

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

**OLIVIA DE ANDRADE RAPONI**

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÓDULO DIELÉTRICO PARA  
MONITORAMENTO DA CURA DE RESINAS TERMORRÍGIDAS**

Itajubá

2017

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

**OLIVIA DE ANDRADE RAPONI**

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÓDULO DIELÉTRICO PARA  
MONITORAMENTO DA CURA DE RESINAS TERMORRÍGIDAS**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em  
Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para  
obtenção do Título de *Mestre em Ciências em Materiais  
para Engenharia*.

Área de Concentração: Não metais

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Ancelotti Junior

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karina Arruda Almeida

Itajubá

2017

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

**OLIVIA DE ANDRADE RAPONI**

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÓDULO DIELÉTRICO PARA  
MONITORAMENTO DA CURA DE RESINAS TERMORRÍGIDAS**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 17 de fevereiro de 2017, conferindo a autora o título de *Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia*.

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Antonio Carlos Ancelotti Junior (Orientador)

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Karina Arruda Almeida (Co-orientadora)

Prof. Dr. Luiz Claudio Pardini

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. María Elena Leyva González

Itajubá

2017

*Este trabalho é dedicado à memória do meu avô, José Alves Ferreira, mestre de obras que participou da construção de um dos primeiros prédios desta universidade, que hoje me concede a oportunidade de obter o título de mestre também.*

# AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e aos espíritos de luz pela capacidade de desenvolvimento intelectual e oportunidades a mim concedidas.

A meus pais, Marcos e Tânia, pelo incentivo e total apoio que me concederem durante toda a realização deste trabalho. A meu irmão, Rafael e a meu companheiro Fabio, ambos pelo conhecimento técnico e dedicação à ajuda que me deram em diversos momentos.

Ao orientador e amigo, prof. Antonio Carlos Ancelotti Junior, por acreditar em meu potencial desde o início, compartilhar seus conhecimentos, projetos e experiências e por me oferecer todo tipo de oportunidade de crescimento. Muito obrigada.

A todos os colegas do Núcleo de Tecnologia em Compósitos, que participaram direta ou indiretamente deste trabalho. Em especial, ao amigo Gabriel Barban, que sempre esteve disposto a me ajudar, independente de qual fosse a necessidade e o prazo.

À co-orientadora prof<sup>a</sup>. Karina Arruda, pelo incentivo e pelas considerações relevantes e construtivas. Ao prof. Danilo Spadoti e ao colega Reinaldo Lima de Abreu pela disponibilidade e prontidão em atender às minhas solicitações e questionamentos e por todas as contribuições fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

À UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá, aos seus professores, funcionários e colaboradores por fazerem parte de toda a infraestrutura necessária para a realização e concretização deste projeto.

A todos que participaram direta ou indiretamente: muito obrigada!

## RESUMO

As propriedades finais de materiais termorrígidos são dependentes do processo de cura. Por esta razão, monitorar este processo se faz necessário para garantir a qualidade e produtividade durante a manufatura. O monitoramento da cura em tempo real surge como alternativa para um controle mais efetivo e preciso da cura, e, neste sentido, a análise dielétrica se destaca como método de aquisição de dados de elevada precisão. Neste trabalho, tem-se por objetivo o desenvolvimento e validação de um módulo dielétrico simples para o monitoramento do processo de cura industrial de termorrígidos. Para tal, foi feito um estudo, via análise térmica do processo de cura de uma formulação comercial de resina epóxi, utilizando-se as técnicas de calorimetria exploratória diferencial e análise dinâmico-mecânica. Também foi realizada a análise reológica da resina a fim de avaliar o comportamento de sua viscosidade em função da cura, bem como, determinar seu ponto de gel. Esta caracterização foi feita para definir os principais parâmetros e o perfil do processo de cura da resina, gerando dados para posterior comparação com os resultados obtidos via análise dielétrica. O módulo dielétrico foi desenvolvido com base em um sistema de aquisição de dados e um sensor interdigital, capazes de medir a variação de impedância da resina e fornecer dados acerca da extensão da cura. Mediante a comparação dos resultados obtidos via análise térmica e reológica com os resultados obtidos utilizando o módulo desenvolvido, constatou-se que este último se apresenta como uma alternativa promissora para o monitoramento em tempo real de processos industriais de cura de materiais termorrígidos. Ao se utilizar a análise dielétrica como método de controle dos parâmetros de cura é possível garantir a qualidade e produtividade do processo de manufatura de peças, assegurando-se a obtenção das propriedades finais desejadas, bem como a agilidade e redução de custos do processo.

**Palavras-chave:** monitoramento da cura em tempo real, análise dielétrica, polímeros termorrígidos, resina epóxi.

## ABSTRACT

*The final properties of thermosets are dependent on the curing process. Therefore, monitoring this process is extremely necessary to guarantee the manufacturing quality and productivity. Online cure monitoring arises as an alternative for a more effective control of the curing steps, and, in this context, dielectric analysis is highlighted as a precise curing state data acquisition method for thermosets. In this work, a commercial epoxy formulation curing cycle was thermal and rheological characterized by differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis and rheometry. This characterization was performed with the aim to parametrize the curing profile of the epoxy resin, creating a data background for comparison between these conventional techniques and the dielectric analysis, performed with an alternative dielectric module developed in this work. The module is based on a data acquisition system and an interdigital sensor, which stays in contact with the resin through the entire curing process. Dielectric properties of the material under test are measured with the module, allowing the degree of cure prediction. Based on the comparison between the data obtained by thermal and rheological analysis, the developed dielectric module was found to be a promising alternative to be applied on industrial online cure monitoring of thermosets by dielectric analysis. This alternative is expected to guarantee the final properties of the materials and reduce production time and energy waste in thermosets manufacturing process.*

**Keywords:** *online cure monitoring, dielectric analysis, thermoset materials, epoxy resin.*

# SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 9  |
| 1.1. Considerações iniciais .....   | 9  |
| 1.2. Objetivos.....   | 11 |
| 1.3. Estrutura da dissertação .....   | 11 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA .....  | 13 |
| 2.1. Polímeros termorrígidos .....  | 13 |
| 2.2. A cura em polímeros termorrígidos.....   | 15 |
| 2.3. Resinas epóxi.....   | 16 |
| 2.4. Monitoramento da cura de materiais termorrígidos .....   | 19 |
| 2.5. Método dielétrico.....   | 22 |
| 2.5.1. Princípios de funcionamento da análise dielétrica (DEA) aplicada ao monitoramento da cura de termorrígidos ..... | 22 |
| 2.5.2. Instrumental para monitoramento da cura via análise dielétrica .....   | 27 |
| 2.5.3. Validação dos resultados obtidos via análise dielétrica para a cura de materiais termorrígidos .....             | 31 |
| 3. MATERIAIS E METODOLOGIA .....  | 34 |
| 3.1. Introdução.....  | 34 |
| 3.2. Materiais utilizados .....   | 35 |
| 3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....   | 35 |
| 3.3.1. DSC dinâmico e isotérmico.....   | 38 |
| 3.3.2. DSC dinâmico na resina curada.....   | 38 |
| 3.4. Análise reológica.....   | 39 |
| 3.5. Análise dinâmico-mecânica (DMA).....   | 42 |
| 3.6. Desenvolvimento do módulo para análise dielétrica.....   | 46 |
| 3.6.1. Seleção e adaptação do sistema de aquisição de dados .....   | 46 |
| 3.6.2. Projeto e usinagem dos sensores interdigitais .....  | 47 |



|  |    |
|--|----|
| 3.6.3. Estudo da frequência para medição em análise dielétrica .....           | 49 |
| 3.7. Análise dielétrica da cura isotérmica da resina epóxi.....                | 50 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 52 |
| 4.1. Caracterização, seleção e validação do ciclo de cura da resina epóxi..... | 52 |
| 4.1.1. Calorimetria exploratória diferencial.....                              | 52 |
| 4.1.2. Análise reológica .....   | 55 |
| 4.1.3. Análise dinâmico mecânica .....   | 58 |
| 4.2. Desenvolvimento do protótipo para análise dielétrica .....                | 59 |
| 4.2.1. Sensor Interdigital .....   | 59 |
| 4.2.2. Estudo da frequência para realização da análise dielétrica.....         | 60 |
| 4.3. Análise dielétrica da cura .....  | 63 |
| 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....                         | 67 |
| 5.1. Conclusões.....   | 67 |
| 5.2. Sugestões para trabalhos futuros .....                                    | 68 |
| REFERÊNCIAS .....  | 69 |

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Considerações iniciais

Nas últimas décadas, a utilização de materiais compósitos de matriz polimérica e reforço de fibra tem crescido em diversas indústrias, tais como a indústria aeroespacial, aeronáutica, de engenharia civil, automotiva e eólica. Este crescimento se deve às propriedades destes materiais que geralmente estão associadas a redução de peso, redução de custo e melhoria do desempenho do produto final. Neste cenário, destacam-se em volume de utilização os compósitos com matriz termorrígida, e em especial, os que utilizam resinas epóxi em sua composição: o mercado global de resinas epóxi tem previsão para atingir um valor de USD 12,10 bilhões em 2022 [1], tendo como força motriz a industrialização crescente da economia de países como a Índia, China, Rússia e Brasil.

A abrangente utilização de resinas epóxi ocorre em função de suas boas propriedades térmicas, elétricas e desempenho mecânico que estão diretamente relacionados ao processamento destes materiais, e, mais especificamente, ao seu processo de cura ou polimerização. Em razão de suas propriedades excepcionais, estas resinas são amplamente utilizadas como matérias-primas para uma variedade de aplicações, tais como: adesivos, tintas e matrizes de compósitos estruturais. O conhecimento detalhado do manuseio, processamento e da cura das resinas termorrígidas é necessário para um bom aproveitamento de suas propriedades atrativas. Este conhecimento inclui a medição do ponto de gel, da temperatura de transição vítrea, da taxa e cinética de reação, bem como de propriedades dos produtos finais, com destaque em relevância para a medida do grau de cura [2].

Para atingir as características finais desejadas, durante a cura, os termorrígidos são sujeitos a uma reação química irreversível (*crosslinking*) que, em geral, envolve a aplicação de temperatura por um determinado período de tempo. Existem diversos métodos de monitoramento de cura e conseqüente controle destas variáveis de processo, entretanto, sua maioria tem aplicabilidade restrita a laboratórios e não é adaptável a utilização industrial, pois exige equipamentos de custo elevado e que só funcionam em amostras com dimensões restritas [3]. Para a fabricação industrial de peças em larga escala ou com dimensões significativas, estas variáveis de processo se tornam especialmente críticas, não somente pela influência direta nas características do produto final, mas também pela mão de obra, ferramental e custo envolvidos.

Por esta razão, faz-se necessário um controle eficiente das variáveis de processamento baseado em métodos de monitoramento em tempo real, capazes de garantir não só a eficácia do

processo, bem como, uma redução de 10 a 40% do tempo de duração da cura do material compósito, reduzindo o consumo de energia e agilizando o processo produtivo [4]. Métodos alternativos de monitoramento em tempo real da cura de resinas termorrígidas vêm sendo estudados [4,5,6,7] a fim de encontrar soluções aplicáveis para sua utilização em processos de cura industriais. Dentre os métodos com resultados promissores, podemos citar as medições que envolvem propriedades eletromagnéticas [8,9,10] propriedades mecânicas [11,12], e propriedades óticas [13].

As medições baseadas em propriedades eletromagnéticas e, em especial, a chamada análise dielétrica (DEA), apresentam o maior potencial para aplicação como método de monitoramento em tempo real da cura de materiais termorrígidos. Este potencial advém da elevada sensibilidade, da possibilidade da utilização de sensores descartáveis de baixo custo e da inserção de termopares nestes sensores [14]. O princípio da técnica se baseia na medição das propriedades dielétricas da resina durante a cura por meio da utilização de sensores inseridos na peça em processo da fabricação. Estas propriedades são dependentes da viscosidade do material e variam de forma expressiva quando este passa de um estado líquido para gel e atinge, em seguida, a completa solidificação.

A relação entre as propriedades dielétricas e a viscosidade de um polímero termorrígido dependem da formulação, estágio de cura e condições de armazenamento da resina [15], o que permite não só um adequado controle de parâmetros no processamento, mas também sua adaptação com base nas diferentes formulações e no histórico da resina. Outra grande vantagem associada a esta técnica de monitoramento está na sua aplicabilidade em diversos ambientes industriais, dos quais podemos destacar: fornos, prensas e moldes, autoclaves, pultrusoras, extrusoras e injetoras [16].

A análise dielétrica, portanto, vem ao encontro das necessidades industriais de monitoramento e controle de processos de cura de materiais termorrígidos, podendo ser aplicada de forma versátil em pesquisa, desenvolvimento, controle de qualidade e manufatura, visando a melhorar e reduzir o custo destes processos. Neste cenário, o presente trabalho visa desenvolver e validar um módulo para a análise dielétrica da cura de uma formulação comercial de resina epóxi, baseado em uma montagem simples que envolve um sistema de aquisição de dados, um aplicativo computacional para processamento destes dados e um sensor (eletrodo).

## 1.2. Objetivos

O trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de um módulo dielétrico de simples operação e custo reduzido, de forma a representar uma alternativa promissora para aplicação em análise dielétrica como método de monitoramento em tempo real do processo industrial de cura em resinas termorrígidas.

Como objetivos específicos, tem-se:

- Caracterizar a cura de uma formulação comercial de resina epóxi para obtenção de dados comparativos que permitam a validação do módulo dielétrico em desenvolvimento;
- Propor um sistema de aquisição de dados efetivo, bem como, confeccionar um sensor (eletrodo) para efetuar medidas de propriedades dielétricas associadas à cura de resinas termorrígidas;
- Validar o módulo dielétrico desenvolvido por meio da correlação entre os dados obtidos via análise dielétrica e via caracterização convencional da cura de resinas.

## 1.3. Estrutura da dissertação

Este trabalho é composto de cinco Capítulos, conforme descrito a seguir:

### Capítulo 1 - Introdução

Este capítulo apresenta de forma sucinta considerações iniciais acerca do estudo a ser desenvolvido neste trabalho. Expõe-se algumas informações acerca do mercado de termorrígidos, bem como a motivação e objetivos para o desenvolvimento deste trabalho.

### Capítulo 2 – Fundamentação Teórica

Na fundamentação teórica é feito o embasamento teórico necessário para o entendimento do trabalho. São abordados os temas: polímeros termorrígidos, o processo de cura em polímeros termorrígidos, resinas epóxi, técnicas de caracterização da cura em resinas termorrígidas, métodos de monitoramento em tempo real do processo de cura, fundamentos e instrumental para a análise dielétrica.

### Capítulo 3 - Metodologia

São apresentados neste capítulo dados sobre o material utilizado, sobre os equipamentos e as condições de ensaio utilizadas para a caracterização da cura da resina epóxi, bem como,

sobre o desenvolvimento do módulo dielétrico. Também são apresentadas formas de tratamento dos dados obtidos pelas análises e caracterizações.

#### **Capítulo 4 – Resultados e Discussão**

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos a partir da caracterização da cura da resina epóxi (calorimetria exploratória diferencial, análise dinâmico-mecânica e análise reológica). Também são apresentados os resultados relacionados ao desenvolvimento do módulo dielétrico e à caracterização da cura da resina epóxi via análise dielétrica. Os resultados são discutidos com base em trabalhos encontrados na literatura.

#### **Capítulo 5 – Conclusões**

O capítulo 5 apresenta as conclusões desenvolvidas em função análise dos resultados, bem como sugestões para o desenvolvimento trabalhos futuros relacionados ao tema.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Polímeros termorrígidos

De acordo com sua resposta mediante a aplicação de temperatura, os materiais podem ser classificados em termoplásticos ou termorrígidos. Um material termoplástico se comporta como um fluido acima de uma determinada faixa de temperatura, enquanto o aquecimento de um termorrígido ocasiona sua degradação sem que ocorra a passagem por um estado fluido.

Na utilização do termo polímeros termorrígidos fica implícito o fato de que, na estrutura química destes materiais, está presente uma unidade básica de repetição (mero). O termo resinas termorrígidas, por sua vez, carrega um significado menos específico, podendo ser utilizado tanto para os precursores (monômeros ou oligômeros) quanto para o produto final (polímeros). Alguns exemplos típicos de termorrígidos são: resinas a base de fenol e ureia-formaldeídos, poliésteres insaturados e resinas epóxi.

Os polímeros termorrígidos se tornam infusíveis e insolúveis como consequência da formação de ligações cruzadas, que acompanha o processo de cura (polimerização) destes materiais. Sua síntese é baseada em um ou mais monômeros, presentes em quantidade suficiente para formar um gel em determinado momento. Em formulações comerciais, a mistura de diversos monômeros com diferentes estruturas químicas e funcionalidades pode ser utilizada e o gel pode ser formado em reações competitivas entre os diferentes monômeros [17].

Aditivos, tais como carbonato de cálcio, serragem e termorrígidos reciclados pulverizados podem ser utilizados para melhoria das propriedades mecânicas e redução do custo [18]. Fibras curtas (vidro, carbono, celulose, etc.) podem ser utilizadas também com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas. Fibras contínuas (vidro, basalto, aramida, carbono, etc.) são utilizadas na produção de materiais compósitos, nos quais o polímero termorrígido atua como matriz. Outros aditivos usuais são: antioxidantes, pigmentos, aditivos para aumento de resistência e melhoria do processamento.

A maioria das técnicas de processamento utilizadas envolve quatro etapas consecutivas [18]: (i) armazenamento da formulação reativa em temperatura adequada, (ii) geração de fluxo e aquisição de forma através de um molde ou superfície de um substrato, (iii) polimerização (cura) e (iv) desmoldagem, podendo envolver também uma etapa de pós-cura.

O tempo de armazenamento da formulação inicial em função da temperatura é um parâmetro importante para o processamento. Esta primeira etapa é crucial em técnicas em que

a taxa de polimerização deve ser muito baixa para permitir a utilização da solução reativa durante todo o ciclo de processamento, como é o caso da técnica de *filament winding*, onde as fibras de vidro são impregnadas por imersão na solução reativa antes de serem envolvidas no mandril aquecido. Quando a temperatura utilizada na segunda etapa promove a reação da formulação inicial a uma taxa elevada, esta deve ser preparada *in situ* e distribuída no molde ou substrato rapidamente, como é o caso, por exemplo, da moldagem por injeção e reação (RIM).

A segunda etapa define a janela de processamento da formulação termorrígida. Em condições adequadas, a distribuição da resina no molde ou substrato deve ser feita antes do início da polimerização, que aumenta a viscosidade da resina, dificultando este processo. Para técnicas que envolvem a cura mediante aplicação de calor, a terceira etapa deve ser definida com base em um ciclo térmico que permita uma cura rápida com um consumo mínimo de energia [18]. A última etapa, por sua vez, deve ser definida de forma a não promover alterações no formato e superfície da peça final, sendo, eventualmente necessária a pós-cura desta peça com o intuito de melhorar suas propriedades mecânicas.

Diversos esforços têm sido realizados no sentido de diminuir o consumo de energia e aumentar a velocidade de processamento destes materiais. Alguns exemplos são [18]: RIM acoplado à pultrusão, moldagem por transferência de resina de alta velocidade e aquecimento da superfície do molde por indução e utilização de sensores que permitem o controle de processo em tempo real.

O polímero final, se processado de forma adequada, apresenta uma infinita rede tridimensional altamente reticulada [2]. Em geral, estes materiais apresentam boa estabilidade dimensional e térmica, resistência química e propriedades elétricas, e, em razão destas propriedades, sua utilização é bem difundida, abrangendo diferentes campos de aplicação, tais como [2]:

- Indústria aeroespacial: radomes, materiais ablativos para a reentrada atmosférica, partes estruturais das asas e fuselagem, pás de rotor de helicópteros e componentes de mísseis;
- Indústria automotiva: tampas distribuidoras, painéis frontais integrados, pastilhas de freio, tintas ou como substitutos mais leves para materiais metálicos;
- Construção civil: painéis, telhas, telhados e revestimentos, bancadas, construção de casas móveis, espuma de isolamento;

- Indústria elétrica: placas de fiação, elementos poliméricos condutores, tintas condutoras, encapsulamento de pequenos chips de silício a grandes interruptores e bobinas.

Graças às suas propriedades e aplicabilidade, espera-se ainda para os polímeros termorrígidos novos avanços e grandes descobertas em áreas tecnológicas estratégicas. Porém, estes avanços só serão possíveis por meio da especialização e integração de abordagens a partir da estrutura química de precursores de formulação para a concepção sob medida de dispositivos e sistemas que resultem em processos mais atrativos economicamente e menos nocivos ao meio ambiente.

## 2.2. A cura em polímeros termorrígidos

A cura em polímeros termorrígidos consiste na mudança das propriedades físicas e químicas desta resina, por meio de reações de polimerização que acontecem a partir da aplicação de um catalisador, endurecedor, ou energia na forma de luz e calor [16], e ocorrem em três estágios, representados esquematicamente pela Figura 1.

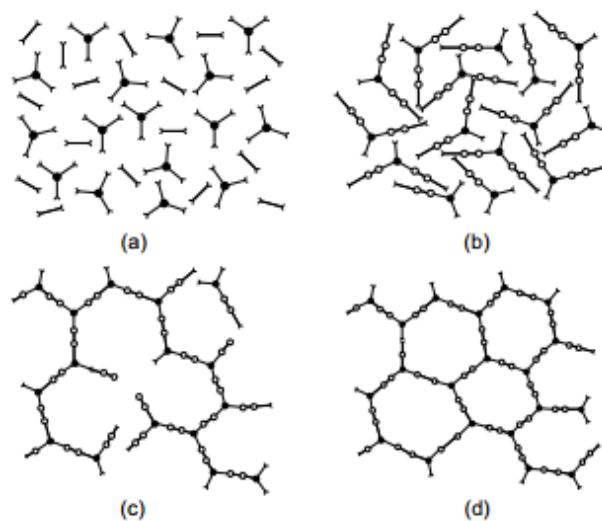


Figura 1 – Estágios de cura resinas termorrígidas: (a) A, (b) B, (c) gelificação e (d) C.

Fonte: [19].

No primeiro estágio (estágio A), também chamado de indução ou pré-gelificação, ocorre a difusão dos reagentes até os sítios de reação, nos quais os monômeros irão reagir e se ligar uns aos outros, formando uma longa cadeia polimérica [19]. Este estágio é também caracterizado por baixa massa molecular, nenhuma formação de rede e valores mínimos de viscosidade [16].



Já no segundo estágio (estágio B), inicia-se a cura a partir da ligação entre as moléculas de monômeros, que passam a formar uma cadeia. Com isso, ocorre a diminuição do número de moléculas e aumento da massa molecular. Na gelificação, a resina se torna mais viscosa e se comporta como um gel [19], o que faz com que haja também a diminuição do coeficiente de difusão. A partir deste ponto, as cadeias poliméricas começam a fazer as chamadas ligações cruzadas entre si, em um fenômeno denominado *crosslinking* [16]. Este fenômeno limita ainda mais o movimento destas cadeias, resultando em um rápido aumento da viscosidade.

Finalmente, no terceiro estágio (estágio C), a resina endurece, e passa a se comportar como um sólido [16], no qual ocorre a difusão, em taxas mínimas, dos sítios de reação remanescentes, seguida da vitrificação e cura completa, com um alto grau de reticulação das cadeias poliméricas [19]. Após a cura completa, a resina termorrígida atinge suas propriedades térmicas e mecânicas finais, a partir da formação de um material vítreo com características de um sólido predominantemente elástico [20].

As mudanças que ocorrem durante a cura são irreversíveis, e, os fenômenos macroscópicos mais importantes do processo de cura de resinas termorrígidas são a gelificação e a vitrificação. Na gelificação, o sistema passa de um estado líquido viscoso para um gel com comportamento elástico [20], o que provoca uma desaceleração do processo de cura, devido à diminuição da mobilidade do sistema pelo aparecimento de ligações cruzadas. Enquanto que na vitrificação, o polímero perde sua fluidez, e, por consequência, deixa de ser processável, atingindo o formato e espessura finais [21].

### **2.3. Resinas epóxi**

As resinas epóxi são a classe de polímeros termorrígidos mais importante, largamente utilizadas como adesivos estruturais e matrizes para compósitos [22]. São polímeros termorrígidos obtidos a partir de uma reação de polimerização que acontece em duas etapas. A primeira etapa consiste na obtenção de um pré-polímero de epóxi, e a segunda a polimerização (cura) deste polímero, por meio de agentes de cura que levam à obtenção do produto final: uma resina com elevado grau de reticulação [23].

Por apresentarem boas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas, bem como inúmeras formas de processamento, as resinas epóxi são industrialmente aplicáveis, podendo ser amplamente utilizadas como: tintas, adesivos, revestimentos e matrizes para compósitos [24]. Estas propriedades estão diretamente relacionadas à escolha do agente e do ciclo de cura.

A cura de resinas epóxi é caracterizada pela presença de um grupo éter cíclico de três

membros, geralmente chamados de epóxi ou oxirano, cuja estrutura química está apresentada na Figura 2.

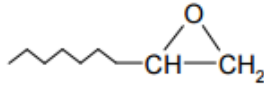


Figura 2 - Estrutura química representativa do epóxi.

Fonte: [23].

Os monômeros bisfenol A e epícloridrina, cujas estruturas químicas estão apresentadas nas Figura 3 e 4, respectivamente, são o par de monômeros mais utilizados na preparação do pré-polímero epoxídico: éter diglicídílico de bisfenol A (DGEBA – *diglycidyl ether of bisphenol A*), de estrutura química apresentada na Figura 5.

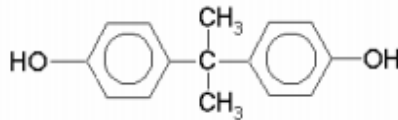


Figura 3 - Estrutura química do bisfenol A.

Fonte: [23].

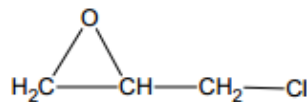


Figura 4 - Estrutura química da epícloridrina.

Fonte: [23].

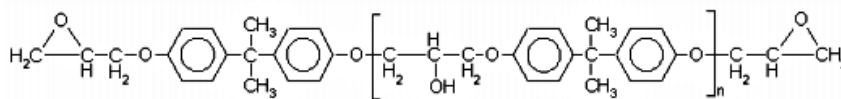


Figura 5 - Estrutura química do éter diglicídílico de bisfenol A.

Fonte: [23].

Os diferentes tipos de resinas DGEBA são distinguidos por meio do índice  $n$ . Para  $n$  nulo, a resina epóxi DGEBA é chamada de resina básica, e, conforme os valores para este índice crescem, são identificadas resinas com elevadas viscosidades, podendo atingir o estado sólido [23]. Dentre os possíveis sistemas epoxídicos, um dos mais utilizados é o constituído pela resina epóxi DGEBA e pelo endurecedor anidrido hexahidroftálico (HHPA), cuja estrutura química se encontra na Figura 6. A reação deste tipo de sistema produz um polímero rígido, com elevada

temperatura de transição vítrea ( $\sim 120^{\circ}\text{C}$ ), com boa resistência térmica e mecânica e elevada rigidez dielétrica [23].

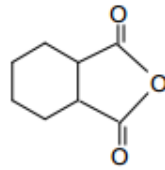


Figura 6 - Estrutura química do anidrido hexahidroftálico (HHPA).

Fonte: [23].

O produto final da reação de cura da resina epóxi e do endurecedor é um polímero com cadeias longas e ligações cruzadas tridimensionais, que, juntamente com a reticulação, caracterizam o grau de cura do material [23]. Grau este que, por sua vez, impacta diretamente nas propriedades mecânicas e térmicas do polímero. A estrutura química com ligações cruzadas do epóxi DGEBA curado com o endurecedor HHPA está representada na Figura 7.

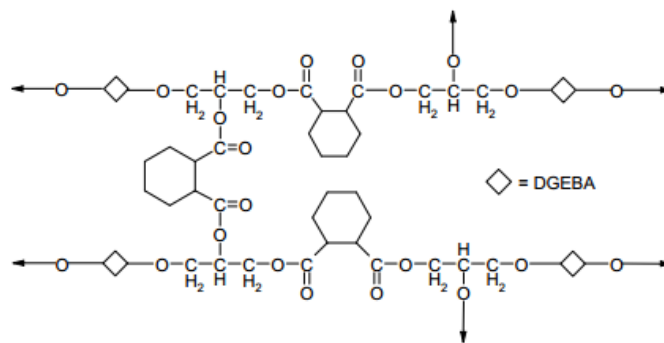


Figura 7 - Estrutura química do epóxi DGEBA curado com endurecedor HHPA.

Fonte: [23].

A reação de cura de resinas epóxi segue a cinética de cura ou polimerização por etapas de reações auto catalíticas de ordem  $n$  [23], e sua cinética consiste de três estágios distintos: indução, caracterizado pela difusão no estado líquido das moléculas da resina e do endurecedor; estágio de gelificação, no qual o processo é descrito pela cinética química de Arrhenius, e por último, pelo estado de vitrificação, no qual a reação de reticulação, governada pela difusão no estado sólido, é completada, levando à formação de uma estrutura rígida, de elevada resistência mecânica [25].

As resinas epóxi apresentam propriedades que as proporcionam uma posição de destaque quanto à versatilidade de aplicações. Algumas das razões para sua extensa utilização estão listadas a seguir [26]:

- Flexibilidade na seleção de monômeros e co-monômeros permitindo a obtenção de uma variedade de produtos: de baixas a altas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ );
- Possibilidade de utilização e combinação de diferentes técnicas de polimerização, adaptáveis as necessidades do processo produtivo;
- Baixíssima contração durante a polimerização (para algumas formulações permitem até a desconsideração completa dos efeitos desta contração);
- Alta adesão em inúmeras superfícies em razão dos grupos polares presentes na estrutura;
- Possibilidade de introdução de diferentes agentes modificadores para obtenção de determinadas propriedades óticas, mecânicas, etc.

Embora as mesmas formulações e técnicas de processamento de resinas epóxi sejam utilizadas desde sua invenção na maioria das aplicações, nas últimas duas décadas, algumas inovações foram produzidas em razão da combinação de diversos fatores isolados [26]. Inovações no setor industrial levaram ao desenvolvimento de novos materiais, tais como resinas epóxi termoplásticas [27] e epoxiacrilatos para tintas de alta performance [28].

Fatores ambientais e econômicos também estão associados de forma mandatória às inovações em resinas epóxi [18]: nota-se a busca recorrente por matérias primas recicláveis e processos produtivos mais econômicos, o que resulta em pesquisa e desenvolvimento de novas formulações e técnicas de controle de processo capazes de reduzir os custos com ferramental, mão de obra e energia, sendo estes os principais desafios associados à contínua expansão da utilização de resinas epóxi.

## **2.4. Monitoramento da cura de materiais termorrígidos**

O processamento de materiais compósitos de matriz termorrígida é considerado tecnologia de ponta, devido às características dos produtos obtidos, tais como boas propriedades mecânicas aliadas à baixa massa específica [20]. A cura destes materiais envolve simultaneamente transferência de momento e massa, juntamente com reações químicas em um sistema multifásico com propriedades do material dependentes do tempo e das condições de contorno [4], sendo assim, deve ser controlada de perto. O objetivo desse controle é promover condições necessárias distinguir os diferentes estágios da formação estrutural a fim de definir a janela de tempo do processo; identificar o grau de cura que atende aos requisitos mínimos; e definir o ciclo de cura ótimo para uma dada resina [29].

Uma vez que as propriedades mecânicas de materiais termorrígidos são dependentes do histórico da cura, o monitoramento deste processo garante a qualidade e melhoramento das propriedades destes materiais [30]. Usualmente, este monitoramento é limitado ao controle de tempo e temperatura, de acordo com as instruções do fornecedor da resina termorrígida. Porém, a utilização de sistemas mais avançados de controle de cura pode trazer diversas vantagens, tais como: adaptação do programa de cura de acordo com o tempo de armazenamento e integridade química da resina [3], indicação do momento em que a cura está completa, repetibilidade e, conseqüentemente, maior qualidade, redução do desperdício e do tempo e energia gastos na cura.

A maioria dos métodos de controle do processo de cura tem sua aplicação voltada para utilização em amostras de tamanho reduzido em experimentos laboratoriais, que por vezes não traduzem a realidade do processamento de uma peça de dimensões reais voltadas para a indústria aeronáutica, por exemplo. Dentre estas técnicas, podemos citar: calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), cromatografia líquida de alta performance (HPLC), cromatografia por permeação de gel. Dentre os métodos alternativos que vêm sendo desenvolvidos, destacam-se as técnicas de monitoramento dielétrico, acústico, ultrassônico e por medidor de tensão de fibra ótica.

O método dielétrico é bem estabelecido [7] e promove uma medida indireta do estágio de cura por meio do acompanhamento das propriedades dielétricas de permissividade e resistividade da resina termorrígida [16]. O instrumental é composto de um sensor (eletrodo), inserido no material e conectado a um dispositivo capaz de gerar um campo elétrico alternado [4]. Como a resina termorrígida apresenta um comportamento dielétrico, a combinação entre esse eletrodo e o material compósito forma um capacitor. O acúmulo de carga deste capacitor depende da capacidade dos dipolos e íons, presentes nas moléculas poliméricas da resina, em acompanhar o campo elétrico alternado nos diferentes estágios da cura [6].

O método acústico, por sua vez, se baseia na indução de uma vibração no componente que está sob o ciclo de cura, por meio de um impulso mecânico ou uma excitação de onda sonora [3]. A resposta vibracional é detectada utilizando um transdutor [5] e depende da geometria, propriedades elásticas e da densidade do material [3]. Portanto, variações no sinal de resposta podem ser utilizadas para indicar mudanças na rigidez e densidade do mesmo [5], características estas que variam de acordo com o processo de cura.

As frequências naturais do material aumentam em amplitude, conforme o processo de cura avança [3], em razão do aumento da rigidez. Desta forma, este método também permite a caracterização do material com relação à rigidez e tensão residual. Entretanto, a correlação entre dados acústicos e propriedades físicas é necessária [5]. Algumas dificuldades podem limitar sua aplicação industrial, tais como: a necessidade de o molde permitir livre vibração da amostra, caso contrário, a relação entre sinal e ruído será muito baixa e os resultados não serão confiáveis [3]; e a interferência externa de vibração à qual o equipamento de medição está sujeito [3]. Também pode se fazer necessário o uso de um guia de ondas para moldes em temperatura elevada, que irá permanecer na peça final, podendo se tornar um concentrador de tensão e ser prejudicial a integridade da estrutura [3].

No método ultrassônico, um transdutor é utilizado para gerar uma onda ultrassônica no material, fornecendo dois parâmetros que podem ser medidos para a análise em tempo real do processo de cura: o tempo para que a onda transpasse o material (velocidade da onda) e a energia absorvida pelo material (atenuação). Estes dois parâmetros são sensíveis a mudanças nas características viscoelásticas de redes macromoleculares em formação [31]. A velocidade do som em um meio material depende de sua densidade e de seu módulo de elasticidade, portanto, o atraso entre o sinal transmitido e o sinal detectado reflete diretamente o estado de cura, quando as variações de densidade e espessura são desprezíveis [3]. Durante a cura, a velocidade da propagação da onda no compósito aumenta, conforme a matriz passa do estado líquido para gel e, por fim, para um sólido viscoelástico.

As principais vantagens associadas ao método ultrassônico são seu caráter não destrutivo, a possibilidade de monitorar com elevada sensibilidade todo o processo de cura e sua utilização *in situ* e em tempo real durante o processamento dos materiais termorrígidos, podendo prever suas propriedades finais [31]. Entretanto, existem ainda algumas dificuldades associadas à utilização do ultrassom, como por exemplo: a instabilidade a longo prazo de transdutores em temperaturas elevadas [31], a falta de instrumentos ultrassônicos para uso industrial, e a necessidade de um meio de acoplamento fluido entre o transdutor ultrassônico e o material a ser monitorado [31], o que pode afetar a precisão da medida.

A inserção de fibras óticas durante o processo de manufatura também é uma técnica recentemente considerada para o monitoramento da cura de termorrígidos, baseada em dois principais métodos: a reflexão de Fresnel e o monitoramento de tensão utilizando sensores Fiber Bragg Grating (FBG) [3]. No primeiro método, a variação do índice de refração na interface entre a fibra ótica e a resina é medida, detectando o aumento do índice de refração em uma cura

isotérmica que acompanha a reação de cura [32]. Entretanto, este é um método apenas qualitativo e restrito à cura isotérmica, nos quais o efeito da temperatura no índice de refração é minimizado. No caso da utilização de sensores de FBG, a inserção destes sensores em materiais compósitos não só permite o monitoramento da cura durante a concepção do material, mas também o monitoramento de sua vida útil, prevenindo sua falha [33]. Usualmente, o sensor é colocado no interior do material compósito, monitorando a mudança no comprimento de onda e, portanto, na tensão durante a cura.

Conforme citado anteriormente, os sensores de FBG já são por vezes inseridos em peças com o objetivo de monitorar a vida útil e prevenir falhas. Assim, utilizá-los também com o intuito de monitorar o processo de cura pode ser uma alternativa interessante do ponto de vista econômico. Entretanto, a sensibilidade aos danos deste tipo de sensor pode ser prejudicada durante sua integração ao processo produtivo da peça, inviabilizando sua utilização.

É razoável afirmar que dentre os métodos de monitoramento de cura online possíveis, o método dielétrico se apresenta como o mais promissor [30] para aplicação na cura de materiais termorrígidos, podendo monitorar de forma simples, contínua e com custo relativamente baixo a química da cura da resina durante todo o processo, partindo do monômero líquido até o sólido com ligações cruzadas [6]. Por esta razão, este foi o método escolhido para o desenvolvimento deste trabalho, sendo discutido de forma mais detalhada a seguir.

## **2.5. Método dielétrico**

### **2.5.1. Princípios de funcionamento da análise dielétrica (DEA) aplicada ao monitoramento da cura de termorrígidos**

A resposta dielétrica da resina termorrígida é função da condutividade iônica, e varia conforme a progressão da cura em razão da orientação dos dipolos elétricos permanentes com a intensidade do campo elétrico [35], da presença e mobilidade de impurezas e aditivos utilizados na manufatura do polímero [34], e da diminuição do momento dipolar por unidade de volume pelo aumento do comprimento da cadeia polimérica e da densidade de reticulação [36].

As propriedades dielétricas de condutividade ( $\sigma$ ) e permissividade ( $\rho$ ) estão associadas com a corrente iônica e rotação dos dipolos no material [16] e a influência dos íons e dipolos pode ser separada a fim de se considerar seus efeitos individuais, conforme demonstrado na Figura 8, em que  $V_{exc}$  representa a tensão aplicada e  $I_{res}$  a corrente resultante.

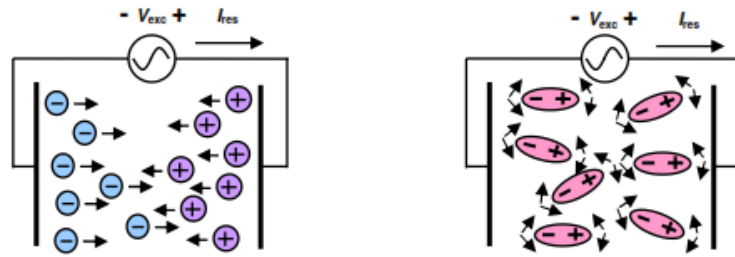


Figura 8 - Mobilidade iônica (esquerda) e rotação de dipolos (direita) em um material mediante aplicação de tensão alternada.

Fonte: [16].

O fluxo de íons sob a influência de um campo elétrico é responsável pela corrente condutiva, e, portanto, pela condutividade  $\sigma$ , e, por seu inverso: a resistividade. Conseqüentemente, o efeito deste fluxo pode ser modulado como uma condutância [16] que pode ser dependente da frequência e varia em função do meio: íons podem fluir mais facilmente em materiais com baixa viscosidade e têm sua mobilidade dificultada conforme a viscosidade aumenta. Para o monitoramento da cura, é conveniente observar a viscosidade iônica ( $IV$ ) apresentada pela Equação 1, sendo propriedades dielétricas a condutividade ( $\sigma$ ) e a permissividade ( $\rho$ ).

$$IV = \frac{1}{\sigma} = \rho \quad (1)$$

Um dos tipos de análise que podem ser feitos para identificação desta resposta é a análise dielétrica (DEA) por impedância complexa. Este tipo de análise é muito utilizado para o monitoramento do processo de cura, pois fornece informações para a resposta dielétrica de materiais em nível molecular, sendo, portanto, apropriada para o estudo do fenômeno da relaxação molecular em polímeros termorrígidos [37].

O comportamento do módulo da impedância complexa ( $|Z|$ ) em função do tempo para o processo de cura de um material termorrígido está apresentado na Figura 9. O aquecimento inicial visa atingir a temperatura para a cura isotérmica da resina a partir da temperatura ambiente. Isto causa um decréscimo inicial na impedância em razão da diminuição da viscosidade e elevada mobilidade inicial das impurezas. Concluída a etapa de aquecimento, em temperatura constante, a reação ocorre com aumento da viscosidade e conseqüente aumento de  $|Z|$ . Quando a cinética de reação passa a ser ditada pelo regime de Arrhenius, ocorre o aumento exponencial do módulo da impedância [38] e, por fim, no momento em que a formação de ligações cruzadas se completa, o processo passa a ser regido pela difusão no estado sólido [38],



resultando em valores elevados e quase constante para  $|Z|$ , em razão da baixa mobilidade dos íons.

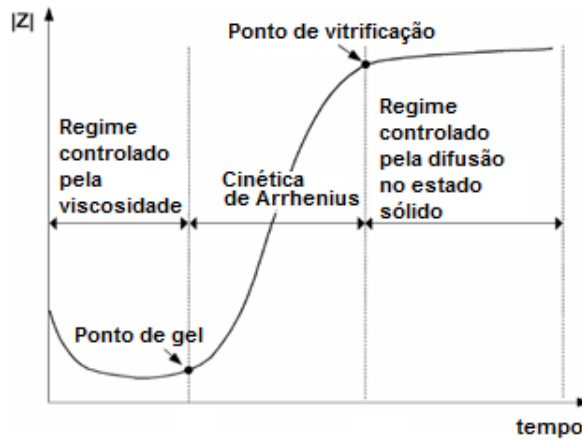


Figura 9 - Relação entre estágios de cura e impedância para resinas termorrígidas.

Fonte: [38].

Para as resinas epóxi, a resposta dielétrica se origina principalmente em razão da presença dos dipolos resultantes da separação de cargas dos monômeros durante a polimerização, contando também com uma contribuição da presença de íons sódio e cloreto resultantes do processo de fabricação do DGEBA. Considerando-se a orientação molecular dos dipolos e a condutividade iônica, mediante a presença de um campo elétrico  $E$ , as  $n$  espécies de cargas presentes na resina adquirem uma velocidade  $v_i$ . Admitindo-se um comportamento linear,  $v_i$  é proporcional a  $E$  conforme a Equação 2.

$$v_i = u_i E \quad (2)$$

Para  $N_i$  íons da espécie  $i$  por unidade de volume com intensidade de carga  $q_i$  nos  $n$  íons, a condutividade iônica ( $\sigma$ ) pode ser expressa pela Equação 3.

$$\sigma = \sum_i q_i N_i u_i \quad (3)$$

Utilizando a lei de Stokes, a relação entre a mobilidade dos íons e as propriedades das resinas pode ser examinada quantitativamente [39]. A mobilidade de uma esfera de raio  $r_i$  em um meio com viscosidade  $\eta$  e sujeito a uma força  $q_i E$  é dada pela Equação 4, o que faz com que o sistema da resina possa ser comparado a eletrólito. Desta forma, os efeitos de polarização de eletrodos comuns podem ser observados de forma análoga nas resinas [39].

$$u_i = \frac{q_i}{6\pi\eta r_i} \quad (4)$$

Conforme mencionado anteriormente, a análise dielétrica é feita por meio da aplicação de um campo elétrico capaz de gerar uma corrente alternada na amostra. A medida da impedância é, em outras palavras, a medida da oposição oferecida pelos íons e dipolos da amostra à passagem desta corrente para uma dada frequência. Esta grandeza é representada como uma quantidade complexa no diagrama de Argand-Gauss e consiste de uma componente real  $Z'$  e uma componente imaginária  $Z''$ , conforme apresentado na Figura 10.

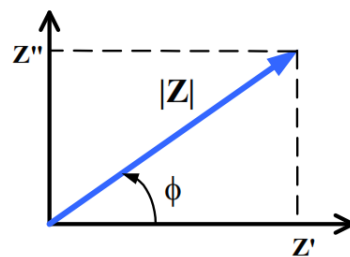


Figura 10 - Representação das componentes real e imaginária da impedância complexa.

Fonte: [39].

A partir desta representação, a impedância complexa pode ser descrita pela Equação 5, e suas componentes real e imaginária calculadas e relacionadas conforme apresentados pelas Equações 6 a 9.

$$Z = Z' - jZ'' \quad (5)$$

$$Z' = |Z|\cos\phi \quad (6)$$

$$Z'' = |Z|\sen\phi \quad (7)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (8)$$

$$\tan\phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (9)$$

O circuito equivalente para a amostra de resina termorrígida sob medida de impedância é do tipo  $RC$  conforme apresentado pela Figura 11, cuja impedância equivalente é dada pela Equação 10, em que  $\omega = 2\pi f$  (frequência angular) e  $f$  é a frequência em Hz.

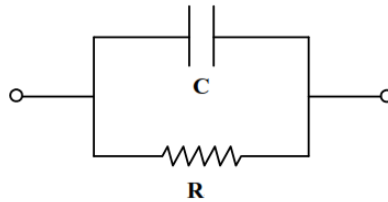


Figura 11 - Circuito RC equivalente para a amostra sob medida de impedância.

Fonte: Adaptado de [39].

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - j \cdot \frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (10)$$

As componentes real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade complexa ( $\epsilon^*$ ) se relacionam com as componentes real e imaginária da impedância conforme as Equações 11 e 12, em que  $C_0$  é a capacitância do sensor (célula aberta) vazio.

$$\epsilon' = \frac{Z''}{\omega C_0 Z^2} \quad (11)$$

$$\epsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0 Z^2} \quad (12)$$

A relação matemática entre a permissividade imaginária e a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) para análises em baixa frequência é dada pela Equação 13, em que  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo ( $8,85 \times 10^{-12}$  farad/m).

$$\sigma = \omega \epsilon'' \epsilon_0 \quad (13)$$

Conforme apresentado na Equação 1 (Capítulo 2, Seção 2.5.1), a resistividade é o inverso da condutividade elétrica, e a partir dos valores de resistividade da amostra ( $\rho$ ) é possível calcular a viscosidade iônica ( $IV$ ) definida por Lee [16]. A viscosidade iônica permite o acompanhamento da cura de materiais termorrígidos de maneira análoga àquela descrita anteriormente para a impedância complexa: nos primeiros momentos,  $IV$  atinge seu ponto de mínimo em função do aquecimento à qual a amostra é submetida. Em seguida, seus valores

começam a crescer de forma abrupta. Quando esta grandeza atinge seu valor máximo e permanece constante, a polimerização está concluída e a resina está completamente curada [14]. Este comportamento está ilustrado graficamente na Figura 12.

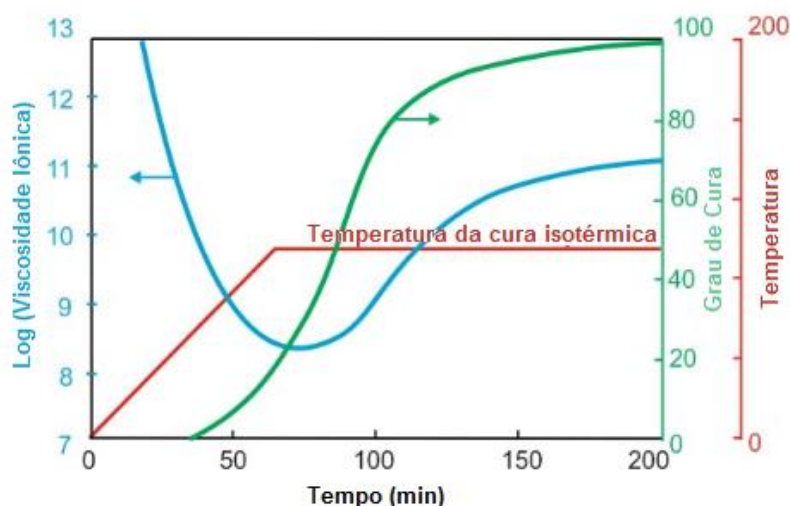


Figura 12 – Viscosidade iônica *versus* grau de cura para uma resina termorrígida.

Fonte: Adaptado de [40].

### 2.5.2. Instrumental para monitoramento da cura via análise dielétrica

O instrumental para análise dielétrica é composto por sensores (eletrodos) que estão em contato com o material a ser analisado, conectados a um dispositivo capaz de gerar um campo elétrico alternado, bem como medir a resposta do material. A Figura 13, apresenta um exemplo de montagem para análise dielétrica em uma amostra de tecido de fibra de vidro pré impregnado com resina poliéster em um processo de cura mediante aplicação de temperatura e vácuo. Nesta montagem, é possível observar a presença de um termopar, para a medição e controle da temperatura de cura, bem como o sensor dielétrico em contato com a amostra, a partir do qual tem-se um cabo para conexão com o dispositivo responsável pela geração de campo e medição das propriedades dielétricas.

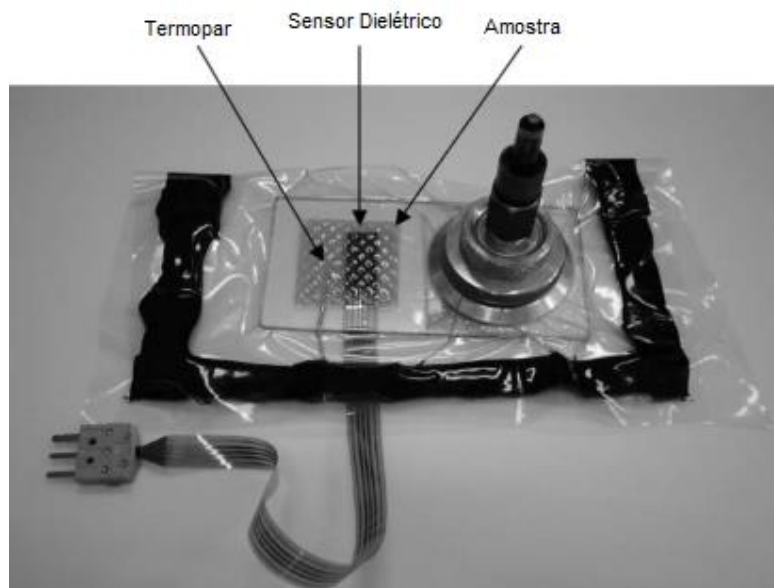


Figura 13 - Montagem para análise dielétrica da cura de tecido de fibra de vidro pré impregnado com resina poliéster.

Fonte: Adaptado de [41].

Na literatura, os dispositivos mais utilizados para este fim são: dieletrômetros [41,42], pontes LCR [43,44], analisadores de impedância [44,39] entre outros desenvolvidos pelos próprios autores [4,38,30]. Também já existem no mercado algumas opções de analisadores de impedância que podem ser aplicados em análises laboratoriais e industriais, tais como o Analisador Dielétrico DEA 288 *Epsilon*, NETZSCH [45] (Figura 14) ou o Monitor Dielétrico de Cura LT-451, Lambient Technologies [46], embora apresentem elevado custo especialmente quando necessária sua importação.



Figura 14 – Analisador dielétrico *Epsilon* DEA288 em versão insutrial (NETZSCH).

Fonte: Adaptado de [45].

De acordo com o posicionamento do sensor, existem duas principais configurações para os equipamentos de monitoramento de cura via análise dielétrica com aplicação industrial [3]: a primeira está baseada na inserção do sensor na peça em manufatura e da permanência desse

sensor no produto final, cujas principais desvantagens estão associadas ao fato de que a cura só é monitorada de forma localizada nos pontos onde há sensores; bem como à atuação do sensor como um concentrador de tensões, afetando o desempenho mecânico do produto final. Um segundo tipo de configuração envolve a utilização de sensores do tipo placa, que realizam a medida através de toda a espessura da amostra, estando localizados nos moldes do ferramental que fabrica a peça. Embora esta montagem ofereça a vantagem de medir o estado de cura do material em maiores extensões com sensores reutilizáveis, sua aplicabilidade está restrita à processos de fabricação que utilizem moldes rígidos e bipartidos.

Com relação à primeira configuração, mais abrangente, os sensores mais utilizados para inserção na amostra são do tipo placas paralelas e interdigitais, conforme apresentado pela Figura 15. As placas paralelas apresentam vantagens com relação à simplicidade de manufatura, porém sua distância de separação ( $D$ ) não pode ser controlada de maneira precisa, especialmente em processos que envolvem a aplicação de pressão para conformação de peças. Nesta situação, o quociente  $\varepsilon''/\varepsilon'$ , denominado fator de perda, é utilizado, pois não varia em função de  $D$ , sendo, porém limitado e não fornecendo informações acerca da resistividade. Portanto, os eletrodos interdigitais vêm sendo utilizados [41,30,47] como uma alternativa mais precisa. Os sensores interdigitais apresentam uma estrutura planar com geometria fixa, que não varia em função da aplicação de pressão, bem como da expansão e/ou contração do material em análise, podendo medir de forma precisa as propriedades dielétricas e conseqüentemente a viscosidade iônica [16].

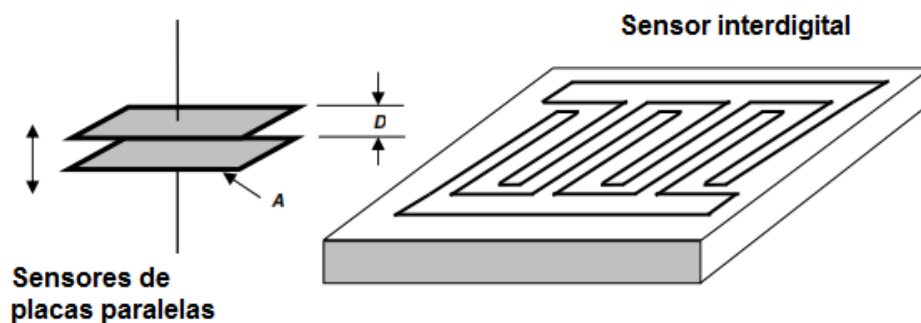


Figura 15 - Geometrias de sensores: placas paralelas e interdigital.

Fonte: Adaptado de [16].

Conforme mencionado anteriormente, para o cálculo da resistividade, é necessário o valor da capacitância  $C_0$  do sensor. Para os sensores de placas paralelas, a capacitância  $C_0$  é

dada pela Equação 14, em que  $A$  representa a área da seção transversal do capacitor, a partir da qual a relação  $\frac{A}{D}$  é calculada de forma simples a partir das dimensões do sensor.

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{D} \quad (14)$$




Quando a medida envolve a utilização de sensores interdigitais, o cálculo da relação  $\frac{A}{D}$ , que permite então o cálculo de  $C_0$  em função da geometria do sensor, é baseado na norma ASTM E2039 [48], de acordo com a Equação 15, em que  $C_{ar}$  é a capacitância do sensor medida ao ar, e  $C_{substrato}$  é a capacitância do substrato e pode ser calculada de acordo com a Equação 16, em que  $\varepsilon'_{cal.mat}$  e  $C_{cal.mat}$  são a permissividade relativa e capacitância do material de referência escolhido.

$$\frac{A}{D} = \frac{C_{ar} - C_{substrato}}{\varepsilon_0} \quad (15)$$

$$C_{substrato} = \frac{\varepsilon'_{cal.mat} \times C_{ar} - C_{cal.mat}}{\varepsilon'_{cal.mat} - 1} \quad (16)$$

Estudos vem sendo direcionados ao desenvolvimento de sensores capazes de medir o grau de cura de resinas termorrígidas e permanecer nas peças finais sem oferecer prejuízos às propriedades mecânicas dos componentes finais [14,40,43]. Exemplos de sensores interdigitais já existentes no mercado estão apresentados na Tabela 1. Fatores como o design, rigidez e flexibilidade, espessura, resistência à temperatura, geometria e custos devem ser levados em conta no desenvolvimento de sensores para que sua utilização seja eficiente na obtenção de resultados para o monitoramento da cura de compósitos termorrígidos em aplicações industriais.

Tabela 1 - Exemplos de sensores interdigitais disponíveis no mercado (NETZSCH).

| Tipo de sensor   | Temperatura máxima de operação | Espaçamento entre as trilhas | Principais aplicações                                  |
|--|--------------------------------|------------------------------|--|
| <br>Mini IDEX (Eletrodo interdigital) | 275°C                          | 100µm                        | Resinas em geral (espaçamento pequeno)                 |
| <br>IDEX (Eletrodo interdigital)      | 275 °C                         | 115 µm                       | Resinas em geral (epóxi, poliéster, poliuretano, etc.) |
| <br>IDEX com filtro                 | 275 °C                         | 115 µm                       | Compósitos de fibra de carbono com matriz termorrígida |

Fonte: Adaptado de [45].

### 2.5.3. Validação dos resultados obtidos via análise dielétrica para a cura de materiais termorrígidos

Dentre as principais técnicas utilizadas na validação dos resultados obtidos via DEA da cura de materiais termorrígidos, destacam-se quanto à utilização a calorimetria exploratória diferencial e a análise reológica. Utilizadas por diversos autores [25,47,41], estas técnicas são aplicadas de forma comparativa em trabalhos que envolvem o desenvolvimento de dispositivos de aquisição de dados e sensores para DEA, com o intuito de verificar se as informações relacionadas às etapas e progressão da cura obtidas por estes estão de acordo com os valores identificados via técnicas convencionais de caracterização.



O grau de cura obtido via DSC, por exemplo, é utilizado por diversos autores [47,41,38] como base para a comparação e validação dos dados obtidos via DEA. Lee e Kim (2004) utilizaram esta grandeza em conjunto com o fator de dissipação obtido via DEA para propor um algoritmo capaz de prever o grau de cura de resinas termorrígidas a partir da medida do fator de dissipação [47]. Shigue et. al (2004) confrontaram resultados de impedância complexa (DEA) e grau de cura (DSC), conforme apresentado na Figura 16, a fim de validar a utilização da medida de impedância como técnica de monitoramento do processo de cura de resinas epóxi [38]. Os resultados obtidos pelos autores, portanto, confirmam que o cálculo grau de cura obtido via análise DSC pode ser utilizado com o objetivo de validar a sensibilidade da resposta dielétrica a mudanças químicas e reológicas da resina termorrígida sob processo de cura.

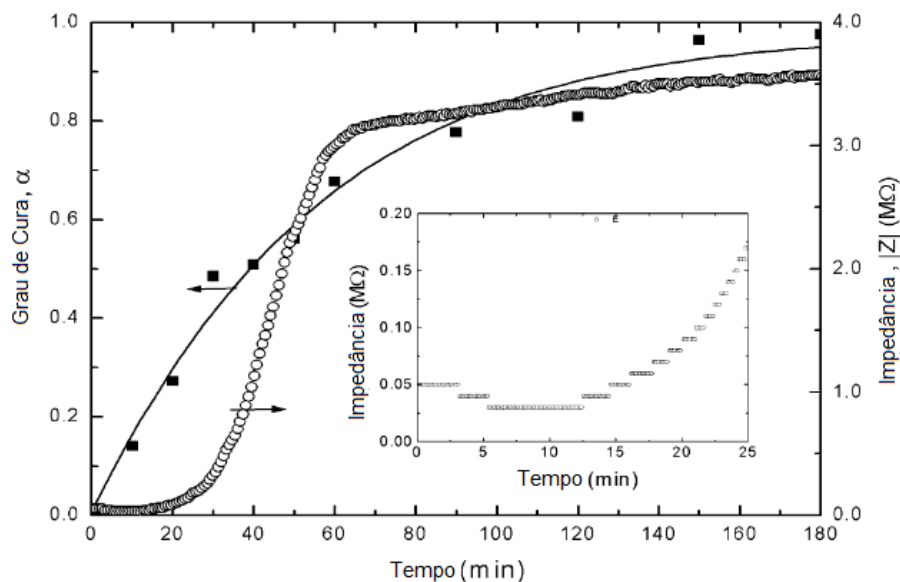


Figura 16 - Grau de cura (DSC) e impedância complexa (DEA) em função do tempo.

Fonte: Adaptado de [38].

Com relação a análise reológica, sua relevância como fonte de dados comparativos para a análise dielétrica pode ser exemplificada pelo trabalho desenvolvido por Lee (2014). O autor confronta os dados de viscosidade obtidos via análise reológica (viscosidade mecânica) e dielétrica (viscosidade iônica) durante a cura não-isotérmica de uma dada formulação de resina epóxi e afirma que as curvas obtidas para as duas grandezas (Figura 17) apresentam uma forte correlação desde o início da cura, até a gelificação (aproximadamente 135min). Em seguida, a chamada viscosidade mecânica aumenta da forma abrupta, se tornando imensurável enquanto a viscosidade iônica continua variando conforme a rede tridimensional do polímero cresce,

validando assim a utilização da DEA como forma de monitoramento da cura da resina em toda sua extensão.

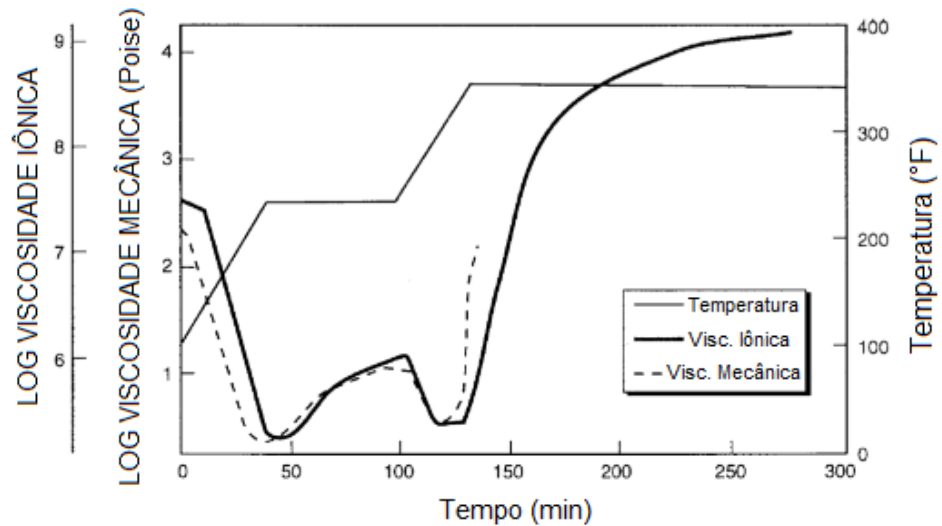


Figura 17 - Viscosidade mecânica (análise reológica) *versus* viscosidade iônica (análise dielétrica).

Fonte: Adaptado de [16].

Outros exemplos de técnicas utilizadas também de forma comparativa na validação de medidas em DEA são a espectroscopia de Raman e a análise dinâmico-mecânica. McIlhagger et al. (2000) utilizaram a análise DMA para determinar o tempo de gel da resina mediante a simulação do ciclo de cura da resina no equipamento, comparando este valor com o tempo de gel obtido via análise DEA [49]. A espectroscopia Raman, por sua vez, foi utilizada por Hardis et al. (2013) como um método alternativo ao DSC, para o cálculo do grau de cura de uma formulação de resina epóxi e posterior comparação com a técnica de DEA [50].

### 3. MATERIAIS E METODOLOGIA

#### 3.1. Introdução

A Figura 18 apresenta um fluxograma que expõe de forma resumida a metodologia utilizada no presente trabalho. As principais etapas estão em amarelo e as ações que compõem cada etapa estão em branco, contendo, em alguns casos, uma breve exposição de seus objetivos. O fluxograma está disposto em uma ordem que visa favorecer o entendimento do leitor acerca do desenvolvimento do trabalho e suas etapas estão descritas de forma detalhada nos itens a seguir deste Capítulo, em função das técnicas de caracterização utilizadas. Todos os ensaios foram realizados em equipamentos do Núcleo de Tecnologia em Compósitos (NTC), localizado no Campus José Rodrigues Seabra, da Universidade Federal de Itajubá.



Figura 18 - Fluxograma da metodologia utilizada no presente trabalho.

Fonte: Autor.

## 3.2. Materiais utilizados

Todas as análises foram realizadas em misturas estequiométricas de resina epóxi Araldite® LY5052 e endurecedor Aradur® 5052, na proporção mássica de 100g de resina para 38g de endurecedor, conforme indicação do fabricante. A resina em questão apresenta baixa viscosidade e fácil impregnação em materiais de reforço, bem como elevada resistência à temperatura, excelentes propriedades mecânicas e dinâmicas após a cura, sendo indicada para utilização em processos de laminação úmida (*wet lay-up*), moldagem por transferência de resina (RTM), moldagem por compressão e *filament winding* [51]. De acordo com o fornecedor, o tempo de gel desta formulação de epóxi varia entre 14 e 17 minutos (para 80°C) e as temperaturas de transição vítrea e de pico de  $\tan\delta$  estão entre 50 e 123°C, e entre 52 e 133°C, respectivamente, em função do ciclo de cura escolhido.

## 3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial mede a diferença de fluxo de calor (ou potência) entre uma determinada amostra e um material de referência, enquanto ambos estão sujeitos a um dado programa de temperatura, que pode ser composto tanto por ciclos de aquecimento e/ou resfriamento (rampas) como por ciclos isotérmicos, nos quais a temperatura é mantida constante por um certo intervalo de tempo. Como resultado, usualmente, são obtidas curvas de fluxo de calor em função do tempo e temperatura. A forma e o tamanho destas curvas são determinados tanto pela atmosfera que envolve a amostra e a referência, quanto pelo mecanismo que controla a reação e pelas características do material da amostra.

Os eventos térmicos que geram modificações em curvas DSC se dividem em eventos de primeira ou segunda ordem. Os eventos de primeira ordem, tais como a fusão, cristalização ou oxidação, aparecem na forma de picos na curva de fluxo de calor em função do tempo/temperatura, pois envolvem variação de entalpia. Já os eventos de segunda ordem, como a transição vítrea, estão associados à variação da capacidade calorífica do material e se traduzem em uma variação na linha base da curva DSC.

A Figura 19 apresenta uma curva típica associada a uma análise DSC, na qual estão identificados alguns dos eventos térmicos citados anteriormente. A representação dos eventos exotérmicos ou endotérmicos através de picos ascendentes ou descendentes varia conforme o equipamento utilizado, por esta razão, é comum encontrar setas indicativas do sentido adotado para cada tipo de evento nos gráficos obtidos via DSC. Observa-se nesta figura que é possível caracterizar a reação em função das temperaturas de onset ( $T_{onset}$ ) e endset ( $T_{endset}$ ),

entendidas como o início e fim da reação, bem como a função da temperatura de pico ( $T_{pico}$ ) para qual a taxa de reação é máxima. Também é possível calcular a entalpia de reação que equivale a área sob o pico e pode ser calculada mediante integração da curva.

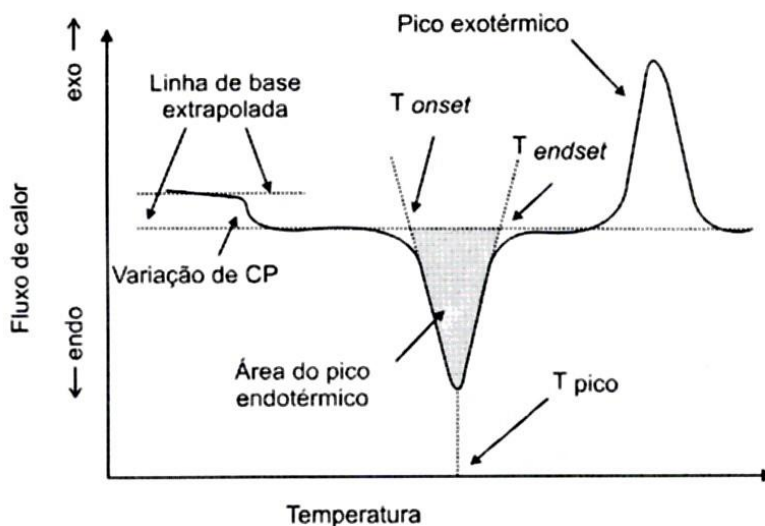


Figura 19 - Curva típica obtida via análise DSC.

Fonte: [53].

Dentre os eventos térmicos detectáveis via DSC para os materiais poliméricos, destaca-se a possibilidade de acompanhamento da cinética de polimerização ou cura, no caso dos polímeros termorrígidos. Em geral, ao se trabalhar com o processamento de um material termorrígido, é necessário um conhecimento profundo da cinética química da reação e da formação de ligações cruzadas. A polimerização destes materiais é acompanhada pela liberação de calor (reação exotérmica) e a quantidade de calor liberado é proporcional ao número de grupos reagidos [54]. Cada reação química apresenta um calor característico por mol de unidade reagente, e, como o DSC mede diretamente o calor gerado pela amostra, esta análise pode ser utilizada para quantificar o número de grupos reativos que já reagiram [54], fornecendo dados para o estudo cinético e compreensão da química envolvida no processo de cura deste tipo de material.

O estudo da cura via DSC pode ser realizado tanto de forma dinâmica, onde a amostra está sujeita a uma rampa de aquecimento com aumento linear de temperatura (taxa constante), quanto de forma isotérmica. A cura se apresenta na forma de um pico exotérmico no resultado da análise DSC e a integração deste pico fornece uma medida quantitativa do calor envolvido nesta reação de polimerização (entalpia), a partir do qual é possível calcular o grau de cura ou

conversão ( $\alpha$ ), de acordo com a Equação 17 [50]. Nesta equação,  $H(t)$  é a entalpia parcial da reação em um dado instante  $t$ , e  $\Delta H$  representa a entalpia total de reação. O grau de cura, portanto, varia de 0 (polímero totalmente não curado) a 1 (cura completa), podendo também ser expresso na forma percentual.

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{\Delta H} \quad (17)$$

Para a resina curada, é possível ainda obter via análise DSC a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material, que representa uma medida adicional do grau de cura [55]. Esta temperatura é usualmente identificada como uma variação na linha de base da curva de fluxo de calor, e pode ser determinada conforme apresentado na Figura 20, em que a  $T_g$  é a temperatura na meia altura do degrau correspondente a esta variação [56].

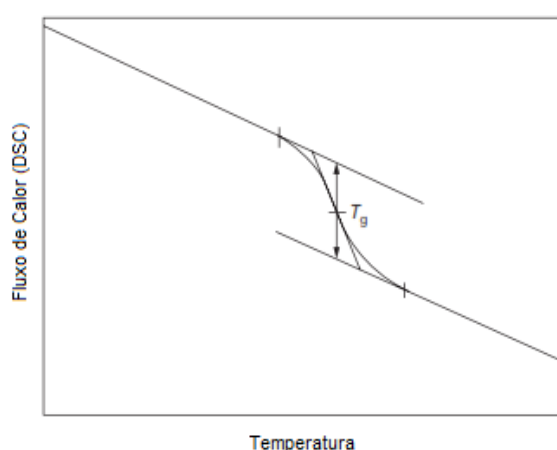


Figura 20 - Determinação da  $T_g$  via análise DSC.

Fonte: Adaptado de [56].

A transição vítrea em materiais termorrígidos, porém, é um fenômeno evidenciado com maior clareza via análise dinâmico-mecânica (DMA), pois a variação no módulo de armazenamento está na faixa de  $10^{-10}$  Pa, enquanto a variação na capacidade calorífica fica na ordem de 10-30% do valor da linha de base [57], fazendo da análise DMA a técnica de caracterização a mais adequada para determinação da transição vítrea para estes polímeros.

Neste trabalho, a técnica de DSC foi utilizada a fim de caracterizar a cura da resina epóxi, direcionando a escolha de parâmetros para a realização de um ciclo de cura isotérmico e validando estes mesmos parâmetros. Todos os ensaios DSC foram realizados em amostras de 1 a 4mg de resina, em porta amostras de alumínio hermeticamente fechados, utilizando atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50ml/min, em um equipamento TA DSC Q20 2151.

### 3.3.1. DSC dinâmico e isotérmico

Inicialmente, foram realizados ensaios dinâmicos, conduzidos em três diferentes taxas de aquecimento: 2,5; 5 e 10°C/min, entre 25 e 250°C. A partir da curva de fluxo de calor em função da temperatura para cada taxa de aquecimento, foi possível obter a faixa de temperatura na qual ocorre a reação de cura, bem como as temperaturas de início ( $T_{onset}$ ), pico ( $T_{pico}$ ) e finais desta reação ( $T_{endset}$ ) e os valores de entalpia da reação de cura ( $\Delta H$ ). As temperaturas de *onset* e *endset* foram determinadas com base na interseção entre a reta tangente ao pico de reação e a extrapolação da linha de base nos pontos iniciais e finais do pico.

De acordo com Costa et. al (2006), a temperatura adequada para o ciclo de cura isotérmico deve estar entre a  $T_{onset}$  e a  $T_{pico}$  do pico de reação encontrado via análise DSC. Para a maioria dos casos, a temperatura escolhida fica próxima de  $T_{onset}$ , pois, desta forma a cura ocorre de maneira mais lenta e há tempo suficiente para a liberação de voláteis, o que evita a formação de bolhas na peça curada [58]. Com base nesta informação, e a partir dos dados obtidos via análise DSC dinâmica foram selecionados os parâmetros de tempo e temperatura a serem utilizados no ciclo de cura isotérmica da resina.

Para esta seleção de parâmetros, também foram levados em consideração as sugestões de ciclos de cura isotérmica apresentadas pelo fornecedor da resina [51], bem como um estudo anterior realizado por Yamane (2016) para a utilização desta resina na confecção de peças em material compósito no NTC [59]. O ciclo de cura isotérmico escolhido foi então simulado em nova análise DSC, possibilitando calcular o grau de cura em função do tempo conforme a Equação 17, para a qual a entalpia total de reação ( $\Delta H$ ) foi obtida com base no DSC dinâmico de 10°C/min, de acordo com a norma ASTM E2160-04 [60].

### 3.3.2. DSC dinâmico na resina curada

A fim de validar a eficácia do ciclo de cura isotérmica escolhido, a mesma amostra de resina, agora curada, utilizada na simulação do ciclo de cura isotérmico via DSC, foi então sujeita a uma segunda análise, desta vez dinâmica. O objetivo desta análise foi verificar a presença de picos de reação exotérmica remanescentes, indicativos de um processo incompleto de cura. Este ensaio, que também permitiu a identificação da temperatura de transição vítrea, foi realizado com taxa de aquecimento de 20°C/min, entre 25 e 250°C. A taxa de aquecimento foi escolhida em função da maior possibilidade de visualização da temperatura de transição vítrea que esta permite.

### 3.4. Análise reológica

A reologia é o estudo da deformação, bem como da taxa em que esta deformação acontece (fluxo), para um dado material, em resposta à ação de uma força ou tensão externas [61]. Por esta razão, é considerada também como um estudo da relação tensão-deformação de um material. Este estudo é feito com base em um equipamento denominado reômetro, que retém a amostra em questão em uma configuração geométrica, controla o ambiente ao redor, aplica e mede os valores de tensão, deformação e taxa de deformação.

Uma das técnicas experimentais utilizadas na análise reológica é a viscosimetria rotativa, na qual o polímero em estado líquido é cisalhado entre as superfícies de uma parede estacionária e outra parede rotativa, girando em velocidade constante. Sob equilíbrio (i.e., fluxo estável), mede-se o torque e a velocidade angular do corpo rotativo. Dentre as possíveis montagens para a realização deste ensaio, destaca-se a do reômetro de cone e placa, em que o material é cisalhado entre uma superfície plana horizontal e outra cônica com um pequeno ângulo vertical, conforme apresentado pela Figura 21.

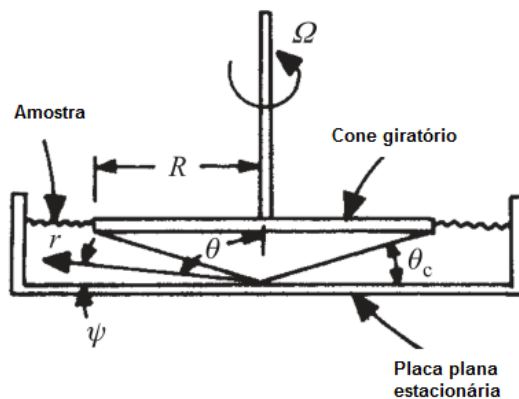


Figura 21 - Representação esquemática da montagem do reômetro de cone e placa.

Fonte: Adaptado de [62].

O ângulo do cone  $\Psi$  é mantido preferencialmente pequeno ( $\Psi < 0,1\text{rad}$ ) para assegurar valores constantes de tensão de cisalhamento ( $\tau_r$ ) e taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}_r$ ). A velocidade linear e a distância normal ao cisalhamento em um raio  $r$  distante do centro são dadas por  $\Omega$  e  $r \cdot \tan\Psi$ . Portanto,  $\dot{\gamma}_r$  é dado pela Equação 18.

$$\dot{\gamma}_r = \frac{\Omega \cdot r}{r \cdot \tan\Psi} = \frac{\Omega}{\tan\Psi} \quad (18)$$



Nota-se, portanto que,  $\dot{\gamma}_r$  é independente do raio  $r$ , e constante ao longo da amostra. Para ângulos de cone menores do que 5 graus,  $\tan\Psi$  é aproximadamente igual a  $\Psi$ , e portanto, os efeitos de saída também se tornam desprezíveis. Desta forma, a taxa de cisalhamento pode ser descrita pela Equação 19.

$$\dot{\gamma}_r = \frac{\Omega}{\Psi} \quad (19)$$

Considerando o torque que atua na placa estacionária como  $J$ , a força atuando em uma concha cilíndrica de elemento de fluido de espessura  $dr$  em cisalhamento à um raio  $r$ , é dada pela Equação 20.

$$dJ = 2\pi r \cdot dr \cdot \tau_r = \frac{dJ}{r} \quad (20)$$

Como a taxa de cisalhamento é constante e função da tensão de cisalhamento, é razoável assumir que  $\tau_r$  também é constante. Portanto, é possível integrar a Equação 21, entre os limites 0 a  $R$ , para obter o torque total.

$$\int_0^J dJ = 2\pi \cdot \tau_r \cdot \int_0^R r^2 dr = J \quad (21)$$

E, portanto, a tensão de cisalhamento e a viscosidade podem ser descritas conforme as Equações 22 e 23.

$$\tau_r = \frac{3J}{2\pi R^3} \quad (22)$$

$$\eta = \frac{\tau_r}{\dot{\gamma}_r} = \frac{3J\Psi}{2\pi R^3 \Omega} \quad (23)$$

A montagem do viscosímetro rotativo apresentada acima, é útil para a caracterização das propriedades reológicas de polímeros. Por apresentar alta precisão, análise reológica tem sido utilizada de forma complementar as outras análises, tais como DSC, na pesquisa e desenvolvimento de polímeros termorrígidos [63,64]. A justificativa para esta crescente utilização está na natureza do processo de cura e nas variações reológicas que este processo ocasiona.

A resina epóxi, tal como outros polímeros, é um material viscoelástico. Durante a cura, a aplicação de tensão ou tração senoidais e contínuas promove uma variação no comportamento de sua viscosidade. Este comportamento é evidenciado pela variação das propriedades reológicas, tais como: o módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ), viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e o fator de perda ( $\tan\delta$ ). O módulo  $G'$  está associado à característica elástica da resina, ou seja, a energia que pode ser recuperada.  $G''$ , por sua vez, representa a energia perdida por dissipação. A medida da viscosidade está associada a fluidez da resina, e o fator de perda é o resultado do quociente entre  $G''$  e  $G'$ .

O comportamento das grandezas  $G'$ ,  $G''$  e  $\eta^*$  em função da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), durante a cura dinâmica para uma dada formulação de resina epóxi está apresentado na Figura 22. Além de fornecer o valor da viscosidade mínima, importante para aplicação da resina em processamentos que envolvem etapas de molhamento e impregnação da mesma, é possível observar o ponto de encontro entre as curvas dos módulos de armazenamento e perda, considerado aproximadamente como o ponto de gel [65]. Entretanto, é mais preciso afirmar que se trata apenas de uma aproximação deste ponto, pois: conforme a estrutura gel da rede é formada, também ocorre o fenômeno da relaxação da tensão; desta forma, a menos que a medida do sistema de gelificação aconteça de forma extremamente rápida, o valor exato para o ponto de gel será sobreposto por modificações associadas à relaxação de tensão [61].

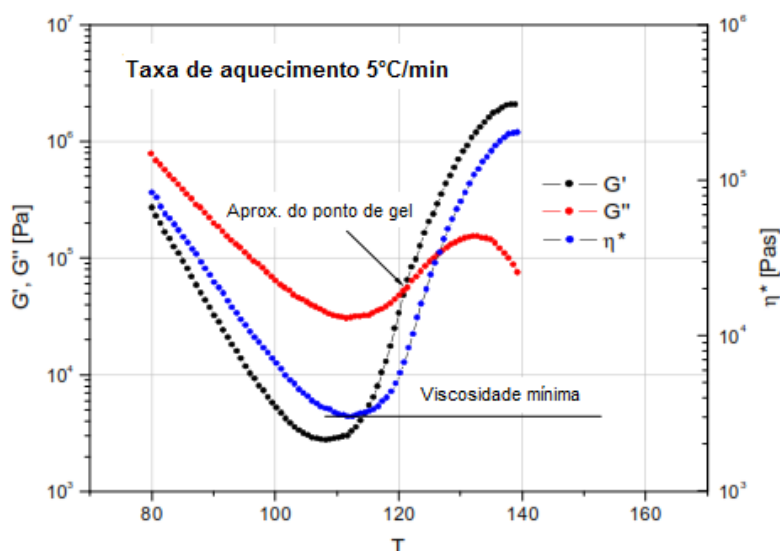


Figura 22 - Resposta reológica de uma formulação de resina epóxi durante a cura dinâmica.

Fonte: Adaptado de [61].

O comportamento reológico de resinas termorrígidas pode ser estudado tanto pela utilização de ensaios no modo cisalhamento constante (reômetro) quanto pelo modo dinâmico

oscilatório (análise dinâmico-mecânica). Entretanto, a utilização do reômetro permite o acompanhamento apenas da parte inicial do comportamento da viscosidade de um termorrígido. Próximo ao ponto de gel, a viscosidade sujeita ao cisalhamento constante aumenta de forma abrupta, se tornando imensurável, e, eventualmente, a amostra em processo de endurecimento sofre fraturas ou rasgamentos [61]. Desta forma, sugere-se que a validação dos parâmetros de cura através do reômetro seja suplementada pela utilização da análise dinâmico-mecânica.

No presente trabalho, foram realizados um ensaio dinâmico e um ensaio isotérmico a fim de verificar o comportamento reológico da resina durante o processo de cura em função da temperatura e do tempo, respectivamente. Os ensaios foram conduzidos em um reômetro TA AR 2000, utilizando-se o modo de medida rampa de temperatura (dinâmico) e de tempo (isotérmico), geometria de placas planas com gap de 1.200 $\mu$ m, tensão máxima de 50Pa e frequência de 10rad/s.

Para o ensaio dinâmico, a varredura de viscosidade foi feita em uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min, partindo-se da temperatura ambiente (aproximadamente 15°C), enquanto o ensaio isotérmico foi conduzido na temperatura selecionada para o ciclo de cura isotérmico da resina. Ambos os ensaios foram interrompidos manualmente no momento em que se notou o endurecimento da resina para evitar a ocorrência de danos no equipamento.

A partir dos resultados obtidos via análise reológica foi possível encontrar valores para a temperatura na qual ocorre o mínimo de viscosidade da resina, seu comportamento reológico mediante aquecimento e isothermas, bem como dados base para a comparação do tempo de gel com a análise dielétrica.

### **3.5. Análise dinâmico-mecânica (DMA)**

A análise dinâmico-mecânica é uma técnica de análise térmica que mede propriedades de um dado material enquanto este é deformado sob uma tensão periódica [66]. Seu princípio de funcionamento consiste na aplicação de uma tensão senoidal e na medida da deformação senoidal correspondente, bem como no cálculo da diferença de fase entre estas duas.

A Figura 23 apresenta um comportamento senoidal genérico da tensão e da deformação em um ensaio dinâmico mecânico, em que  $\sigma$  representa a tensão aplicada,  $\varepsilon$  representa a deformação correspondente,  $\delta$  representa a diferença de fase entre ambas,  $\sigma_A$  e  $\varepsilon_A$  representam as amplitudes da tensão e da deformação, respectivamente,  $\omega$  é a frequência de oscilação e  $t$  é o tempo.

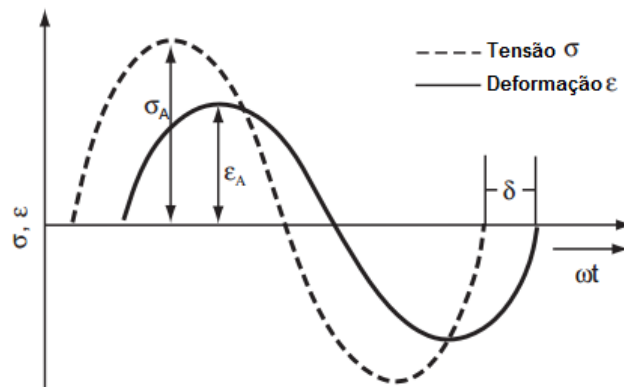


Figura 23- Comportamento da tensão e deformação senoidais em um ensaio DMA.

Fonte: [66].

Para um material puramente elástico, a diferença de fase entre a tensão aplicada e a deformação sofrida é de  $0^\circ$ , ou seja, ambas estão em fase, e, tratando-se de um material puramente viscoso, esta diferença passa a ser de  $90^\circ$ . A maioria dos materiais existentes, porém, assume um comportamento misto denominado comportamento viscoelástico. Neste caso, o valor da diferença de fase está entre os extremos  $0$  e  $90^\circ$ , e, juntamente com os valores de amplitude das ondas de tensão e deformação, é utilizado para determinar diversos parâmetros fundamentais dos materiais, tais como: módulo de perda e armazenamento, fator de amortecimento, viscosidade dinâmica e complexa, temperaturas de transição, entre outros.

Tipicamente, em um ensaio de deformação cíclica, a tensão e a deformação podem ser representadas pelas Equações 24 e 25.

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad (24)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (25)$$

Nas quais:  $\epsilon(t)$  é a deformação em um dado tempo,  $\sigma(t)$  é a tensão em um dado tempo,  $\epsilon_0$  é a deformação na amplitude máxima,  $\sigma_0$  é a tensão na amplitude máxima,  $\delta$  é o ângulo de fase,  $\omega$  é a frequência de oscilação e  $t$  é o tempo.

Expandindo a expressão  $\text{sen}(\omega t + \delta)$ , obtemos a Equação 26, que pode ser, então separada nas Equações 27 e 28, que representam a tensão em fase e fora de fase, respectivamente.

$$\sigma(t) = \sigma_0[\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \sin(\delta)] \quad (26)$$

$$\sigma' = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) \quad (27)$$

$$\sigma'' = \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (28)$$

Para cada componente da tensão, pode-se calcular o módulo de elasticidade, apresentado pelas Equações 29 e 30.

$$E' = \frac{\sigma'}{\varepsilon'} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \cos(\delta) \quad (29)$$

$$E'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon''} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \sin(\delta) \quad (30)$$

A variável  $E'$  representa o chamado módulo de armazenamento, associado a componente elástica da deformação, enquanto a variável  $E''$  representa o módulo de perda, associado a componente viscosa da deformação. O ângulo da fase entre estes dois módulos é denominado fator de perda,  $\tan\delta$  e pode ser calculado conforme a Equação 31.

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad (31)$$

Polímeros são materiais viscoelásticos, cujo comportamento mecânico exibe características tanto de sólidos quanto de líquidos, e, por esta razão a análise via DMA está entre as mais utilizadas nestes materiais, podendo caracterizá-los quanto à transição vítrea, transições secundárias, cristalinidade, massa molecular/*crosslinking*, separação de fases, envelhecimento, entre outros [57]. De acordo com um extenso estudo realizado por Foreman [67], a análise dinâmico-mecânica é considerada uma das técnicas de maior precisão para a medida da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

A  $T_g$  é geralmente identificada de forma simples a partir dos resultados de DMA como o ponto em que ocorre a diminuição acentuada no módulo de armazenamento  $E'$ , sendo esta

uma abordagem mais conservadora, ou a partir do pico de  $E''$  ou  $\tan\delta$ , conforme apresentado na Figura 24.

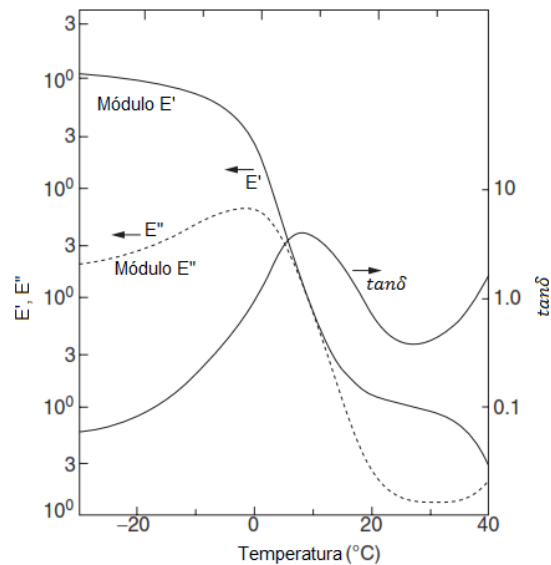


Figura 24 - Análise DMA: Regiões das curvas de  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan\delta$  que permitem a identificação da  $T_g$ .

Fonte: Adaptado de [57].

É evidente que existe uma variação na forma como o valor da  $T_g$  é definido a partir da análise via DMA, e isto por vezes leva a uma certa confusão na literatura. As três opções são válidas [57], entretanto, de acordo com a norma ASTM E1640-13 [68], considera-se a temperatura de transição vítrea como aquela obtida através da extrapolação do *onset* da variação sigmoideal na curva do módulo de armazenamento ( $E'$ ), conforme apresentado na Figura 25. De acordo com a norma, a temperatura de pico de  $\tan\delta$  também deve ser reportada e é identificada por  $T_t$ .

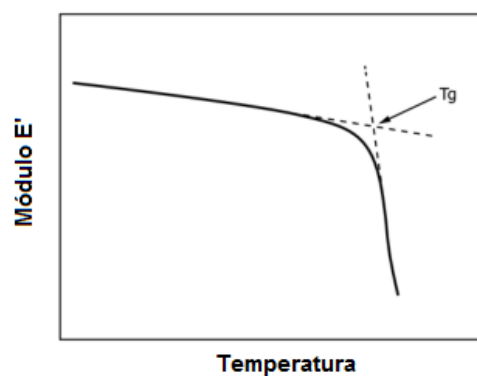


Figura 25 - Determinação da  $T_g$  a partir da norma ASTM E1640-13.

Fonte: Adaptado de [68].

Uma das razões pela qual o procedimento de determinação da  $T_g$  pelo ponto de *onset* da curva de  $E'$  é adotado está associada ao fato desta temperatura ser considerada fator limitante na aplicação de polímeros. O ponto de *onset* está associado ao início da movimentação das moléculas e do conseqüente amolecimento da estrutura polimérica enquanto que na temperatura de pico de  $\tan\delta$  fica claro que o início do amolecimento já foi excedido, ou seja: observa-se nesta temperatura uma relaxação substancial envolvendo a movimentação crescente de cadeias poliméricas [57].

Desta forma, para decidir qual método será utilizado na determinação da temperatura de transição vítrea, deve ser levada em conta a finalidade da análise. Para casos onde a análise está direcionada à determinação de propriedades do material e efeitos de processamento, onde a precisão da medida é o fator mais importante, pode-se utilizar a temperatura de pico de  $\tan\delta$  ou  $E''$ . Para análises associadas à materiais que estão sujeitos a solicitação mecânica, tais como aplicações estruturais, é aconselhável optar pelo método proposto pela norma ASTM E1640-13 [68].

No presente trabalho, a análise dinâmico-mecânica foi realizada com o objetivo de verificar temperatura de transição vítrea do material ( $T_g$ ), cujo valor também é um indicativo da completa reação de cura [13]. Os ensaios foram feitos em triplicata, de acordo com a norma ASTM E1640-13 [68], utilizando o equipamento DMA SEIKO SII EXSTAR 6000. Os corpos de prova foram confeccionados utilizando-se um molde de silicone, no qual as misturas estequiométricas de resina e endurecedor foram distribuídas em cavidades retangulares de aproximadamente 45x12x3mm e sujeitas ao ciclo de cura isotérmico definido como ideal a partir da análise DSC. A cura foi realizada em estufa ao ar.

As condições de ensaio para os três corpos de prova foram: frequência de 1Hz, força de 4.000mN, amplitude de 10 $\mu$ m entre 25 e 200°C com taxa de aquecimento de 5°C/min, utilizando a montagem *dual cantilever* em modo *bending*. A partir dos resultados, calculou-se a média dos valores obtidos para a  $T_g$  e temperatura de pico  $T_t$  e este resultado foi comparado com os valores informados pelo fabricante no *datasheet* da resina epóxi estudada [51].

## **3.6. Desenvolvimento do módulo para análise dielétrica**

### **3.6.1. Seleção e adaptação do sistema de aquisição de dados**

Para a caracterização da resina via análise dielétrica, foi escolhido o sistema de conversão de impedância de alta precisão AD5933 (Analog Devices), que combina um gerador

de frequência próprio, com um conversor analógico-digital (ADC) de 12-bit e 1 MSPS. O gerador de frequência permite obter uma resposta de impedância complexa para um dado valor de frequência, que é medida pelo conversor ADC embarcado e processada através de uma transformada de Fourier discreta (DFT), retornando valores reais ( $R$ ) e imaginários ( $I$ ) para a medida de impedância. A partir destes valores, é calculada, para cada valor de frequência ao longo da varredura, a magnitude da impedância.

A adaptação deste sistema de conversão de impedância para conexão com os sensores foi feita utilizando-se conectores do tipo SMB/SMA banhados a ouro, aos quais foi soldada uma das pontas de um cabo de par trançado blindado resistente à altas temperaturas, enquanto a outra ponta do cabo foi mantida livre para posterior conexão com o sensor de medição. A montagem: conversor de impedância AD5933, cabo blindado e sensor interdigital está apresentada na Figura 26. Detalhes sobre a confecção do sensor serão descritos nos tópicos a seguir.

Para a interface com o usuário e coleta de dados foi utilizado o aplicativo computacional EVAL-AD5933EB, também desenvolvido pela empresa Analog Devices, que permite selecionar os valores inicial, final e o incremento da frequência, bem como o valor da resistência a ser utilizada nas medições. Como resposta, o aplicativo computacional retorna para o usuário os gráficos da impedância ( $\Omega$ ) e da fase (graus) em função da frequência em Hz.

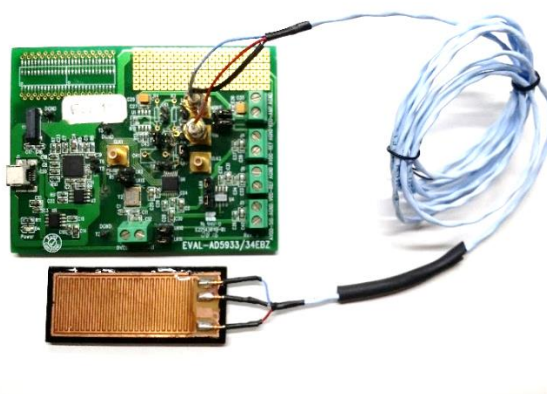


Figura 26 - Conversor de impedância AD5933 adaptado com conectores e fio para conexão dos sensores interdigitais.

Fonte: Autor.

### 3.6.2. Projeto e usinagem dos sensores interdigitais

Desenvolveu-se um sensor interdigital para realização da análise dielétrica da resina através do conversor de impedância escolhido. A escolha do tipo de sensor a ser utilizado foi



feita com base na literatura [47,69,41] e seu desenho confeccionado utilizando o aplicativo computacional *open source* KiCad EDA, conforme apresentado na Figura 27, em que  $L$  representa a largura do sensor,  $C$  o seu comprimento,  $W$  a largura da trilha e  $E$  o espaçamento entre uma trilha e outra.

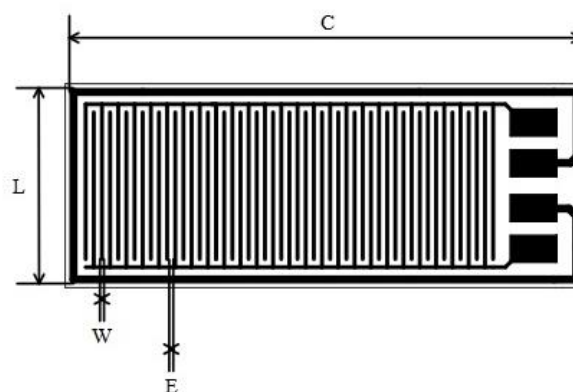


Figura 27 - Desenho esquemático do sensor projetado em KiCad.

Fonte: Autor.

Foram projetados sensores com três diferentes conjuntos de dimensões, que estão apresentados na Tabela 2. Este dimensionamento foi feito com foco na largura e espaçamento da trilha, e, a partir destes valores resultaram os valores de comprimento e largura do sensor.

Tabela 2 - Dimensões dos sensores projetados no aplicativo computacional KiCad.

| Sensor             | W ( $\mu\text{m}$ ) | E ( $\mu\text{m}$ ) | L (mm) | C (mm) |
|--------------------|---------------------|---------------------|--------|--------|
| S100 $\mu\text{m}$ | 100                 | 100                 | 12,000 | 33,000 |
| S500 $\mu\text{m}$ | 500                 | 500                 | 24,000 | 62,800 |
| S750 $\mu\text{m}$ | 750                 | 750                 | 25,146 | 63,945 |

Fonte: Autor.

O projeto foi feito para 3 conjuntos de dimensões diferentes, buscando a melhor relação entre o desempenho do sensor, que é função da espessura e espaçamento entre as trilhas [14], e a melhor resolução possível de se obter com o equipamento utilizado para a fabricação do sensor: uma mesa de corte Router CNC SHG 1212 EXCITECH, também localizada no NTC. Os sensores foram usinados em placa de fenolite cobreada de 1,5mm de espessura, utilizando uma fresa cônica de 100 $\mu\text{m}$  e ângulo de conicidade de 15°, conforme apresentado na Figura 28. A trilha de aterramento de cada sensor foi isolada por meio de recobrimento com tinta esmalte.

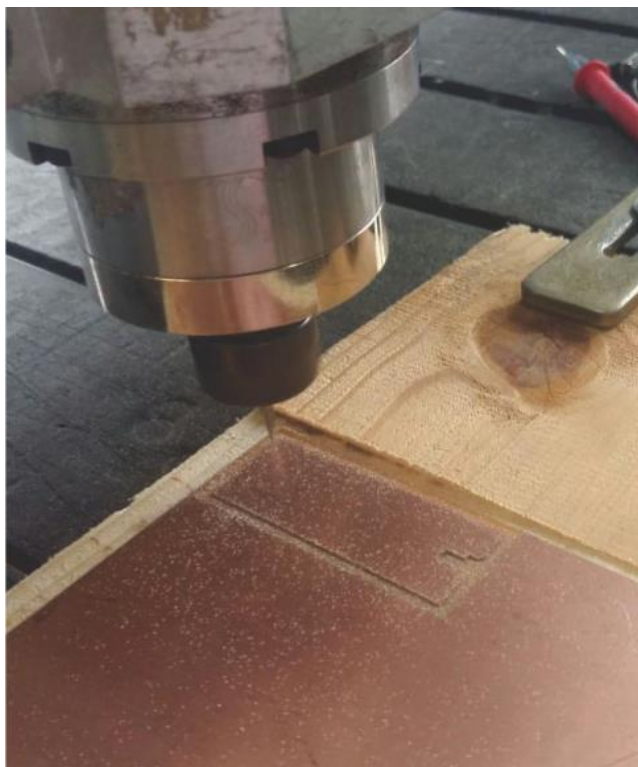


Figura 28 - Usinagem do sensor pela Router CNC em placa de fenolite cobreada.

Fonte: Autor.

### 3.6.3. Estudo da frequência para medição em análise dielétrica

Para encontrar a frequência para a qual o módulo dielétrico apresenta maior sensibilidade com relação à medida de impedância da resina epóxi, foram realizadas análises em diferentes faixas de frequência. Uma vez estabelecido o sensor a ser utilizado, a placa foi conectada a um computador contendo o aplicativo computacional EVAL-AD5933EB via USB. Com base na literatura [4,30] foi escolhido um resistor de  $1M\Omega$  para a realização da varredura de frequência.

O sensor foi então embebido em resina epóxi, e conectado ao conversor de impedância, para a varredura de frequência no tempo de cura zero (0min). O sensor com resina foi então colocado em estufa ao ar (Modelo CE220, CIENLAB), em  $80^{\circ}\text{C}$ , e medidas foram tomadas nos tempos de cura: 60, 120 e 240min. A montagem para realização desta análise está esquematizada na Figura 29.

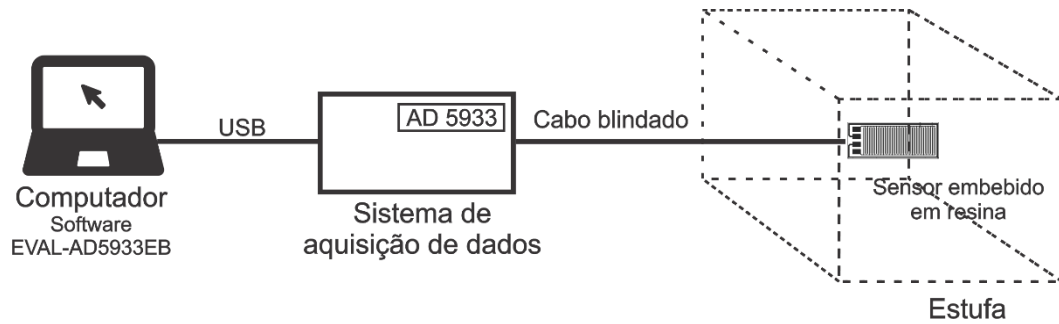


Figura 29 - Representação esquemática da montagem para análise dielétrica.

Fonte: Autor.

Inicialmente, a análise foi feita utilizando uma faixa de frequência de 1 a 2.000Hz, com incremento de 25Hz. Afim de refinar os resultados obtidos, definiu-se uma nova varredura de 1.000 a 1.300Hz, com incremento de 0,6Hz. Com base nestas varreduras, definiu-se que a frequência a ser utilizada na análise dielétrica seria de 1.000Hz.

A fim de certificar que este valor de frequência seria suficiente para obter respostas mesmo nos tempos finais de cura, onde a mobilidade de cargas se torna mínima, foi realizada outra varredura de frequência, desta vez em uma amostra de resina 100% curada, previamente submetida à cura isotérmica em 80°C, durante 240min. A varredura foi feita entre 1 e 100kHz, com incremento de 50Hz.

### 3.7. Análise dielétrica da cura isotérmica da resina epóxi

Definida a frequência de trabalho, foi realizado então o monitoramento via análise dielétrica da cura isotérmica da resina epóxi, utilizando o módulo desenvolvido. A montagem para este monitoramento foi a mesma utilizada no estudo da frequência (Figura 29). Outro sensor foi novamente embebido em resina epóxi e colocado em estufa pré-aquecida a 80°C. A cura foi monitorada durante 240min por meio de medidas de impedância tomadas pelo aplicativo computacional de interface com a placa EVAL-AD5933EBZ (Analog Devices).

A partir dos valores de impedância complexa ( $Z$ ) e ângulo de fase ( $\phi$ ) fornecidos pelo aplicativo computacional, foi possível calcular os valores de impedância real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ), conforme as Equações 6 e 7. Para aplicar o valor de  $Z'$  na Equação 12, faz-se necessário obter o valor de  $C_0$ , que depende da relação  $\frac{A}{D}$  do capacitor. Esta relação foi calculada conforme a norma ASTM E2039 [48], utilizando-se um medidor RLC U1732C Keysight e a própria resina 100% curada como material de referência, cuja permissividade relativa é 3,7 [70], resultando em um valor de  $C_0$  igual a 7,41pF. Calculou-se então os valores de  $\epsilon''$  e  $\sigma$  conforme

as Equações 12 e 13, e, assim, foi possível obter os valores da resistividade (viscosidade iônica) com base na Equação 1 (Capítulo 2, Seção 2.5). Os resultados obtidos para a permissividade em função do tempo foram então comparados com o grau de cura calculado via análise DSC isotérmica.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização, seleção e validação do ciclo de cura da resina epóxi

#### 4.1.1. Calorimetria exploratória diferencial

As curvas obtidas via análise dinâmica DSC para as amostras de resina epóxi, em diferentes taxas de aquecimento, estão apresentadas na Figura 30. Nas curvas, observa-se que houve variação na amplitude dos picos em função da taxa de aquecimento. Isto ocorre, pois, as reações químicas são fenômenos estatísticos que dependem da probabilidade da ocorrência de choque entre moléculas e também em razão do sinal de fluxo de calor detectado pelo equipamento DSC, que é diretamente proporcional à taxa de aquecimento [71], ou seja: para a taxa de 2,5°C/min, por exemplo, o sinal fica em torno de ¼ do sinal detectado para a taxa de 10°C/min.

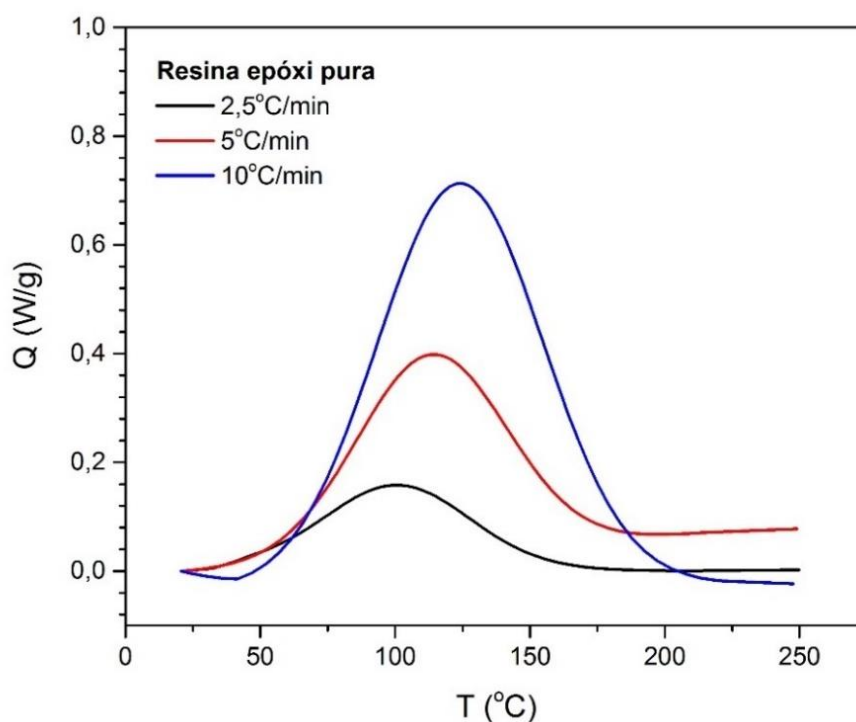


Figura 30 - Curvas de DSC para a cura não isotérmica em diferentes taxas de aquecimento.

Fonte: Autor.

Ainda na Figura 30, foi possível obter valores para a temperatura inicial ( $T_{onset}$ ), temperatura máxima ( $T_{pico}$ ) e temperatura final do pico de reação ( $T_{endset}$ ), bem como a entalpia de cura ( $\Delta H$ ), apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Temperatura inicial ( $T_{onset}$ ), máxima ( $T_{pico}$ ), final ( $T_{endset}$ ) e a entalpia ( $\Delta H$ ) do pico de reação de cura para cada taxa de aquecimento.

| Taxa de aquecimento<br>(°C/min) | $T_{onset}$ (°C) | $T_{pico}$ (°C) | $T_f$ (°C) | $-\Delta H$ (J/g) |
|---------------------------------|------------------|-----------------|------------|-------------------|
| 2,5                             | 49               | 93              | 172        | 361               |
| 5                               | 57               | 106             | 186        | 292               |
| 10                              | 70               | 120             | 201        | 326               |

Fonte: Autor.

Os valores de entalpia da reação de cura obtidos diferem entre si em função da taxa de aquecimento pois quando o aquecimento é rápido, pode não haver tempo suficiente para que a reação se complete, enquanto que, para um aquecimento lento, o sinal do fluxo de calor pode ser muito baixo, dificultando a detecção da totalidade do calor envolvido no evento térmico pelo equipamento DSC [71]. Nota-se também que as temperaturas  $T_{onset}$ ,  $T_{pico}$  e  $T_{endset}$  apresentam valores inferiores quando a resina está sujeita a um aquecimento lento, o que se traduz graficamente em um discreto deslocamento dos picos para a direita (Figura 30), conforme o aumento das taxas de aquecimento utilizadas. Isto ocorre, pois, a utilização de taxas de aquecimento inferiores permite a transformação de uma maior parte de grupos químicos relacionados com a reação de cura [58].

Conforme mencionado anteriormente, a temperatura adequada para o ciclo de cura isotérmico deve estar entre a  $T_{onset}$  e a  $T_{pico}$ , preferencialmente próxima da  $T_{onset}$ , pois, desta forma a cura ocorre de maneira mais lenta e há tempo suficiente para a liberação de voláteis, o que evita a formação de bolhas na peça curada [58]. Com base nesta consideração e em um estudo desenvolvido por Yamane (2016) no qual foram confeccionadas peças de materiais compósitos utilizando-se a resina e endurecedor em questão, foram selecionados os parâmetros para a cura isotérmica da resina: 80°C durante 240min.

Este ciclo de cura foi então simulado em uma análise DSC isotérmica, cujo gráfico do fluxo de calor em função do tempo está apresentado na Figura 31 (a), na qual observa-se a reação de cura da resina evidenciada pela presença de um pico exotérmico no tempo  $t \cong 0$ . A mesma amostra de resina, agora curada, foi então submetida ao segundo ensaio DSC (dinâmico), cujo resultado está apresentado na Figura 31 (b). Nota-se, para este segundo ensaio, a ausência de picos exotérmicos indicativos de cura residual, apenas uma variação na linha de base referente a temperatura de transição vítrea do material ( $T_g$ ) que corresponde à 109,45°C. Este valor está próximo ao valor de  $T_g$  informado pelo fabricante (103°C) para a cura isotérmica

em 80°C [51], o que também é um indicativo de que o ciclo de cura escolhido garante as propriedades finais esperadas para a resina.

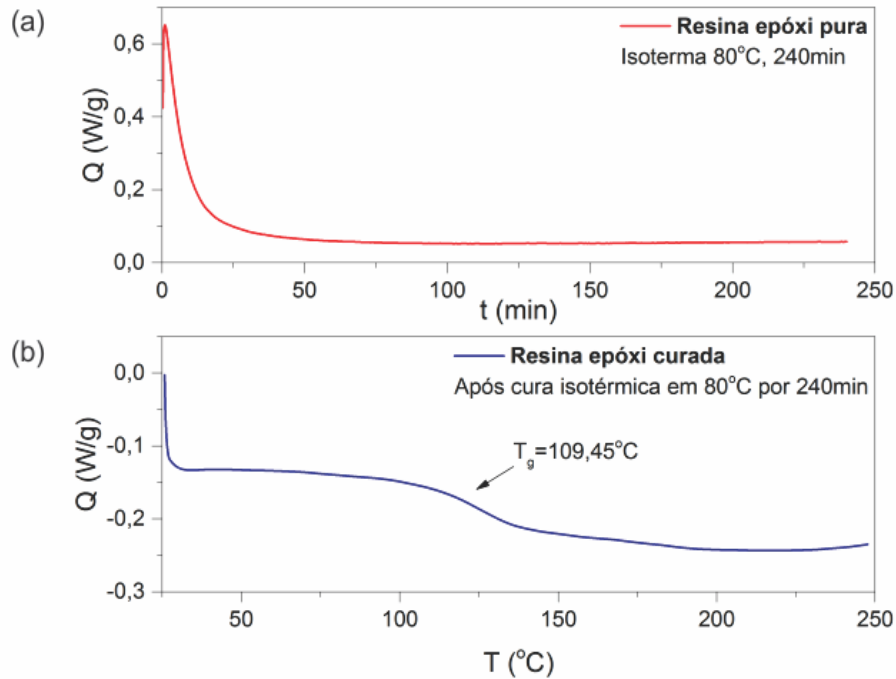


Figura 31 – Ensaio DSC na resina epóxi pura: (a) simulação do ciclo isotérmico e (b) verificação da cura.

Fonte: Autor.

Observa-se que a temperatura de transição vítrea encontrada via DSC é menor que a temperatura em que a cura isotérmica foi realizada. A cura em temperaturas inferiores à  $T_g$  do material completamente curado pode ocasionar a vitrificação do sistema durante a polimerização, reduzindo a taxa de reação a valores mínimos [72]. No estado vítreo, a reação é extremamente lenta e a evolução da estrutura química é interrompida, sendo necessário um aumento de temperatura para continuidade do processo. Entretanto, a cura em temperaturas abaixo da  $T_g$  geralmente resulta em materiais de elevada temperatura transição vítrea, com valores que excedem significativamente a temperatura de cura. Este resultado pode ser explicado pela geração de calor em função da característica exotérmica da reação de cura [73], que fornece energia para que a evolução da estrutura química possa ocorrer apesar da vitrificação.

A partir da simulação do ciclo de cura isotérmico em DSC também é possível calcular o grau de cura da resina em função do tempo, utilizando a Equação 17 (Capítulo 3, Seção 3.3), conforme apresentado na Figura 32. Entre 0 e 30min, aproximadamente, é possível observar um rápido crescimento dos do grau de cura da resina, associado ao fenômeno da gelificação.

Este fenômeno provoca o aumento da viscosidade do material, até que este atinja o estágio de vitrificação, a partir do qual observa-se um platô no grau de cura, associado a redução da taxa de polimerização da resina em função do endurecimento do material, que dificulta consideravelmente difusão de moléculas não reagidas [74].

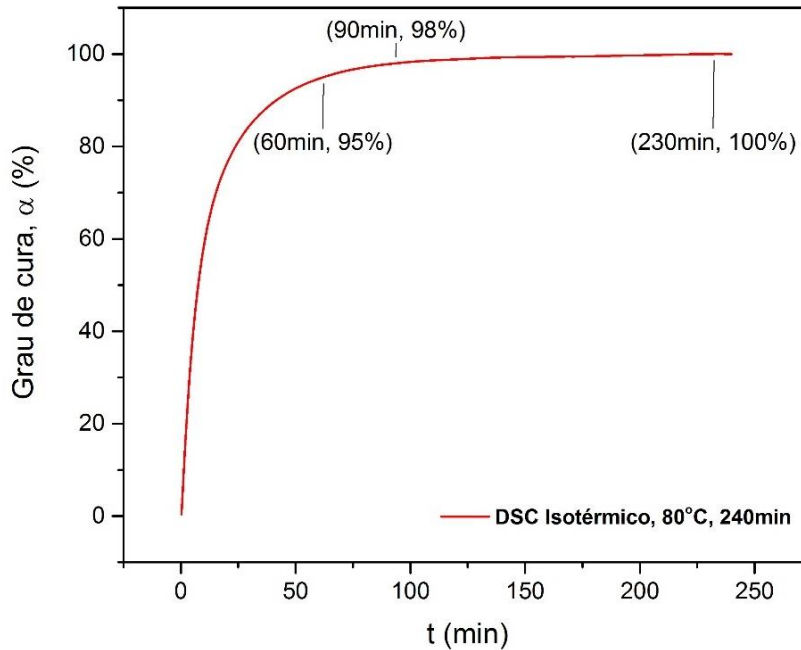


Figura 32 - Grau de cura em função do tempo para a resina epóxi em cura isotérmica a 80°C, durante 240min.

Fonte: Autor.

Observa-se ainda na Figura 32 que, dependendo do grau de cura que a aplicação da resina exige, é possível uma variação do tempo de permanência da resina na temperatura de 80°C. Para um grau de cura de 95%, é suficiente uma permanência de 60min, enquanto que para 98% este tempo estende-se para 90min, sendo estes ciclos associados a processos produtivos que priorizam a rapidez, sem a exigência de um grau de cura de 100%. Para atingir o máximo de cura, de acordo com o gráfico, são necessários 230min. Entretanto, sabe-se que este ensaio é feito em uma amostra de tamanho extremamente reduzido em um ambiente totalmente controlado, condições nem sempre tangíveis a processo de cura industriais. Nestes casos, é importante considerar a utilização de tempos maiores de cura para que toda a peça atinja a temperatura adequada, evitando problemas de distribuição de calor e cura incompleta em diferentes regiões.

#### 4.1.2. Análise reológica

Através da análise reológica dinâmica, obteve-se o comportamento dos módulos de elasticidade ( $G'$ ), armazenamento ( $G''$ ) e da viscosidade complexa ( $|\eta^*|$ ), medidos em função



da temperatura, durante o aquecimento da resina. O resultado obtido a partir do ensaio dinâmico está apresentado na Figura 33.

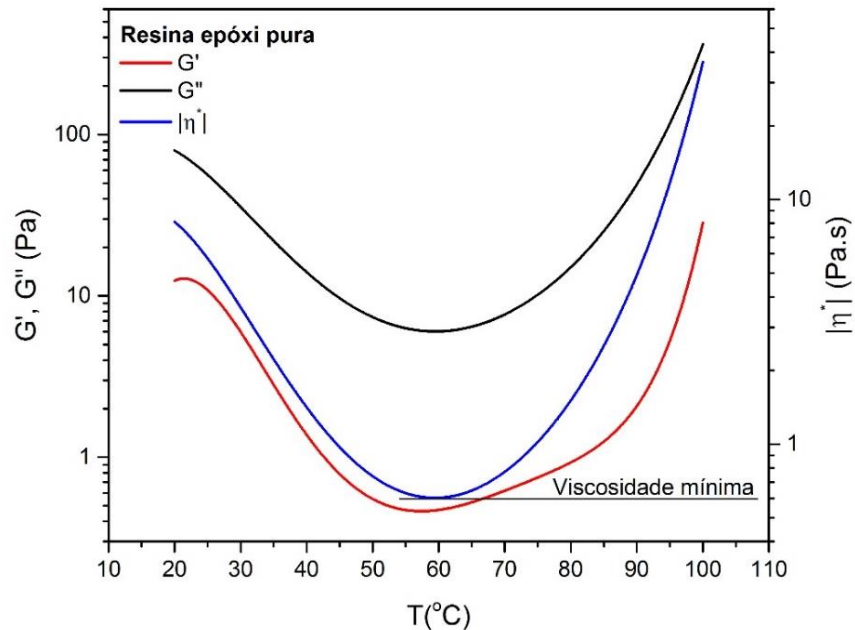


Figura 33 -  $G'$ ,  $G''$  e  $|\eta^*|$  em função da temperatura, para a análise reológica dinâmica da cura da resina epóxi.

Fonte: Autor.

Observa-se que, inicialmente, o módulo de armazenamento ( $G''$ ) apresenta valores mais elevados em relação ao módulo de elasticidade ( $G'$ ), o que indica um comportamento inicial predominantemente viscoso para a resina epóxi pura. Conforme a temperatura aumenta, é possível observar que as curvas de  $G'$  e  $G''$  tendem a se aproximar. Esta aproximação ocorre até que ambas se cruzem, em um ponto que fornece uma boa aproximação da temperatura de gel do material.

Entretanto, este ponto não pode ser evidenciado no gráfico em razão de uma limitação do equipamento utilizado. Para temperaturas superiores a 90°C, a camada de resina que fica em contato direto com a placa Peltier começa a endurecer e apresentar forte aderência à placa. Neste momento, é necessário interromper o ensaio para impedir a propagação do endurecimento da resina trave a movimentação do *spindle* e, conseqüentemente, danifique o reômetro.

Apesar desta limitação, o ensaio realizado é capaz de fornecer uma boa análise acerca do comportamento da viscosidade da resina mediante o processo de cura dinâmica. A partir do gráfico da Figura 33, obtém-se a temperatura para a qual viscosidade atinge seu valor mínimo: 60°C, cujo conhecimento torna-se especialmente importante durante o processamento de materiais compósitos através de métodos que necessitam trabalhar com a infusão da resina (RTM ou VARTM). Nestes casos, valores baixos de viscosidade melhoram a qualidade do

processo, pois a movimentação da frente de fluxo da resina na infusão fica facilitada, promovendo uma melhor distribuição no tecido.

O resultado para os módulos de armazenamento e perda obtidos via análise reológica isotérmica, realizada em 80°C está apresentado na Figura 34. Observa-se que, inicialmente, os valores de  $G''$  são superiores a  $G'$  em uma região denominada pré-gel. Em um tempo próximo a 5min, observa-se um crescimento abrupto do valor de  $G''$ , também acompanhado de uma inclinação na curva de  $G'$  indicativa do início do crescimento desta grandeza, o que irá provocar uma aproximação das curvas até que estas se encontrem em um ponto que representa o tempo de gel do material [65]. Este ponto, entretanto, não pode ser evidenciado nos gráficos em razão da mesma limitação do equipamento evidenciada anteriormente para o ensaio dinâmico.

Quanto à viscosidade ( $|\eta^*|$ ), nos tempos iniciais, observa-se um comportamento constante associado à etapa de indução do processo de cura. Este comportamento é, então, seguido de uma forte inclinação, associada ao início da etapa de formação de ligações cruzadas, seguida de um aumento exponencial na viscosidade, decorrente do início da gelificação.

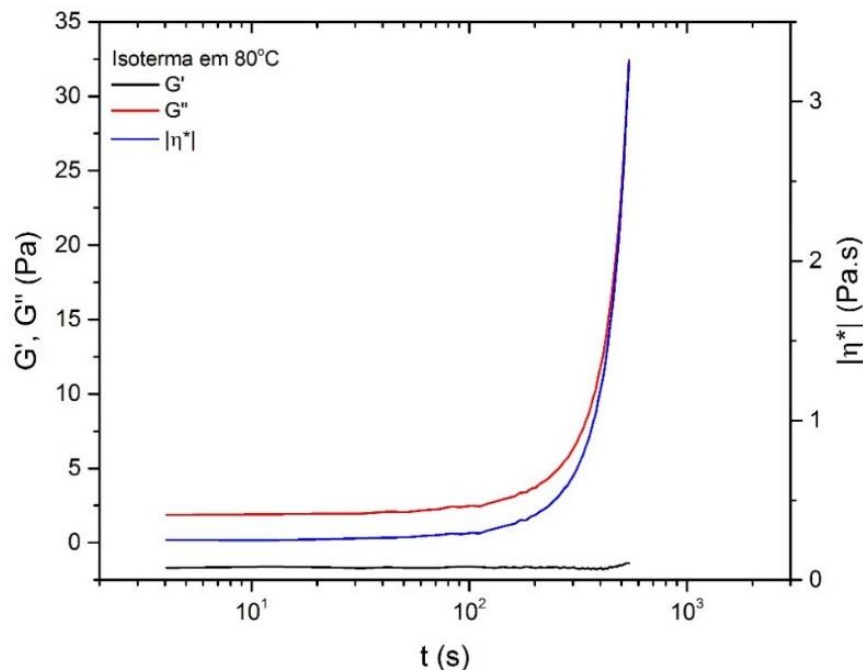


Figura 34 -  $G'$ ,  $G''$  e  $|\eta^*|$  em função do tempo, para a análise reológica isotérmica (80°C) da cura da resina epóxi.

Fonte: Autor.

Uma segunda abordagem ainda com relação à determinação do tempo de gel, afirma que quando reações como a da resina epóxi em estudo são analisadas em diferentes frequências o tempo necessário para que se atinja o ponto de encontro entre as curvas de  $G'$  e  $G''$  depende da frequência [75]. Entretanto, o tempo de gel é uma constante do material e deve ser

independente da frequência, o que faz com que o intercepto entre as duas curvas não possa ser considerado necessariamente como o tempo de gel [76]. Nesta abordagem, considera-se o tempo de gel como aquele compreendido entre as variações de inclinação das duas regiões lineares da curva de  $G''$  [75]. Ainda na Figura 34, é possível observar a ocorrência de uma primeira região linear seguida da variação na inclinação da curva que está, portanto, associada ao tempo de início do processo de gelificação: aproximadamente 5min.

#### 4.1.3. Análise dinâmico mecânica

O módulo de elasticidade ( $E'$ ), de armazenamento ( $E''$ ) e o fator de perda ( $\tan\delta$ ) foram obtidos como função da temperatura, através da análise dinâmico mecânica em três corpos de prova sujeitos ao ciclo de cura determinado via análise DSC: cura isotérmica em 80°C, durante 240min. O resultado obtido para uma das amostras de resina epóxi pura está apresentado na Figura 35.

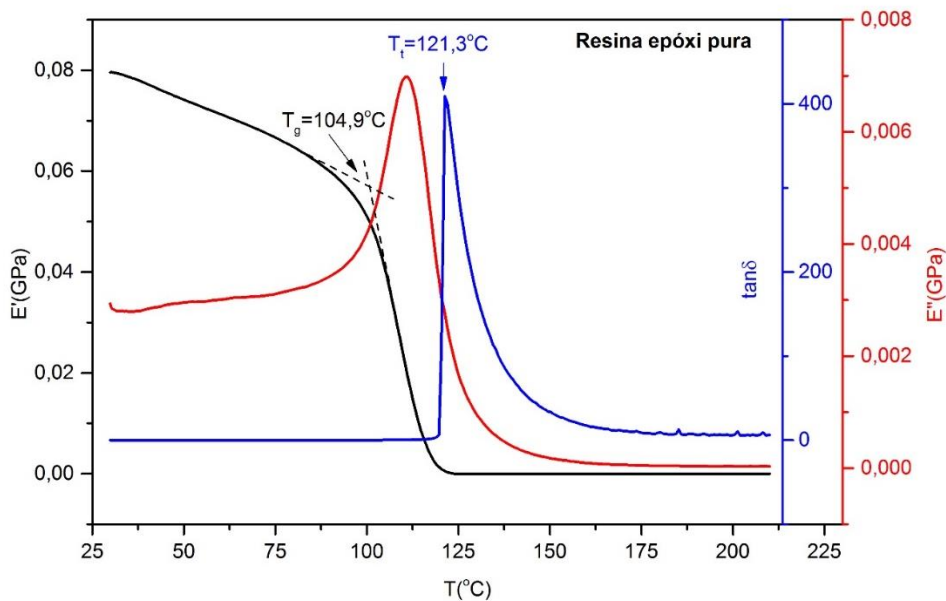


Figura 35 -  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan\delta$  em função da temperatura para a resina epóxi curada.

Fonte: Autor.

O ensaio foi feito em triplicata e os valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura do pico de  $\tan\delta$  ( $T_t$ ) calculados de acordo com a norma ASTM E1640-13 [77], para cada uma das três amostras, e estão apresentados na Tabela 4. O valor médio obtido para a  $T_g$  foi de 102,6°C com desvio de 2,0°C, estando próximo ao valor informado pelo fabricante (103°C) para cura isotérmica em 80°C [51]. Para a  $T_t$ , o valor médio obtido foi de 126,2°C, com desvio de 4,3°C, também, próximo ao valor informado pelo fabricante (122°C) [51].

Tabela 4 - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura do pico de  $\tan\delta$  ( $T_t$ ), obtidas via ASTM E1640-13, para as 3 amostras de resina epóxi pura.

| Amostra              | $T_g$ (°C) | $T_t$ (°C) |
|----------------------|------------|------------|
| 1                    | 101,9      | 128,2      |
| 2                    | 104,9      | 121,3      |
| 3                    | 101,1      | 129,1      |
| <b>Média</b>         | 102,6      | 126,2      |
| <b>Desvio Padrão</b> | 2,0        | 4,3        |

Fonte: Autor.

Os valores de  $T_g$  para a resina epóxi refletem o comportamento de sua estrutura quando a reação de cura está completa [78], e, neste sentido, a proximidade entre os valores encontrados via DMA e os valores indicados pelo fabricante também é um indicativo de que os parâmetros de cura isotérmica, escolhidos a partir dos resultados de DSC, promovem um ciclo de cura adequado para a resina epóxi pura.

## 4.2. Desenvolvimento do protótipo para análise dielétrica

### 4.2.1. Sensor Interdigital

A Figura 36 apresenta à esquerda um desenho esquemático com as dimensões desejadas para o sensor S100 $\mu$ m, e à direita o sensor usinado em placa de fenolite cobreada, utilizando a mesa de corte Router CNC. O valor inicial desejado para a largura e espaçamento entre as trilhas (100 $\mu$ m) foi escolhido utilizando-se como referência sensores já existentes no mercado (Tabela 1) [45]. Observa-se nesta figura que em razão da precisão da mesa de corte, não foi possível obter o sensor com as dimensões desejadas, uma vez que a fresa cônica removeu todo o cobre, impossibilitando a formação de trilhas, restando somente o material do substrato (fenolite).

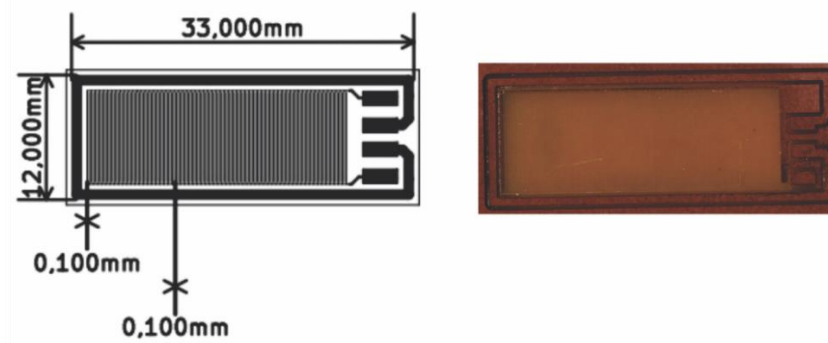


Figura 36 - Sensor S100 $\mu$ m: dimensões desejadas e sensor obtido pela usinagem em mesa de corte Router CNC.

Fonte: Autor.

A Figura 37 apresenta o mesmo comparativo entre as dimensões desejadas e o sensor obtido via usinagem em mesa de corte Router CNC para o sensor S500 $\mu\text{m}$ , com largura e espaçamento de trilha de 500 $\mu\text{m}$ . Observa-se que, neste caso, a precisão da mesa de corte atendeu às dimensões especificadas, produzindo um sensor de qualidade considerável, que foi adotado como o sensor a ser utilizado doravante no protótipo para análise dielétrica em desenvolvimento neste trabalho.

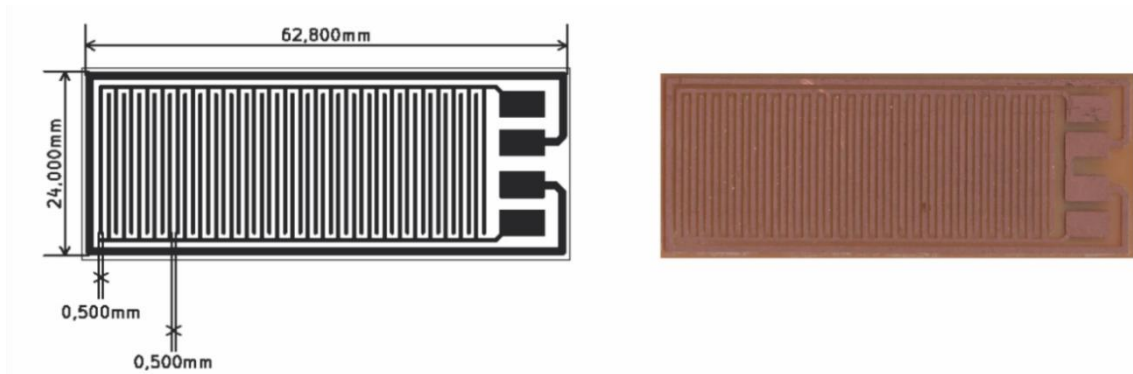


Figura 37 - Sensor S500 $\mu\text{m}$ : dimensões desejadas e sensor obtido pela usinagem em mesa de corte Router CNC.

Fonte: Autor.

Como o objetivo futuro é obter um sensor que possa permanecer na peça final curada sem que este atue como um concentrador de tensões, é interessante que suas dimensões sejam as menores possíveis. Por esta razão e com o intuito de agilizar o desenvolvimento do trabalho, não foram confeccionados os sensores com largura e espaçamento de trilha de 750 $\mu\text{m}$  (S750 $\mu\text{m}$ ), uma vez que a confecção do sensor S500 $\mu\text{m}$  foi satisfatória.

#### 4.2.2. Estudo da frequência para realização da análise dielétrica

A Figura 38 apresenta a varredura de frequência realizada entre 1Hz e 2kHz, com medidas tomadas nos tempos 0, 60, 120 e 240min para a resina em cura isotérmica à 80°C em estufa ao ar. A Tabela 5 apresenta os valores de frequência para os quais ocorre o máximo valor de impedância em cada tempo medido.

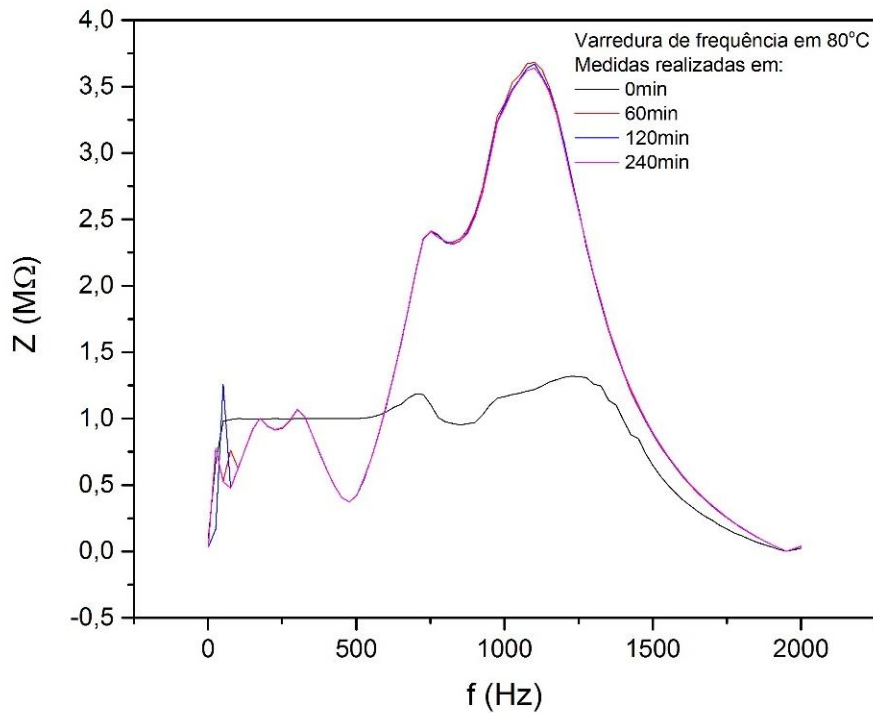


Figura 38 - Varredura de frequência entre 1 e 2.000Hz para a resina em processo de cura isotérmica (80°C).

Fonte: Autor.

Nota-se que para 0min, a melhor resposta de impedância acontece em torno de 1,2kHz, enquanto que, para os outros tempos medidos, este valor está próximo a 1,1kHz. O formato da curva de resposta da resina à variação da frequência em diferentes tempos de cura também reforça o fato de que o conjunto resina e sensor age como um capacitor durante a medida dielétrica [79].

Tabela 5 - Frequência na qual ocorre o valor máximo da impedância em cada tempo medido na varredura de 1Hz a 2kHz.

| <b>Tempo (min)</b> | <b>Frequência para máxima impedância (kHz)</b> |
|--------------------|--|
| 0                  | 1,226  |
| 60                 | 1,101  |
| 120                | 1,101  |
| 240                | 1,101  |

Fonte: Autor.

Com o intuito de refinar os valores de frequência obtidos a partir da varredura inicial, obtém-se o gráfico da segunda varredura (Figura 39), entre 1 e 1,3kHz, com incremento de 0,6Hz, cujas medidas foram tomadas entre 0 e 240min, a cada 30min.

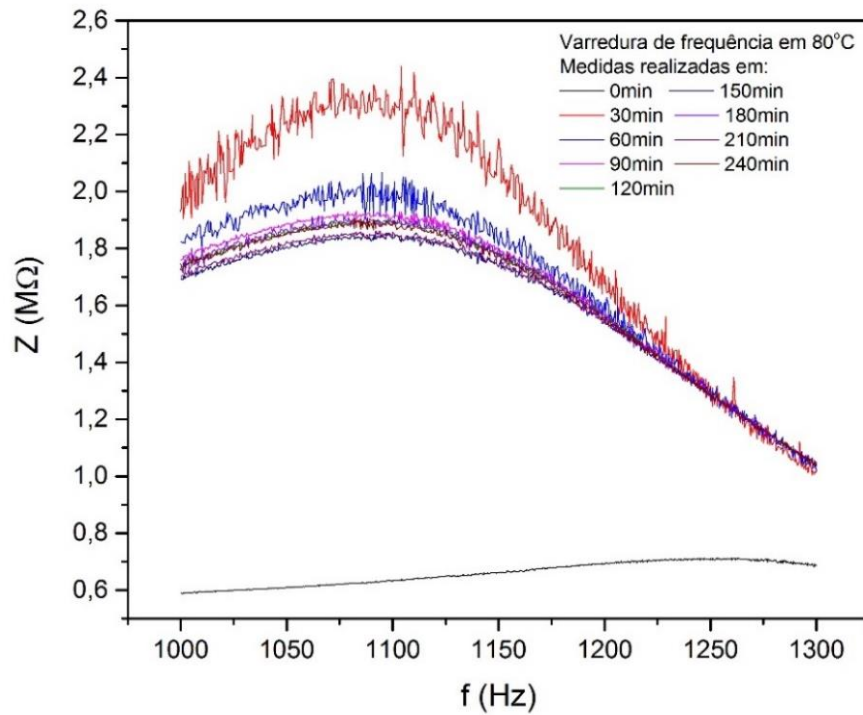


Figura 39 - Varredura de frequência entre 1.000 e 1.300Hz para a resina em processo de cura isotérmica (80°C).

Fonte: Autor.

A Tabela 6 apresenta os valores de frequência para os quais a impedância atinge os valores máximos, nos diferentes tempos medidos, na qual observa-se também para tempos maiores que 0min a frequência para a máxima impedância com valores próximos a 1,1kHz.

Tabela 6 - Frequência na qual ocorre o valor máximo da impedância em cada tempo medido na varredura de 1 a 1,3Hz.

| <b>Tempo (min)</b> | <b>Frequência para máxima impedância (kHz)</b> |
|--------------------|--|
| 0                  | 1,261  |
| 30                 | 1,104  |
| 60                 | 1,095  |
| 90                 | 1,083  |
| 120                | 1,098  |
| 150                | 1,092  |
| 180                | 1,087  |
| 210                | 1,092  |
| 240                | 1,088  |

Fonte: Autor.

O resultado da varredura entre 1 e 100kHz, realizada em amostra de resina 100% curada está apresentado na Figura 40, na qual é possível observar que a melhor resposta continua sendo próxima a 1kHz, mesmo quando a mobilidade das cargas está reduzida em razão da solidificação do material.

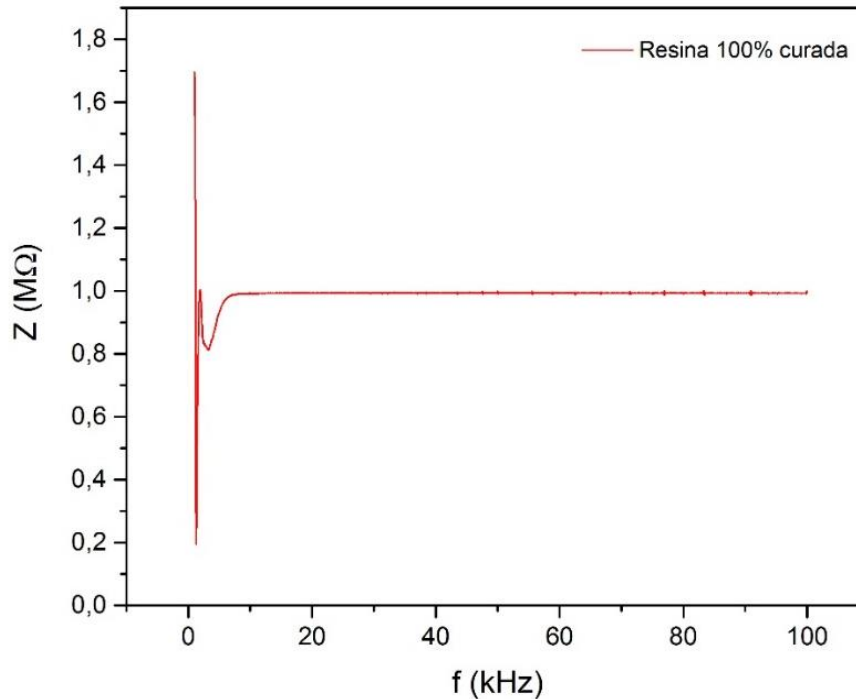


Figura 40 - Varredura de frequência entre 1 e 100kHz para a resina 100% curada.

Fonte: Autor.

Com base nos resultados obtidos para as três varreduras de frequência e considerando o fato de que os principais fenômenos a serem monitorados durante a cura ocorrem para um tempo  $t > 0$ , a frequência de trabalho escolhida para a análise dielétrica foi de 1,1kHz.

### 4.3. Análise dielétrica da cura

O resultado para  $Z$ ,  $Z'$  e  $Z''$  da resina epóxi em função do tempo  $t$  (min) obtido via DEA para o processo de cura isotérmica em 80°C durante 240min está apresentado na Figura 41. As curvas em preto, vermelho e azul apresentam o comportamento da impedância complexa, real e imaginária, respectivamente, em função do tempo, cujos valores foram utilizados no cálculo da resistividade (viscosidade iônica). Os resultados são apresentados em escala logarítmica para melhor visualização das informações obtidas via DEA [16].



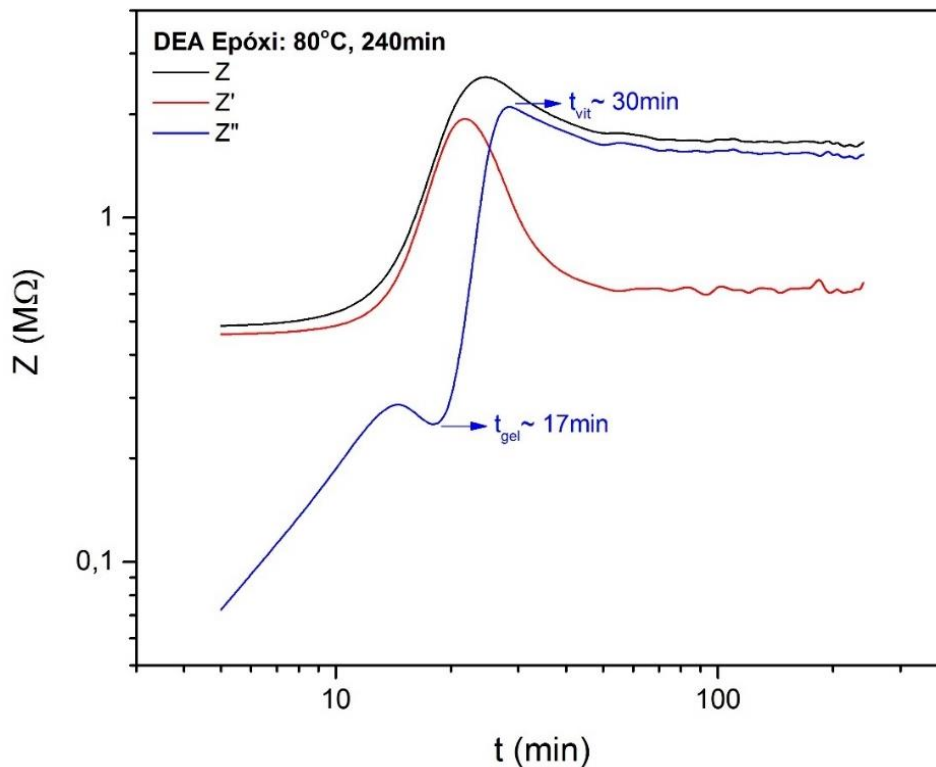


Figura 41 - Análise dielétrica:  $Z$ ,  $Z'$  e  $Z''$  em função do tempo para a cura isotérmica da resina em  $80^{\circ}\text{C}$  durante 240min.

Fonte: Autor.

Observando o comportamento de  $Z''$ , é possível identificar dois patamares distintos associados aos fenômenos de gelificação ( $t_{gel}$ ) e vitrificação ( $t_{vit}$ ) [44]. De acordo com esta análise, o tempo de gel ocorre em aproximadamente 17min, valor este que está em completa concordância com o tempo indicado pelo fabricante para a cura em  $80^{\circ}\text{C}$  (14-17min) [51].

A Figura 42 relaciona a resistividade ( $\rho$ ), na curva em preto, calculada a partir dos dados de impedância (DEA) e o grau de cura (DSC) na curva em azul. Ambas as técnicas apresentam boa concordância: observa-se que no tempo 4min, onde a curva DSC indica aproximadamente 35% de conversão tem-se também o início do aumento exponencial no valor da resistividade. Este tempo também está de acordo com o previsto pela análise reológica para o início do processo de gelificação (5min). A possibilidade da identificação via DEA do grau de cura de aproximadamente 30% para a resina epóxi se torna especialmente relevante quando esta é aplicada como matéria prima para tecidos pré-impregnados, que são confeccionados a partir destas resinas termorrígidas no estágio-B da cura (entre 25% e 30%) [80].

Em seguida, tem-se um salto nos valores de resistividade em razão do aumento da viscosidade, até o momento em que estes valores atingem seu máximo. Este momento, próximo

a 30min (85% de cura), está associado ao fenômeno de vitrificação da resina, a partir do qual tanto o calor de reação (curva DSC, Figura 31 (a)) quanto a resistividade apresentam um comportamento quase constante, que se justifica pelo fato deste fenômeno ser regido pela difusão de moléculas de elevado peso molecular, o que também diminui a mobilidade de cargas, elevando os valores de  $\rho$ .

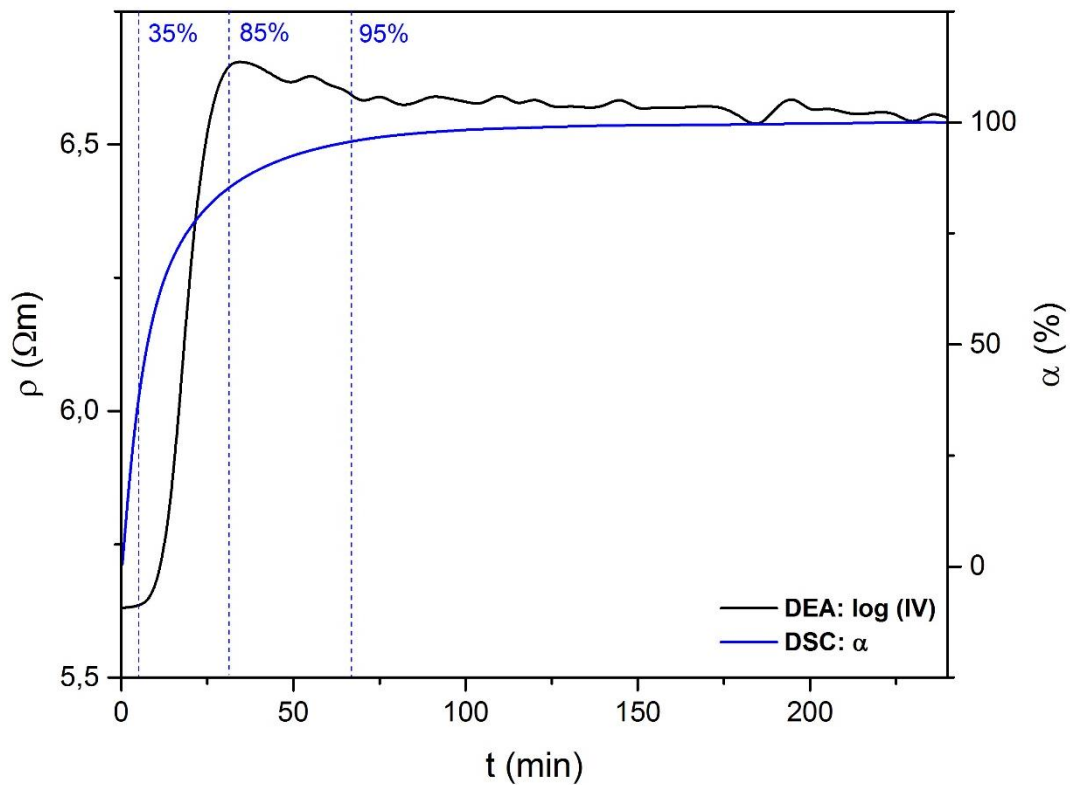


Figura 42 - DEA (grau de cura) versus DSC para a cura isotérmica da resina em 80°C, durante 240min.

Fonte: Autor.

Com base nos resultados comparativos apresentados nesta seção, é possível afirmar que o módulo dielétrico desenvolvido apresenta um desempenho eficaz na medição da impedância da resina durante o processo de cura, permitindo a identificação de seus principais estágios de forma precisa. Com relação a resistividade, é possível notar ainda na Figura 42 a presença de pequenas oscilações nos tempos acima de 30min, onde espera-se um comportamento constante para esta grandeza [16]. Estas oscilações podem ser associadas à susceptibilidade do sistema de aquisição de dados a ruídos, fator este que poderá ser melhorado mediante a concepção de um hardware mais robusto e específico para o tipo de medição desejada, bem como pela utilização de filtros de sinal implementados por aplicativo computacional.

Nota-se também a partir dos resultados obtidos que a atuação do sensor escolhido como um transdutor, ou seja, como um elemento capaz de transformar o fenômeno físico-químico da cura da resina em um sinal processável, também se deu de forma satisfatória. A largura e o espaçamento das trilhas de 500 $\mu$ m não impactou de forma significativa a aquisição de dados, embora tenha resultado em um sensor com dimensões relativamente elevadas, podendo este atuar como um concentrador de tensões mediante sua permanência na peça final.

É razoável afirmar, portanto, que o módulo dielétrico desenvolvido representa uma alternativa viável para utilização como equipamento de monitoramento em tempo real de processos industriais de cura de resinas termorrígidas. Validando-se também, com isto, a análise dielétrica como metodologia de monitoramento deste processo. Em razão de seu tamanho reduzido, facilidade de operação e precisão de resultados, este módulo dielétrico poderá ser aplicado em diversas indústrias nas quais os parâmetros de cura de termorrígidos sejam variáveis críticas e de elevado impacto no desempenho peça final, tais como a indústria aeronáutica. Para que esta aplicabilidade se concretize serão necessárias, entretanto, algumas melhorias com relação ao sistema de aquisição de dados e ao sensor, conforme citado anteriormente nesta seção e listadas também a seguir, no Capítulo 5, Item 5.2.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1. Conclusões

No presente trabalho, foi desenvolvido um módulo dielétrico que se mostrou uma alternativa promissora para aplicação da análise dielétrica em processos industriais de cura de resinas termorrígidas. Além de caracterizar a cura em toda sua extensão, o módulo desenvolvido tem um princípio de funcionamento e ferramental simples que futuramente poderão resultar em um equipamento de fácil operação e baixo custo: características extremamente atrativas para aplicação industrial.

Como conclusões específicas, tem-se:

- Mediante a utilização das técnicas convencionas de caracterização laboratorial de cura (DSC, DMA e análise reológica) foi possível validar o ciclo de cura isotérmico em temperatura de 80°C, durante 240min, bem como obter o tempo do início da gelificação (5min) e a evolução do grau de cura em função do tempo para este ciclo. Esta caracterização foi suficiente para validação dos resultados obtidos via DEA utilizando o módulo dielétrico desenvolvido;
- Com relação ao módulo desenvolvido para a análise dielétrica da cura, é possível afirmar que o sistema de aquisição de dados AD5933 escolhido apresentou um desempenho satisfatório, fornecendo uma tensão alternada para o sistema resina/sensor e medindo a resposta da impedância de forma precisa. Fica definida também a frequência de trabalho de 1,1kHz, mediante a utilização de um resistor de 1MΩ. O sensor usinado em placa de fenolite cobreada, com espaçamento e largura de trilha de 500μm, ainda que com dimensões e rigidez não adequadas para sua permanência no produto final, apresentou também um bom desempenho na medida de impedância durante o processo de cura isotérmica da resina.
- Os resultados obtidos via DEA apresentam boa concordância quando comparados aqueles obtidos via DSC. Os tempos de gelificação (4min) e de vitrificação (30min) estão de acordo com a evolução do grau de cura e com os valores apresentados pelo fabricante da resina. Também é possível notar que este tipo de análise é capaz de fornecer um elevado número de informações que podem ser utilizadas na caracterização da cura de resinas termorrígidas, tais como: impedância complexa, real e imaginária,

capacitância, permissividade e resistividade, caracterizando a cura em toda sua extensão.

## **5.2. Sugestões para trabalhos futuros**

Para trabalhos futuros, tem-se como principais sugestões:

- Aplicação e validação do módulo desenvolvido em outros tipos e formulações de resinas termorrígidas;
- Confeção de sensores interdigitais com design otimizado com relação às suas dimensões, rigidez, matéria prima e também espaçamento e largura das trilhas;
- Desenvolvimento de uma placa de circuito impresso específica para a aplicação como sistema de aquisição de dados durante o monitoramento dielétrico da cura de resinas termorrígidas;
- Desenvolvimento de um aplicativo computacional para aquisição e cálculo automático de dados como a resistividade e grau de cura da resina, bem como, indicação do momento em que o processo de cura está concluído.

## REFERÊNCIAS

1. GRAND VIEW RESEARCH INC. Focus on Powder Coatings. **Marketwired**, 2015. Disponível em: <[http://ac-els-cdn-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/S1364543915002452/1-s2.0-S1364543915002452-main.pdf?\\_tid=5a0e71fe-c763-11e6-b4e9-00000aab0f6b&acdnat=1482314201\\_fd7e8e35be5bc339f23f4ace8f817137](http://ac-els-cdn-com.ez38.periodicos.capes.gov.br/S1364543915002452/1-s2.0-S1364543915002452-main.pdf?_tid=5a0e71fe-c763-11e6-b4e9-00000aab0f6b&acdnat=1482314201_fd7e8e35be5bc339f23f4ace8f817137)>. Acesso em: 21 Dezembro 2016.
2. PRIME, R. B. Thermosets. In: TURI, E. A. **Thermal characterization of polymeric materials**. San Diego: San Diego: Academic Press, Inc., v. 2, 1997. p. 1380 -1766.
3. SCHUBEL, P. J.; CROSSLEY, R. J.; BOATENG, E. K. G. . H. J. R. Review of structural health and cure monitoring techniques for large wind turbine blades. **Renewable Energy**, Nottingham, v. 51, p. 113-123, 2013.
4. KIM, J. S.; LEE, D. G. Online cure monitoring and viscosity measurement of carbon fiber epoxy composite materials. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 37, p. 405-416, 1993.
5. LODERIO, M.; MULLIGAN, D. **Good practice guide to cure monitoring**. Teddington: National Physical Laboratory , 2005.
6. KIM, J. S.; LEE, D. G. Measurement of the degree of cure of carbon fiber epoxy composite materials. **Journal of Composites Materials**, v. 30, p. 1436-1457, 1996.
7. JANG, B. Z.; SHIN, W. K. Techniques for cure monitoring of thermoset resins and composites - a review. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 5, p. 301-331, 1990.
8. VASSILIKOU-DOVA, A.; KALOGERAS, I. M. Dielectric Analysis (DEA). In: MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. **Thermal Analysis of Polymers**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. Cap. 6, p. 497-613.
9. BLYTHE, A. R.; BLOOR, D. **Electrical Properties of Polymers**. New York: Cambridge University Press, 2005.
10. PANDEY, G.; DEFFOR, H.; THOSTENSON, E. T. . E. A. Smart tooling with integrated time domain reflectometry sensing line for non-invasive flow and cure monitoring during

- composites manufacturing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Delaware, v. 47, p. 102-108, 2013.
11. JUNG, K.; KANG, T. J. Cure monitoring and internal strain measurement of 3-d hybrid braided composites using fiber bragg grating sensor. **Journal of Composite Materials**, p. 1499-1519, 2007.
  12. NAKAMURA, K. **Ultrasonic Transducers: Materials and Design for Sensors Actuators and Medical Applications**. Oxford: Woodhead Publishing, 2012.
  13. BUGGY, S. J. et al. Optical fiber grating refractometers for resin cure monitoring. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, v. 9, p. 60-65, 2007.
  14. MOGHADDAM, M. K. et al. Design, fabrication and embedding of microscale interdigital sensors for real-time cure monitoring during composite manufacturing. **Sensors and Actuators A: Physical**, Bremen, v. 243, p. 123-133, 2016.
  15. MIJOVIC, J.; KENNY, J. M.; MAFFEZZOLI, A. E. A. The principles of dielectric measurements for in situ monitoring of composite processing. **Composites Science and Technology**, v. 49, p. 277-290, 1993.
  16. LEE, H. L. **The handbook of dielectric analysis and cure monitoring**. Lambert Technologies. Boston. 2014.
  17. SAUTEREAU, J. P. P. H.; VERDU, J.; WILLIAMS, R. J. J. **Thermosetting Polymers**. New York: Marcel Dekker Inc., 2002.
  18. PASCAULT, J. P.; WILLIAMS, R. J. J. Overview of thermosets: structure, properties and processing for advanced applications. In: GUO, Q. **Thermosets: Structure, Properties and Applications**. 1. ed. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2012. Cap. 1, p. 3-27.
  19. HADAD, D. K. **Epoxy resins chemistry and technology**. New York: C.A. May, 1988. 1089-1172 p.
  20. COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São José dos Campos, p. 37-44, Abr/Jun 1999.

21. PEREIRA, A. C. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados**. Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá. 2011.
22. ROSU, D.; MUSTATA, F.; CASCAVAL, C. N. Investigation of the curing reactions of some multifunctional epoxy resins using differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 370, p. 105-110, 2001.
23. SANTOS, R. G. S. **Influência da interação carga-matriz sobre a cinética de cura de nanocompósitos de argila organofílica e resina epoxídica**. Universidade de São Paulo. Lorena. 2009.
24. COSTA, A. P. O.; GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L. Investigação da cinética de cura por calorimetria diferencial exploratória (DSC) de resinas epóxi preparadas a partir de óleo de soja epoxidado com diferentes anidridos e aminas terciárias. **Polímeros**, Porto Alegre, v. 21, p. 146-150, 2011.
25. SHIGUE, C. Y. et al. **Avaliação da cinética de cura de sistema epoxídico através de análise dielétrica**. 8o Congresso Brasileiro de Polímeros. [S.l.]: [s.n.]. 2005. p. 747-748.
26. PASCAULT, J. P.; WILLIAMS, R. J. J. General Concepts about Epoxy Polymers. In: PASCAULT, J. P.; WILLIAMS, R. J. J. **Epoxy Polymers: New Materials and Innovations**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. Cap. 1, p. 1-11.
27. WHITE, J. E. Thermoplastic Epoxy Polymers. In: PASCAULT, J. P.; WILLIAMS, R. J. J. **Epoxy Polymers: New Materials and Innovations**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. Cap. 2, p. 15-17.
28. FLOSBACH, C.; FUGIER, R. Epoxy functional acrylic polymers for high performance coating applications. In: PASCALUT, J. P.; WILLIAMS, R. J. J. **Epoxy Polymers: New Materials and Innovations**. Weinheim: WILEI-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. Cap. 3, p. 39-42.
29. AGGELIS, D. G.; PAIPETIS, A. S. Monitoring of resin curing and hardening by ultrasound. **Construction Building Materials**, v. 26, p. 755-760, 2012.



30. CHOI, J. H.; KIM, I. Y.; LEE, D. G. Development of the simple dielectric sensor for the cure monitoring of the high temperature composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 132, p. 168-176, Agosto 2003.
31. LIONETTO, F.; MAFFEZZOLI, A. Monitoring the cure state of thermosetting resins by ultrasound. **Materials**, v. 6, p. 3783-3804, 2013.
32. FERNANDO, G. F.; DEGAMBER, B. Process monitoring of fibre reinforced composites using optical fibre sensors. **International Materials Reviews**, v. 51, n. 2, p. 65-106, 2006.
33. MURUKESHAN, V. M.; CHAN, P. Y. . O. L. S. . S. L. K. Cure monitoring of smart composites using Fiber Bragg Grating embedded sensors. **Sensors and Actuators**, Singapore, v. 79, p. 153-161, 2000.
34. SENTURIA, S. D.; SHEPPARD, N. F. Dielectric analysis of thermoset cure. **Advances in Polymer Science**, v. 80, p. 1-47, 1986.
35. BELUCCI, F.; VALENTINO, M.; MONETTA, T. E. A. Impedance spectroscopy of reactive polymers. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 32, p. 2519-2527, 1994.
36. BUTTA, E. et al. Dielectric analysis of an epoxy resin during cross-linking. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 33, p. 2253-2261, 1995.
37. MCKUBRE, M. C. H.; MACDONALD, D. D.; MACDONALD, J. R. Measuring techniques and data analysis. In: MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley, 1987. p. 133-190.
38. SHIGUE, C. Y.; SANTOS, R. G. S.; BALDAN, C. A. . R.-F. E. Monitoring the epoxy curing by the dielectric thermal analysis method. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity** , v. 14, n. 2, p. 1173-1176, Junho 2004.
39. ABREU, M. M. S. **Preparação e caracterização de compósitos híbridos de talco e resina epóxi-anidro**. Universidade Federal de São Paulo. Lorena. 2014.

40. BOLL, D.; SCHUBERT, K.; BRAUNER, C. E. A. Miniaturized flexible interdigital sensor for in situ dielectric cure monitoring of composite materials. **IEEE Sensors Journal**, v. 14, n. 7, p. 2193-2197, Julho 2014.
41. LEE, D. G.; KIM, H. G. Dielectric cure monitoring for glass/polyester prepreg composites. **Composite Structures**, v. 57, p. 91-99, 2002.
42. KWON, J. W.; LEE, D. G. **Cure monitoring of thermosetting resin composites by Lacomtech dielectrometry**. ICCM-13 - International Committee on Composite Materials. Beijing. 2001.
43. YANG., Y. et al. **In situ on-line cure monitoring of composites by embedded interdigital sensor**. ECCM16 - 16th European Conference on Composite Materials. Seville. 2014.
44. ABREU, M. M. S. P. **Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de análise**. Escola de Engenharia de Lorena. Lorena. 2008.
45. NETZSCH. Dielectric Analysis - NETZSCH. **NETZSCH**, 2016. Disponível em: <<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/dielectric-analysis/>>. Acesso em: 19 Dezembro 2016.
46. LAMBIENT. Lambient Products. **Lambient Technologies**, 2016. Disponível em: <<http://www.lambient.com/products.htm>>. Acesso em: 19 Dezembro 2016.
47. LEE, D. G.; KIM, H. G. K. Non-isothermal in situ dielectric cure monitoring for thermosetting matrix composites. **Journal of Composite Materials**, v. 38, p. 977-993, Dezembro 2004.
48. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E2039 - Standard test method for determining and reporting dynamic dielectric properties**. ASTM International. [S.l.]. 2009.
49. MCILHAGGER, A.; HILL, B. B. The development of a dielectric system for the on-line cure monitoring of the resin transfer moulding process. **Composites: Parte A**, v. 31, p. 1373-1381, 2000.

50. HARDIS, R. **Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin for thick composite structures**. Iowa State University. Ames. 2012.
51. HUNTSMAN. t-Araldite-LY5052-Aradur5052-e.pdf. **Swiss Composite**, 2010. Disponível em: <<http://www.swiss-composite.ch/pdf/t-Araldite-LY5052-Aradur5052-e.pdf>>. Acesso em: 19 Julho 2016.
52. HAINES, P. J.; READING, M.; WILBURN, F. W. Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. In: BROWN, M. E. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice**. [S.l.]: Elsevier Science B. V., v. 1, 1998. Cap. 5, p. 279 -362.
53. CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.
54. HALE, A. Thermosets. In: CHENG, S. Z. D. **Handbook of thermal analysis and calorimetry: applications to polymers and plastics**. [S.l.]: Elsevier Science B.V., v. 3, 2002. Cap. 9, p. 295-354.
55. SOUROUR, S.; KAMAL, M. R. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics. **Thermochemica Acta**, Quebec, v. 14, p. 41-59, 1976.
56. MENCZEL, J. D. et al. Phase transitions in amorphous and crystalline polymers. In: MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. **Thermal Analysis of Polymers**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2009. Cap. 2, p. 58-81.
57. CHARTOFF, R. P.; MENCZEL, J. D.; DILLMAN, S. H. Dynamic Mechanical Analysis (DMA). In: MENCZEL, J. D.; PRIME, B. R. **Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. , 2009. Cap. 5, p. 387-495.
58. COSTA, M. L. et al. Structural carbon/epoxy prepregs properties comparison by thermal and rheological analyses. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, São José dos Campos, v. 45, p. 1143-1153, 2006.

59. YAMANE, F. O. **Fadiga de compósitos de fibra de carbono/epóxi obtidos pelo processo de moldagem por transferência de resina assistida a vácuo**. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá. 2016.
60. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E2160 - Standard test method for heat of reaction on thermally reactive materials by differential scanning calorimetry**. ASTM International. [S.l.]. 2012.
61. TA INSTRUMENTS. Rheometers - TA Instruments. **TA Instruments**, 2016. Disponível em: <<http://www.tainstruments.com/products/rheology/>>. Acesso em: 12 Dezembro 2016.
62. MACKOSO, C. W. **Rheology: Principles, Measurements and Applications**. 1. ed. [S.l.]: Wiley-VCH Inc., 1994.
63. KENNY, J. M.; TRIVISANO, A.; BERGLUND, L. A. Chemorheological and dielectric behavior of epoxy matrix in a carbon fiber prepreg. **SAMPE Journal**, v. 27, n. 2, p. 39-46, Março 1991.
64. WANG, Q. et al. Cure processing modeling and cure cycle simulation of epoxy-terminated poly(phenylene ether ketone).II.Chemorheological modeling. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, n. 4, p. 799-808, Outubro 1997.
65. TUNG, C.-M. Y.; DYNES, P. J. Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems. **Journal of Applied Polymer Science**, Thousand Oaks, v. 27, p. 569-574, 1982.
66. FOREMAN, J. Dynamic mechanical analysis of polymers. **American Laboratory**, Janeiro 1997.
67. FOREMAN, J.; SAUERBRUNN, S. R.; MARCOZZI, C. L. Exploring the sensitivity of thermal analysis techniques to the glass transition. **TA Instruments: Applications Library Search** [online], 2006. Disponível em: <[http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal\\_Library/Applications\\_Briefs/TA082.PDF](http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal_Library/Applications_Briefs/TA082.PDF)>. Acesso em: 13 dez. 2016.

68. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E1640 - Standard test method for assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis**. ASTM International. [S.l.]. 2013.
69. LEE, D. G.; KIM, J. S. Analysis of dielectric sensors for cure monitoring of resin matrix composite materials. **Sensors and Actuators B**, v. 30, p. 159-164, 1996.
70. HUSSAIN, W. A.; HUSSEIN, A. A.; KHALAF, E. A. Dielectric properties and A.C. conductivity of epoxy/alumina silicate NGK composites. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 5, p. 282-289, Julho 2015. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap18.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2016.
71. CHENG, S. Z. D. (Ed.). **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. 1. ed. Akron: Elsevier Science B. V., v. 3, 2002.
72. KROUTILOVÁ, I. et al. Curing of epoxy systems at sub-glass transition temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 6, p. 3669-3676, Janeiro 2006.
73. PASCAULT, J. P. et al. **Thermosetting Polymers**. New York: Marcel Dekker, 2002.
74. LAPIQUE, F.; REDFORD, K. Curing effects on viscosity and mechanical properties of a commercial epoxy resin adhesive. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 22, p. 377-346, 2002.
75. NÚÑEZ-REGUEIRA, L.; GARCIA-FERNÁNDEZ, C. A.; GÓMEZ-BARREIRO, S. Use of rheology, dielectric analysis and differential scanning calorimetry for gel time determination of a thermoset. **Polymer**, Santiago, v. 46, p. 5979-5985, 2005.
76. HARRAN, D.; LAUDOUARD, A. Caractérisation de la gélification d'une résine thermodurcissable par méthode rhéologique. **Rheologica Acta**, Pau, v. 24, p. 596-602, 1985.
77. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E1640 - Standard test method for assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis**. ASTM International. [S.l.]. 2013.

78. CHENG, J.; LI, J.; ZHANG, J. Y. Curing behavior and thermal properties of trifunctional epoxy resin cured by 4,4'-diaminodiphenyl sulfone. **Express Polymer Letters**, Beijing, v. 3, n. 8, p. 501-509, 2009. ISSN 10.3144/expresspolymlett.2009.62.
79. SHIGUE, C. Y. et al. Dielectric thermal analysis as a tool for quantitative evaluation of the viscosity and the kinetics of epoxy resin cure. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 16, n. 2, p. 1786-1790, Junho 2006.
80. PARDINI, L. C.; PERES, R. J. C. Tecnologia de fabricação de pré-impregnados para compósitos estruturais utilizados na indústria aeronáutica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 32-42, Abril 1996.
81. GONZALES, A. Global thermosets market size to exceed USD 104.8 million in 2020 | Alisha Gonzales | LinkedIn. **Pulse**, 2016. Disponível em: <<https://www.linkedin.com/pulse/global-thermosets-market-size-exceed-usd-1408-million-alisha-gonzales>>. Acesso em: 20 Dezembro 2016.
82. SAMPATH, U. et al. In-situ cure monitoring of wind turbine blades by using fiber bragg grating sensors and frenchel reflection measurement. **Sensors** **15**, p. 18229-18238, 2015.
83. YILMAZ, S. et al. Dielectric, piezoelectric, and electro-optic monitoring of the cross-linking process and photoinduced poling of red acid magly. **Applied Physics Letters**, v. 70, p. 568-570, 1997.
84. DWYER, M. J. O.; MAISTROS, G. M.; JAMES, S. W. E. A. Relating the state of cure to the real-time internal strain development in a curing composite using in-fiber Bragg gratings and dielectric sensors. **Measurement Science and Technology**, v. 9, p. 1153-1158, 1998.
85. BAUER-GOGONEA, S.; WIRGES, W.; BAUER, S. E. A. Electrical determination of the degree of cross-linking in a poled non-linear optical polymer. **Chemical Physics Letters**, v. 262, p. 663-667, 1996.
86. DAY, D. R.; SHEPARD, D. D.; CRAVEN, K. J. **In-process end point determination of epoxy resin cure**. Proceedings of the 22nd International SAMPE Tech Conference. [S.l.]: [s.n.]. 1990. p. 724-732.

87. MAISTROS, G. M.; BUCKNALL, C. B. Modeling the dielectric behavior of epoxy resin blends during curing. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, p. 1517-1528, 1994.
88. ASTM INTERNATIONAL. **Standard test method for kinetic parameters by differential scanning calorimetry using isothermal methods**. ASTM International. [S.l.]. 2013.
89. LENG, J. S.; ASUNDI, A. Real-time cure monitoring of smart composite materials using extrinsic Fabry-Perot interferometer and fiber Bragg grating sensors. **Smart Materials & Structures**, v. 11, n. 2, p. 249-255, 2002.
90. ANTONUCCI, V. et al. Real time monitoring of cure and gelification of a thermoset matrix. **Composites Science and Technology**, v. 6, p. 3273-3280, 2006.
91. SHIM, S. B. et al. Thermal characterization and comparison of structural prepregs with different cure temperatures. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 291, n. 1-2, p. 73-79, Abril 1997.
92. ARRIDGE, R. G. C.; SPEAKE, J. H. Mechanical relaxation studies of the cure of epoxy resins: 2. Activation energy of the gamma-process in amine-cured epoxy resins. **Polymer**, Bristol, v. 13, p. 450-454, Setembro 1972.
93. SBIRRAZZUOLI, N. et al. A study of epoxy-amine cure kinetics by combining isoconversional analysis with temperature modulated DSC and dynamic rheometry. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 15, p. 1815-1821, 2003.
94. SBIRRAZZUOLI, N.; VYAZOVKIN, S. Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data. **Thermochimica Acta**, v. 388, p. 289-298, 2002.
95. KESSLER, M. R.; WHITE, S. R. Cure kinetics of the ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, p. 2373-2383, 2002.
96. SHENG, X.; M., A.; KESSLER, M. R. Cure kinetics of thermosetting bisphenol e cyanate ester. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, n. 1, p. 77-85, 2008.

97. HUANG, X.; PATHAM, B. Experimental characterization of a curing thermoset epoxy-anhydride system: Isothermal and nonisothermal cure kinetics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 3, p. 1959-1966, Fevereiro 2013. ISSN 10.1002/app.37567.
98. ROSU, D.; CASCAVAL, C. N.; MUSTATA, F. E. A. Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. **Thermochimica Acta**, Iassy, v. 383, p. 119-127, 2002.
99. ZHANG, C. et al. Kinetic study of the novolac resin curing process using model fitting and model-free methods. **Thermochimica Acta**, Wuhan, v. 523, p. 63-39, 2011.
- 100 SIMON, P. et al. The mathematical incorrectness of the integral isoconversional methods . in case of variable activation energy and the consequences. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 853-859, 2014.
- 101 DUBAJ, T.; CIBULKOVA, Z.; SIMON, P. An incremental isoconversional method for . kinetic analysis based on the orthogonal distance regression. **Journal of Computational Chemistry**, v. 36, n. 6, p. 392-398, Março 2015.
- 102 BUDRUGEAC, P. An interative model-free method to determine the activation energy of . non-isothermal heterogeneous process. **Thermochimica Acta**, Bucharest, v. 511, p. 8-16, 2010.
- 103 FRANCO-S-FERNANDEZ, X.; RAMIS, X.; SERRA, A. From curing kinetics to network . structure: A novel approach to the modeling of the network bulidup of apoxy-anhydride thermosets. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 52, n. 1, p. 61-75, Outubro 2013.
- 104 KISHORE, K.; VERNEKER, V. R. P.; MOHAN, V. K. Differential scanning calorimetric . studies on ammonium perchlorate. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 13, p. 277-292, 1975.
- 105 SIMON, P. Isoconversional Methods: Fundaments, meaning and application. **Journal of . Thermal Analysis and Calorimetry**, Bratislava, v. 76, p. 123-132, 2004.
- 106 Introduction to dynamic mechanical analysis (DMA). PerkinElmer Inc. Waltham. 2008.



- 107 GOODMAN, S. H. Introduction. In: GOODMAN, S. H. **Handbook of Thermosets . Plastics**. 2. ed. Westwood: Noyes Publications, 1998. Cap. 1, p. 1-22.
- 108 WANG, X.; GILLHAM, J. K. Physical aging in the glassy state of a thermosetting system . vs. extent of cure. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 47, n. 3, p. 447-460, Janeiro 1993.
- 109 FRANCK, A. J. **Understanding rheology of thermosets**. TA Instruments. [S.l.], p. 1-14. . 2004.
- 110 WATSON, E. S.; O'NEILL, M. J. **Differential Microcalorimeter**. 185.499, 4 Abril 1962. . Disponivel em: <<http://archive.cnx.org/contents/f443169d-16c3-402f-9712-17a994953365@2/differential-scanning-calorimetry-dsc>>. Acesso em: 06 Julho 2016.
- 111 ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D7028 - Standard test method for glass transition . temperature (DMA Tg) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA)**. ASTM International. [S.l.]. 2015.
- 112 POLANSKI, R.; MENTLIK, V.; PROSR, P. E. A. Influence of thermal treatment on the . glass transition temperature of thermosetting epoxy laminate. **Polymer Testing**, v. 28, p. 428-436, Março 2009.
- 113 CARBAS, R. J. C. et al. Effect of cure temperature on the glass transition temperature and . mechanical properties of epoxy adhesives. **The Journal of Adhesion**, v. 90, p. 104-119, 2014.