interface enhancement of glass fiber/unsaturated polyester resin composites with nano-silica treated using silane coupling agent. *Wuhan University J Nat Sci*, v. 19, n. 1, p. 34-40, Feb. 2014.
- WORZAKOWSKA, M. Thermal and dynamic mechanical properties of IPNS formed from unsaturated polyester resin and epoxy polyester. *J Mater Sci*, v. 44, n. 15, p.4069-4077, Aug. 2009.
- XU, M. X. et al. Synthesis and properties of unsaturated polyester diol-polyurethane hybrid polymer network. *J Appl Polym Sci*, v. 54, n. 11, p. 1659-1663, Dec. 1994.
- YANG, B. et. al. Influence of fabric shear and flow direction on void formation during resin transfer molding. *Compos Part A-Appl S*, v. 68, p. 10-18, Jan. 2015.
- YANG, H.; LEE, J. Effects of resin chemistry on redox polymerization of Unsaturated Polyester Resin. *J Appl Polym Sci*, v. 84, n. 1, p. 211-227, Apr. 2002.
- YENILMEZ B; SOZER, M. Compaction of e-glass fabric preforms in the vacuum infusion process: (a) use of characterization database in a model and (b) experiments. *J Compos Mater*, v. 47, n. 16, p. 1959- 1975, Jul. 2013.
- YU, J. L.; LIU, Y. M.; JANG, B. Z. Mechanical properties of carbon fiber reinforced polyester/urethane hybrid network composites. *Polym composite*, v. 15, n. 6, p. 488-495, Dec. 1994.
- ZHANG, Z.; FRIEDRICH, K. Artificial neural networks applied to polymer composites: a review. *Compos Sci Technol*, v. 63, n. 14, p. 2029-2044, Nov. 2003.