

MODIFICAÇÃO DE RESINA EPOXÍDICA COM POLIÉTER E POLIÉSTER E SUA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS COM FIBRA DE CARBONO

Viviane Gonzalez

Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros, realizada sob a orientação da Professora Bluma Guenther Soares e co-orientação do Doutor Fábio Ladeira Barcia.

Rio de Janeiro

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado:

Modificação de resina epoxídica com poliéter e poliéster e sua utilização em compósitos com fibra de carbono

Autor: Viviane Gonzalez

Orientador: Bluma Guenther Soares

Co-orientador: Fábio Ladeira Barcia

Data da defesa: 28 de julho de 2006

Aprovada por:

Professora Bluma Guenther Soares, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientador/Presidente da Banca Examinadora

Fábio Ladeira Barcia, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Co-orientador

Professor Célio Albano da Costa Neto, PhD
COPPE / UFRJ

Professor José Roberto D’Almeida, DSc
PUC-RIO

Professor Ricardo Cunha Michel, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Rio de Janeiro

2006

Gonçalez, Viviane

Modificação de resina epoxídica com poliéter e poliéster e sua utilização em compósitos com fibra de carbono / Viviane Gonçalez – Rio de Janeiro, 2006.

xiii, 88f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2006.

Orientadores: Bluma Guenther Soares e Fábio Ladeira Barcia

1. Resina epoxídica. 2. Polióis. 3. Fibra de carbono. 4. compósitos laminados. 5. Propriedade mecânica. 6. Polímeros. I. Soares, Bluma Guenther. II. Barcia, Fábio Ladeira. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. IV. Título.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro, com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Aos grandes amores da minha vida,
Antonio Bartholomeu Gonçalez e Silvana S. Gonçalez.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por todo o apoio, confiança e carinho, com quem compartilho riquezas, as quais o dinheiro jamais poderá comprar.

A minha orientadora, Bluma G. Soares pela ajuda incalculável, atenção e cumplicidade intelectual, sempre com um conselho na hora certa. Ao meu co-orientador Fábio L. Barcia pela amizade e estímulo.

A André Azevedo, pelo amor, companheirismo e compreensão.

A todo pessoal do laboratório J-112, Robson Mororó, Patrícia Monteiro, Ana Paula Costa, Raul Rizzo, Fernando Souza, Maurício, Ana Catarina, Paulo Piciani, Soraia Zaioncz, Filiberto, Maria Helena, Caio Paranhos, Domênica, Michele, Adriana, Fernanda, Marluci, Vivian, Renata Nunes, Werner, Ximene e meu pupilo Rurik, que sempre estive comigo nos momentos de alegria e tristeza. Aos amigos que me acolheram desde o primeiro dia até hoje, Alex Sirqueira, pelos almoços que eram mais salas de terapia, Viviane M. Xavier, um exemplo de vida, pessoa incomparável e Fernanda Lopes, uma grande amiga que me ensinou a “fotossíntese inspiradora”, me fez ver a vida de maneira bem diferente.

Aos pessoal do laboratório J-118: Cléber Porto Pereira, Ivaneide Santos de Lima e Marcus Vinícius Alves Rodrigues, sempre presentes e dispostos a ajudar.

Aos meus amigos e companheiros: Gláuber, Patrícia Soares, Rodrigo, Viviane Escócio, os quais me apoiaram na decisão de permanência no Rio de Janeiro. Em especial, Renata Mayer, pelos momentos de descontração e todo carinho. Anderson Mendes, Cláudio Ixb., Bruno Djouze e Carol Carneiro, por todos os risos, desabafos e apoio.

Aos Professores José Roberto D' Almeida, Ricardo Michel pelas dicas certeiras.

Ao Professor Célio Albano, por toda a atenção e pela oportunidade de seguir com meus objetivos.

As meninas da limpeza do IMA, que sempre me receberam com um sorriso no rosto, ao Geraldo da marcenaria, Roberto da oficina mecânica da metalurgia / COPPE e ao técnico Laércio.

A CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

MODIFICAÇÃO DE RESINA EPOXÍDICA COM POLIÉTER E POLIÉSTER E SUA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS COM FIBRA DE CARBONO

Viviane Gonzalez

Orientador: Prof^a. Bluma Guenther Soares

Co-orientador: Dr. Fábio Ladeira Barcia

Resina epoxídica do tipo DGEBA foi modificada com poliéter (PE) e poliéster (PES) a partir de mistura física de ambos os componentes ou a partir da obtenção de copolímeros em bloco da resina epoxídica com PE ou PES funcionalizado com grupos isocianato. Após a cura, os materiais apresentaram diferentes morfologias, resultante da compatibilidade dos componentes. Misturas físicas de resina epoxídica com PES apresentaram transparência, entretanto, essas misturas preparadas com PE foram opacas e apresentaram morfologia de separação de fases, a qual foi observada por microscopia eletrônica de varredura. A utilização de poliéter funcionalizado com grupos isocianato possibilitou a obtenção de materiais transparentes, demonstrando assim uma melhor compatibilidade entre os componentes. Observamos que a presença de PE ou PES tanto como mistura física, quanto no copolímero em bloco resultou em melhor resistência ao impacto e a tração, quando comparados com o sistema epoxídico não modificado. Os compósitos confeccionados com fibras de carbono e resina epoxídica modificada através de mistura física ou copolimerização em bloco de PE ou PES apresentaram maiores valores de resistência ao impacto quando comparados com a matriz epoxídica não modificada.

Rio de Janeiro

2006

Abstract of Dissertation presented to the Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Sciences (M.Sc.), in Science and Technology of Polymers.

MODIFICATION OF EPOXY RESIN WITH POLYETHER AND POLYESTER AND ITS USE IN COMPOSITES WITH CARBON FIBER

Viviane Gonçalves

Thesis Supervisor: Prof^a. Bluma Guenther Soares

Dr. Fábio Ladeira Barcia

Epoxy resin of DGEBA type has been modified with polyether (PE) and polyester (PES) through physical mixture of both components or through the block copolymer attainment of the epoxy resin with PE or PES functionalized with isocyanate groups. After the cure, the materials have presented different morphologies, as a result of the compatibility of the components. Physical blend of epoxy resin and PES was transparent, whereas that prepared with PE was opaque and presented phase separated morphology, as indicated by scanning electron microscope. The use of polyether functionalized with isocyanate groups possibilitated the attainment of transparent materials, demonstrating better compatibility between the components. We observed that the presence of PE or PES either in physical mixture or in the block copolymer resulted in better impact resistance and tensile properties when compared to the non modified epoxy system. The composites confectioned with carbon fibers and modified epoxy resin through physical mixture or block copolymerization of PE or PES has presented greater values of impact resistance when compared with the not modified epoxy matrix.

Rio de Janeiro

2006

Parte desta Dissertação foi publicada no seguinte periódico e reuniões de pesquisa:

- Viviane Gonçalves, Fábio Ladeira Barcia, Bluma Guenther Soares – “Composite materials based on modified epoxy resin and carbon fiber”, **Journal Chemical Society**, aprovado em junho de 2006 e aguardando publicação.
- Viviane Gonçalves, Fábio Ladeira Barcia, Bluma Guenther Soares – “Composite Materials based on modified epoxy resin and carbon fiber”. **III Congresso Brasileiro de Carbono - Carbono 2005**, Rio de Janeiro. Anais do Carbono 2005,. v. 1. p. 345-345.
- Viviane Gonçalves, Fábio Ladeira Barcia, Alex da Silva Sirqueira, Bluma Guenther Soares – “Epoxy networks modified with funcionalized polyols”, Macro 2006 – 41th International Symposium on Macromolecules Proceedings, Rio de Janeiro, 2006.

LISTA DE SIGLAS

- RE – Resina epoxídica;
- FC – Fibra de carbono;
- PE – Poliéter;
- PES – Poliéster;
- PEO ou PE-NCO – Poliéter funcionalizado com grupos isocianatos;
- PESO ou PES-NCO – Poliéster funcionalizado com grupos isocianatos;
- RPE – Resina epoxídica modificada através de mistura física com poliéter;
- RPES – Resina epoxídica modificada através de mistura física com poliéster;
- RPEO – Copolímero em bloco de resina epoxídica e poliéter modificado quimicamente com grupos isocianatos;
- RPESO – Copolímero em bloco de resina epoxídica e poliéster modificado quimicamente com grupos isocianatos;
- CRE – Compósito de fibra de carbono e resina epoxídica;
- CRPE – Compósito de fibra de carbono e resina epoxídica modificada com poliéter através de mistura física;
- CRPES - Compósito de fibra de carbono e resina epoxídica modificada com poliéster através de mistura física;
- CRPEO - Compósito de fibra de carbono e resina epoxídica modificada com poliéter através de funcionalização com NCO;
- CRPESO - Compósito de fibra de carbono e resina epoxídica modificada com poliéster através de funcionalização com NCO;
- TDI – 2,4 diisocianato de tolueno;
- TETA – Trietileno tetramina.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – Resina epoxídica	3
2.2 – Tenacificação de polímeros	7
2.2.1 – Mecanismos de tenacificação	8
2.3 – Polímeros tenacificados com elastômeros	12
2.3.1 – Modificação de resina epoxídica com polióis	16
2.4 – Materiais compósitos	21
2.4.1 – Compósitos laminados	26
3 – OBJETIVOS GERAIS	33
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 – Materiais	34
4.2 – Equipamentos	34
4.3 – Métodos	35
4.3.1 – Síntese de copolímeros de resina epoxídica com poliéter ou poliéster utilizando TDI como agente de acoplamento	35
4.3.2 – Preparação dos materiais curados	36
4.3.3 – Caracterização das amostras	38
4.3.3.1 – Determinação da concentração de grupos isocianatos (NCO) livres nos copolímeros	38
4.3.3.2 – Viscosidade	39
4.3.3.3 – Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	39
4.3.3.4 – Reologia	39
4.3.3.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
4.3.4 – Ensaio mecânicos das matrizes	40
4.3.4.1 Ensaio de impacto instrumentado	40
4.3.4.2 – Ensaio de tração	43
4.3.5 – Preparação de compósitos	43
4.3.6 – Análise termogravimétrica (TGA)	45
4.3.7 – Ensaio mecânicos dos compósitos	45
4.3.7.1 – Ensaio de impacto izod	46
4.3.7.2 – Ensaio de flexão em três pontos	46

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1 – Caracterização dos materiais de partida	47
5.1.1 – Caracterização da resina epoxídica	47
5.1.2 – Caracterização dos polióis	47
5.2 – Funcionalização de poliéter e poliéster e reação com resina epoxídica	49
5.3 – Efeito da modificação da resina na viscosidade	53
5.4 – Efeito da modificação da resina epoxídica nos parâmetros de	54
5.5 – Desempenho mecânico da resina epoxídica modificada	58
5.5.1 – Ensaio de Tração	58
5.5.2 – Resistência ao impacto	63
5.5.3 – Análise morfológica	69
5.6 – Preparação dos compósitos	72
5.6.1 – Análise quantitativa de fibra de carbono nos compósitos	72
5.6.2 – Avaliação da resistência ao impacto	73
5.6.3 – Ensaio de flexão em três pontos	76
6 – CONCLUSÕES	79
7 – SUGESTÕES	81
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
9 – APÊNDICE	88

1- Introdução

Resina epoxídica termorrígida é muito utilizada como adesivo, revestimento, protetor de uma maneira geral, matriz para compósitos de alto desempenho, entre outros materiais. As resinas termorrígidas do tipo epoxídica são normalmente rígidas, quebradiças, apresentam pouca deformação e baixos valores de resistência ao impacto. Visando um maior espectro de aplicações desse material, na área de engenharia, vários tipos de modificações de resina epoxídica são estudados, otimizando assim, suas propriedades mecânicas e conseqüentes aplicações em diversas áreas tecnológicas.

A tenacificação da resina epoxídica pode ser feita a partir de mudanças na densidade da rede tridimensional do material curado, utilizando moléculas com cadeias longas, ou ainda materiais com baixo peso molecular [KAR, B., 2005]. Outro método bastante utilizado para melhorar o desempenho mecânico de resinas epoxídicas é a introdução de borrachas líquidas nesses sistemas. As blendas resultantes apresentam partículas dispersas que possibilitam uma eficiente transferência de tensão da resina epoxídica quebradiça para as partículas dispersas de borracha.

Quando se utiliza fase dispersa para a tenacificação de polímeros, o ponto relevante para o desempenho mecânico desses materiais está relacionado com a interface entre a fase borrachosa e a matriz. A eficiente adesão entre as duas fases é um dos fatores determinantes para o melhor desempenho mecânico quando esses materiais estão em trabalho. A interação entre as fases no processo de tenacificação de resina epoxídica é normalmente promovida pelas ligações químicas entre as partículas de borracha e a fase contínua. A utilização de borrachas com grupos funcionais capazes de reagir com grupos epoxídico ou hidroxila presentes na resina epoxídica é o método mais eficiente para a obtenção de materiais com maior adesão interfacial.

A resina epoxídica é amplamente utilizada na confecção de compósitos estruturais devido às suas características como resistência química e térmica além da sua característica adesiva. Por ser um polímero termorrígido, ela também confere estabilidade dimensional ao material [OTHMEN, K., 1993].

Os compósitos são normalmente constituídos por dois componentes: a matriz, que consiste em uma fase contínua que envolve completamente o outro componente e o material disperso, podendo ser na forma de partículas ou fibras. As propriedades

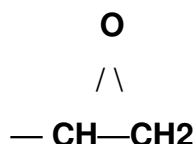
dos compósitos dependem das interações entre esses componentes, além da proporção de cada um deles e do arranjo do componente disperso. De acordo com o tipo de componente disperso, os compósitos podem ser classificados em três grupos: particulados (reforçados com partículas), fibrosos (reforçados com fibras). Entende-se por partícula um componente disperso que apresenta aproximadamente a mesma dimensão em todas as direções, enquanto as fibras apresentam uma elevada relação entre seu comprimento e diâmetro (razão de aspecto) [CALLISTER, 2003].

A importância dos compósitos em diversas áreas tecnológicas e a necessidade de desenvolvimento de materiais com propriedades mecânicas otimizadas motivaram-nos a desenvolver compósitos com fibra de carbono e matrizes epoxídicas modificadas com polímeros de baixa massa molar, capazes de fornecer uma maior resistência ao impacto a esses materiais.

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 - Resina epoxídica

A resina epoxídica é um material de baixa massa molar (antes do processo de cura), constituído de um ou mais grupos epoxídicos, também chamado anel de oxirano. Esse anel, cuja estrutura é mostrada a seguir, é o responsável pela “funcionalidade” da resina epoxídica [Dow Chemical Company, 1999].



Existem vários tipos de resina epoxídica, porém a mais comum é aquela derivada da reação entre bisfenol A e epiclorohidrina, comumente chamada de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA- **Di**Glycidyl **E**ther of **B**isphenol **A**), cuja estrutura é mostrada na Figura 1. As características dessas resinas são derivadas do bisfenol-A (resistência e rigidez), de suas ligações (resistência química) e dos grupos hidroxil e epoxídico (propriedade adesiva e reatividade com uma variedade de agente de cura) [OZTURK, A. e colaboradores, 2001].

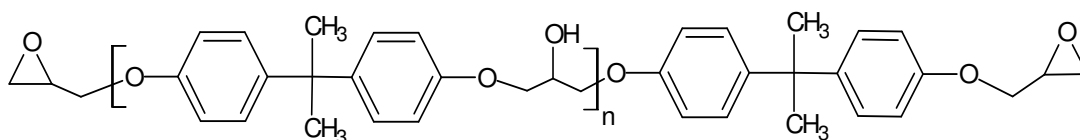


Figura 1 - Estrutura química da resina epoxídica a base do DGEBA [Dow Chemical Company, 1999].

A conversão da resina epoxídica a partir do estado líquido viscoso, em sólidos termorrígidos ocorre a partir de mecanismos de formação de ligações cruzadas (processo de cura).

Dois fenômenos macroscópicos importantes ocorrem durante o processo de cura: a geleificação e vitrificação.

A geleificação está associada à brusca variação da viscosidade, que caracteriza uma transformação: líquido → sólido gel. Esta transformação ocorre em um momento específico das reações químicas, dependendo da funcionalidade,

reatividade e estequiometria dos reagentes. O tempo em que ocorre essa transformação brusca é conhecido como ponto de gel.

A vitrificação pode ocorrer ou não após a geleificação e consiste na transformação sólido gel → sólido vítreo. Nesta etapa do processo de cura ocorre a densificação macromolecular devido ao aumento do número de ligações cruzadas, levando à formação de um sólido insolúvel e infusível [D'ALMEIDA, J. R. M, 1994].

A resina epoxídica curada apresenta alta resistência a intempéries, baixo coeficiente de expansão, boa estabilidade térmica, entre outras propriedades. Entretanto, estes polímeros possuem baixa resistência ao impacto e à fratura devido principalmente à sua característica vítrea, que na maioria das vezes é otimizada por um processo de tenacificação.

Os agentes de cura para resina epoxídica podem ser divididos em duas principais classes: alcalinos e ácidos. Os agentes alcalinos incluem as bases de Lewis, aminas e poliaminas alifáticas primárias e secundárias, e outros compostos contendo nitrogênio. Agentes de cura ácidos incluem: ácidos de Lewis, fenóis, ácidos orgânicos, anidrido, ácido carboxílico e tióis [Handbook of Thermoset Plastics, 1998].

As poliaminas alifáticas constituem os endurecedores (agentes de cura) mais comuns devido à capacidade de produzir reticulações à temperatura ambiente ou inferior. Dentre elas, as mais populares são a dietileno triamina (DETA-**Di**Ethylene **Tri**Amine); trietileno tetramina (TETA- **Tri**Ethylene **Tetr**Amine) e trietileno pentamina (TEPA-**Tetra**Ethylene **Pent**Amine), cujas características principais são listadas na Tabela 1. Aminas aromáticas são agentes de cura que contribuem para melhorar as propriedades mecânicas e a rigidez das resinas epoxídicas. Os principais tipos são: metafenileno diamina (MPDA - **Meta**Phenylene **Di**Amine) e diamino-difenil-sulfona (DADS- **Di**Amino **Di**phenyl **Sulfone**). Estes agentes de cura aumentam a resistência à alta temperatura e a ataques químicos, e aumentam o tempo de manuseio (“pot-life”), porém requerem aquecimento para a reação de cura [Handbook of Thermoset Plastics, 1998].

Tabela1 - Agentes de cura tipo Poliamina Alifática [Apostila da Dow Chemical - Formulações básicas com resinas epoxídicas].

Agente de cura	Massa por H ativo	Ciclo de cura sugerido	Comentários
Dietileno-triamina (DETA)	20.6	Gel a TA* + vários dias a TA ou 1-2h a 100°C para cura completa	Agentes de cura a TA para fins gerais. Alta exotermia em grandes massas.
Trietileno-tetramina (TETA)	24.4	Gel a TA mais vários dias a TA ou 1-2h a 100°C para cura completa	Agente de cura a TA para fins gerais. Alta exotermia em grandes massas.
Tetraetileno-pentamina (TEPA)	27.1	Gel a TA mais vários dias a TA ou 1-2h a 100°C para cura completa	Agente de cura a TA freqüentemente usado em sistemas de 2 componentes de revestimentos protetores.
Aminoetileno-piperazina (AEP)	43.0	Gel a TA mais vários dias em TA ou 1-2h a 100°C para cura completa.	Amina trifuncional com curto tempo de manuseio. Proporciona um grau moderado de flexibilidade e melhor resistência a impacto.
Aduto de Amina	42.0 – 47.0	Gel a TA mais vários dias em TA ou 1-2h a 100°C para cura completa	O aduto de DETA com resina epoxídica líquida proporciona maior reatividade.

* Temperatura ambiente.

As poliaminas alifáticas (DETA, TETA, entre outras) possuem cura rápida à temperatura ambiente, menor custo, baixa viscosidade, são rapidamente miscíveis, não são higroscópicas e proporcionam boas propriedades físicas à resina curada, incluindo excelente resistência química e a solvente. Sua rápida ação à temperatura ambiente é, em alguns casos, uma desvantagem, devido ao curto tempo de manuseio (pot-life). Outra desvantagem é a alta reação exotérmica, resultando em

sítios de amina alifática não-reagida, além da sua toxicidade, quando comparadas às aminas aromáticas. Devido à sua baixa viscosidade elas atuam como redutores efetivos de viscosidade para resinas epoxídicas.

Na reação de cura, poliaminas alifáticas primária e secundária reagem com o grupo epoxídico através do hidrogênio ativo. Teoricamente, cada grupo primário da amina é capaz de reagir com dois grupos epoxídicos e cada grupo de amina secundária é capaz de reagir com um grupo epoxídico. A reação da amina primária com um grupo epoxídico dá origem a uma amina secundária que reage posteriormente com novos grupos epoxídicos. A Figura 2 ilustra as reações envolvidas durante a cura de uma resina epoxídica com endurecedores do tipo amina primária alifática [Handbook of Thermoset Plastics, 1998].

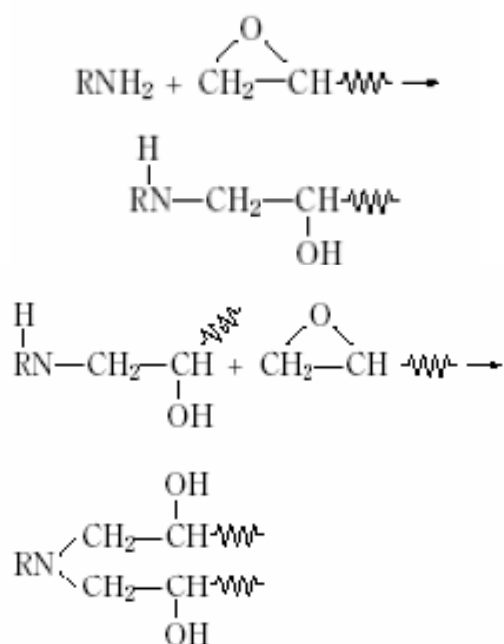


Figura 2 - Reações principais que ocorrem durante a cura da resina epoxídica com aminas alifáticas [Handbook of Thermoset Plastics, 1998].

A hidroxila formada pode ainda reagir com grupos epoxídicos para formar uma cadeia longa infinita. Contudo, essa reação é bem menos favorecida, sendo geralmente catalisada por aminas terciárias. A amina terciária formada pela reação entre a amina secundária e os grupos epoxídicos é aparentemente imobilizada e estereo-impedida (espacial) para atuar como catalisador. Entretanto, a presença das hidroxilas possui uma importante função, pois estas auxiliam na abertura do anel epoxídico. Hidroxilas alcoólica e fenólica aceleram a cura das aminas primárias e

secundárias e fornecem resinas com maior massa molar. [Handbook of Thermoset Plastics, 1998].

2.2 - Tenacificação de polímeros

Tenacidade é a quantidade de absorção de energia que o material suporta em um ensaio mecânico, sendo, freqüentemente, o fator decisivo na seleção de polímeros. O grande problema na produção de novos polímeros não é somente o aumento na tenacidade, mas também o aumento na resistência à fratura que deve ser alcançado sem perdas em outras propriedades ou sem aumento considerável de custo [BORDIN, F. C., 1997].

O primeiro polímero tenacificado com elastômeros foi patenteado por Ostromislensky em 1927, que produziu poliestireno (PS) tenacificado pela polimerização de uma solução de borracha em monômero de estireno. Porém, o produto obtido era reticulado e não podia ser moldado. Mais tarde observou-se que polimerizações realizadas sem agitação forneciam uma fase de borracha dispersa na matriz discreta de PS, produzindo um material moldável.

A disponibilidade de estireno barato alavancou uma expansão na produção de PS na década de 40 e fez renascer o interesse no processo de tenacificação. Com este estímulo, o desenvolvimento comercial do PS tenacificado foi realizado pela Dow Chemical que montou um programa de pesquisa para o desenvolvimento de PS resistente ao impacto.

O segundo polímero tenacificado por elastômero produzido comercialmente foi o ABS (polímero acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) que foi lançado no mercado em 1952 pela US Rubber [BUCKNALL, C. B., 1977].

Aumentar a tenacidade de um material termorrígido significa aumentar a resistência ao início e à propagação da fratura. Estudos revelam que segmentos flexíveis introduzidos sob a forma de agentes tenacificantes ou agentes flexibilizantes são capazes de controlar a fratura, originada durante um teste mecânico [BARCIA, F. L, 2003; LONGUET, L. B., 1999; BUCKNALL, C. B., 1977; LATAILLADE, J. L, 1997; OZTURK, A., 2001].

A tenacificação de polímeros termorrígidos geralmente é alcançada quando termoplásticos ou elastômeros na forma de domínios dispersos são incorporados na matriz vítrea contínua. A presença desses domínios de tamanho uniforme e relativamente pequeno tende a aumentar a resistência de crescimento da trinca. O

mecanismo de fratura é governado por característica de viscoelasticidade, escoamento por cisalhamento (shear yielding) e deformação de dilatação (cavitação) e fibrilação (via crazing) [HUANG, J., 1993].

Os polímeros tenacificados devem apresentar forte adesão entre as fases e o elastômero e deve estar disperso em pequenas partículas para que a tenacificação seja efetiva. O controle da morfologia, da estrutura das fases separadas e da adesão interfacial podem fornecer um produto com um bom balanço de propriedades.

2.2.1 - Mecanismos de tenacificação

Propostas iniciais de mecanismos de tenacificação foram baseadas em fenômenos observados em termoplásticos. Por exemplo, em 1956, Merz e colaboradores [MERZ, E. H., 1956] propuseram o primeiro mecanismo de falhas de misturas de poliestireno com copolímeros de estireno-butadieno, produzindo um copolímero de poliestireno de alto impacto (HIPS).

As teorias iniciais de tenacificação basicamente concentram-se na fase elastomérica e no seu respectivo papel na prevenção da fratura frágil da matriz. Consideravam-se que as partículas de borracha agiam como obstáculos para a propagação da trinca. Esta idéia foi, inicialmente, proposta por Merz [in: BUCKNALL, C. B 1977], que sugeriu que as faces opostas de uma trinca em crescimento são mantidas unidas pelas partículas de borracha. Essas partículas são estiradas à medida que a matriz se rompe, inibindo assim a propagação da trinca. A presença da borracha permite a formação de um grande número de microtrincas, ao invés de uma única trinca catastrófica. Esta teoria (teoria das microtrincas) explicava o embranquecimento sob tensão observado em polímeros tenacificados, e a habilidade de absorver grande quantidade de energia de deformação antes de fraturarem. Todavia, essa teoria não explicava como a energia era absorvida num ensaio de resistência ao impacto, e as diferenças observadas no comportamento de fratura de alguns polímeros [BUCKNALL, C. B.,1977].

Teoria de escoamento por cisalhamento (shear yielding theory)

A teoria de escoamento por cisalhamento foi posteriormente proposta por Newman e Strella [NEWMAN, S.; STRELLA, S; J., 1965] e estabelece que as bandas de cisalhamento são formadas pelo deslizamento de planos específicos (para materiais semi-cristalinos e cristalinos) em regiões sujeitas a altas

deformações cisalhantes, representando uma resposta plástica do material a um carregamento mecânico. O escoamento normalmente é acompanhado de pequenas mudanças na densidade devido a perturbações no empacotamento molecular, porém sem perda na coesão, como na microfibrilação. Esse mecanismo de deformação em polímeros tenacificados com borracha pode ser decomposto em três estágios [BUCKNALL, C. B, 1977 e CABRAL, L.C., 2001] (Figura 3):

1. Formação das bandas de cisalhamento: a tensão externa aplicada, σ_0 , é concentrada entre as partículas na forma de tensão elástica, σ_k . Nas regiões em que a tensão de cisalhamento é máxima, formam-se bandas de cisalhamento entre as partículas em ângulos de 45° em relação à tensão aplicada.
2. Formação de vazios: a concentração de tensão aumenta nas partículas e surgem microvazios dentro delas, ou seja, elas cavitam.
3. Deformação por cisalhamento induzido: processos de cisalhamento são iniciados nas regiões de matriz que ligam uma partícula às outras por causa da alta tensão local. Essa deformação plástica ocorre simultaneamente em todas as áreas compostas pela matriz e, por isso, essa é a etapa em que há a maior absorção de energia.

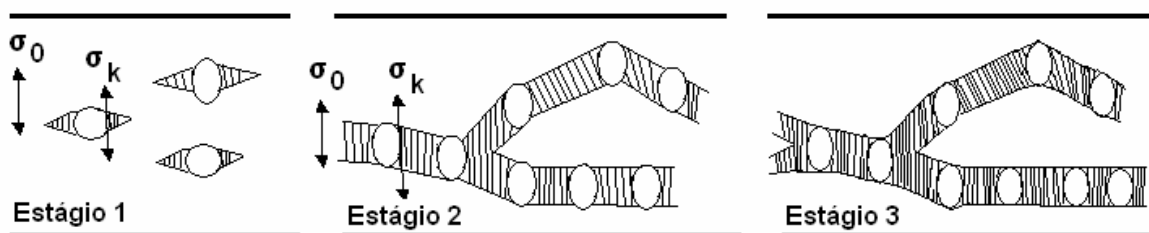


Figura 3 – Estágios do mecanismo de fibrilação , onde σ_0 é a tensão aplicada e σ_k é a concentração de tensão [BUCKNALL, C.B., 1977 e CABRAL, L.C., 2001].

O escoamento por cisalhamento não é simplesmente um mecanismo de deformação adicional, mas um complemento para o mecanismo de tenacificação. A orientação molecular nas zonas de cisalhamento é aproximadamente paralela à tensão aplicada e, portanto, normal ao plano de formação das fibrilas. Como tanto a

iniciação quanto a propagação das fibrilas são inibidas pela orientação nessa direção, as bandas de cisalhamento têm o efeito de limitar o crescimento das fibrilas. À medida que o número de bandas de cisalhamento aumenta, o comprimento das fibrilas recém formadas diminui [BUCKNALL, C. B, 2000].

A microfibrilação ocorre em materiais abaixo da temperatura de transição vítrea, enquanto que o cisalhamento por escoamento pode ser observado em uma larga faixa de temperatura, mas só se a tensão crítica para cisalhamento for menor que a tensão requerida para iniciação e propagação das microfibrilas. A microfibrilação, na maioria dos casos, ocorre em polímeros amorfos, embora já tenha sido observado em polímeros semi-cristalinos, onde as fibrilas se propagam entre as lamelas, ou entre os esferulitos [GALESKI, 2003].

Cavitação

Um outro mecanismo de deformação é a formação de uma frente de cisalhamento em torno da partícula elastomérica, absorvendo a energia de deformação. Este mecanismo é sempre acompanhado da cavitação da partícula elastomérica (aparecimento de vazios) que também absorve energia (Figura 4) [BUCKNALL, C. B., 1989; PEARSON, R.A., 1991; HUANG, Y., 1992]. O mecanismo de cavitação não é o único responsável pela tenacificação [FUKUI, T., 1991].

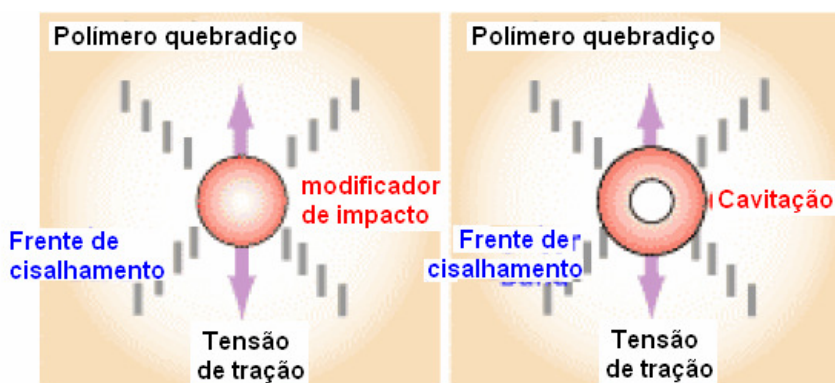


Figura 4 - Mecanismo de deformação por cavitação de polímeros tenacificados com partículas modificadoras (borrachas) [BUCKNALL, C. B, 1977].

A cavitação das partículas borrachosas é causada pela deformação por cisalhamento da matriz, dependendo da natureza do polímero [BUCKNALL, C. B.,

1989; PEARSON, R.A., 1991; HUANG, Y., 1992] ou fibrilamento [BUCKNALL, C. B., 1977].

A formação de buracos na fase elastomérica é uma das importantes maneiras que polímeros tenacificados podem responder à tensão aplicada, mas a sua significância não foi reconhecida até dez anos atrás por várias razões: (1) era difícil distinguir naquela época a falha coesiva (formação de buracos dentro da partícula de borracha) de falha adesiva (formação de buracos na interface matriz-partícula); (2) a cavitação da partícula era considerada como um mecanismo secundário, causado pela extensiva microfibrilação ou escoamento por cisalhamento na matriz circundante, do que uma resposta primária à tensão; (3) muitos pesquisadores consideravam a evidência de cavitação em amostras microtonadas como não conclusivas, baseando-se no fato que poderiam ser originadas do procedimento de preparação das amostras [BUCKNALL, C. B, 1977].

A deformação por cavitação pode ser observada através de microscopia da superfície de fratura de um material após carregamento, como mostrada na Figura 5.

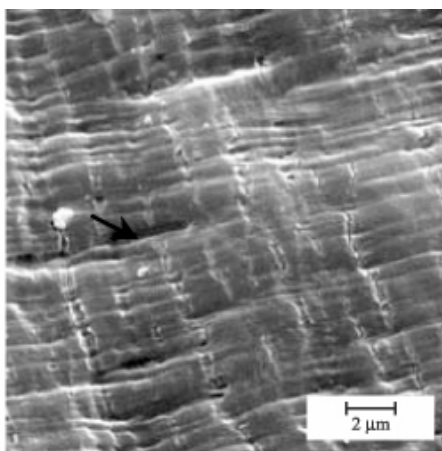


Figura 5 - Superfície de fratura do polietileno de alta densidade (HDPE) tenacificado com dois tipos de elastômeros metalocênicos à base de etileno/1-octeno (EOC). Deformação por cavitação. [GUIMARÃES, M.J.O.C, 2002].

O processo de deformação plástica pode ser observado através da formação de cavitação fibrilar (Figura 6), representando um material tenaz [GUIMARÃES, M.J.O.C, 2002].

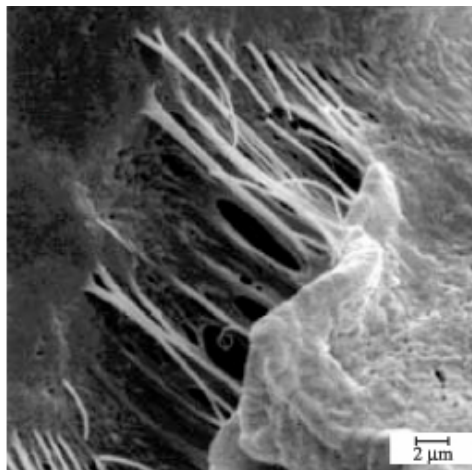


Figura 6 - Superfície de fratura criogênica do polietileno de alta densidade (HDPE) tenacificado com cavitação fibrilada [GUIMARÃES, M.J.O.C, 2002].

2.3 - Polímeros tenacificados com elastômeros

Em 1968, McGarry e colaboradores [McGARRY, F. J., 1968] tenacificaram a resina epoxídica termorrígida com polímeros líquidos reativos, utilizando copolímero de acrilonitrila-butadieno com terminação carboxila (CTBN) de baixo peso molecular, obtendo um copolímero em bloco alternado de DGEBA-CTBN, que geralmente precipita como domínios borrachosos, in situ, durante a cura. A modificação da resina epoxídica com borrachas (flexibilização ou tenacificação) teve como objetivo inicial, o desenvolvimento de adesivos.

A resina epoxídica apresenta uma baixa resistência ao impacto devido à sua característica quebradiça. A utilização de borrachas na forma líquida tem sido um dos métodos mais utilizados para melhorar as propriedades mecânicas da resina epoxídica. Entretanto, as diferenças estruturais entre a resina epoxídica e as borrachas, de uma maneira geral, contribuem para uma separação grosseira de fases e baixa adesão interfacial. A utilização de elastômeros de baixa massa molar, contendo grupos reativos, contribuem para uma melhor adesão entre as fases e menor tensão interfacial. Conseqüentemente, uma morfologia caracterizada por fase elastomérica mais dispersa e distribuição de tamanho bem mais estreita tem sido alcançada, contribuindo para uma melhora nas propriedades mecânicas, principalmente a resistência ao impacto [RIEW, C. K., 1976; FRIGIONE, M. E., 1995].

Um dos agentes de modificação borrachoso mais conhecido é o copolímero acrilonitrila-butadieno com terminação carboxila (CTBN) devido à sua miscibilidade

com a resina epoxídica durante o período inicial da polimerização e também por apresentar boa adesão interfacial promovida por reação entre carboxila e grupos epoxídica [SULTAN, J. N., 1973; VISCONTI, S., 1974; RAMOS, V. D., 2005; WISE, C.W.; 2000; RUSSEL, B., 2005]. Outros exemplos interessantes incluem polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) funcionalizado com grupos carboxila e com grupos isocianato [BARCIA, F. L., 2002; RAMOS, V. D., 2005] e copolímeros do tipo acrilato com grupos carboxila [LI, H., 2004].

A resistência ao impacto está relacionada a vários fatores, tais como: natureza do elastômero, grau de adesão matriz-fase elastomérica e concentração de borracha utilizada. Ramos e colaboradores compararam a eficiência do copolímero de acrilonitrila-butadieno com terminação carboxila (CTBN) e do polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) em diferentes proporções, como modificadores de impacto de resina epoxídica [RAMOS, V. D., 2005]. Como o PBLH é um elastômero apolar e, portanto, com pouca afinidade com a resina epoxídica, os autores utilizaram diisocianato de tolueno (TDI) como agente de acoplamento entre as fases. Segundo os autores, a adição de CTBN resultou em aumento da resistência ao carregamento de impacto, sendo esse efeito mais importante à medida que se aumentou a proporção de CTBN no sistema, até um valor estudado de 20 phr (Figura 7). No caso do PBLH, houve também um sensível aumento da resistência ao impacto quando se adicionou apenas 3 phr do elastômero (Figura 7). Entretanto, concentrações maiores da borracha resultaram em diminuição gradual da resistência. As diferenças entre as atuações dos elastômeros foram relacionadas às diferenças de morfologia: misturas com CTBN apresentaram tamanho de partícula em torno de 1 a 4 μm , para uma concentração de 15 phr. No caso de resina epoxídica modificada com PBLH, o tamanho das partículas da fase dispersa ficou entre 10-50 μm , para uma concentração de 10 phr. O aumento da concentração de fase borrachosa provocou um aumento no tamanho das partículas e conseqüente diminuição na resistência ao impacto [RAMOS, V. D., 2005].

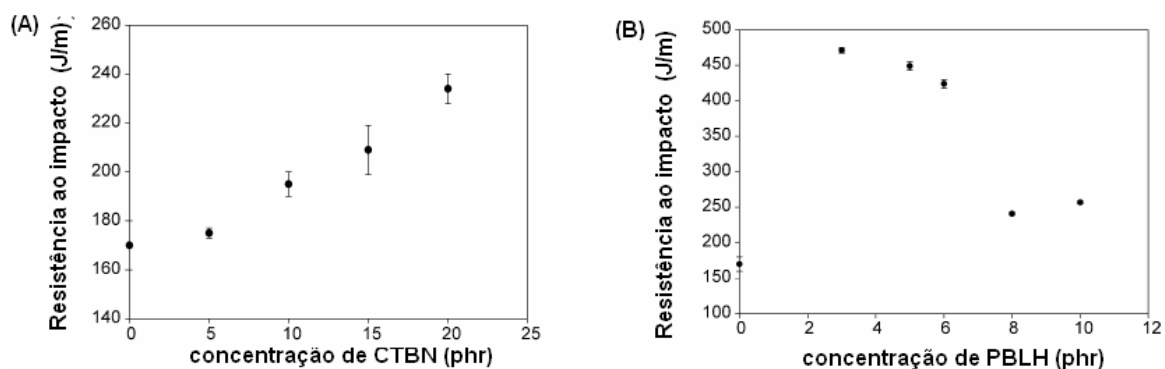


Figura 7 - Resistência ao impacto de resina epoxídica com diferentes concentrações de elastômeros: (a) diferentes concentrações de CTBN e (b) diferentes concentrações de PBLH [RAMOS, V.D., 2005].

Um ponto relevante foi no caso da utilização de borracha CTBN, que apresentou uma diminuição na resistência de escoamento da matriz epoxídica, diferente dos outros modificadores. Essa diferença pode ser atribuída ao efeito de plastificação da matriz. Análises de DSC revelaram a mesma T_g para todos os materiais modificados.

Kar e colaboradores [KAR, S., 2005] estudaram a tenacificação de resina epoxídica com borracha líquida reativa de polibutadieno com terminação amina (ATPB) em diferentes concentrações: 0; 5; 7,5; 10; 15 e 20 phr, correspondendo a A-0, A-1, A-2, A-3, A-4 e A-5, respectivamente. Os efeitos da tenacificação com ATPB foram observados em ensaios de impacto, mostrados na Figura 8.

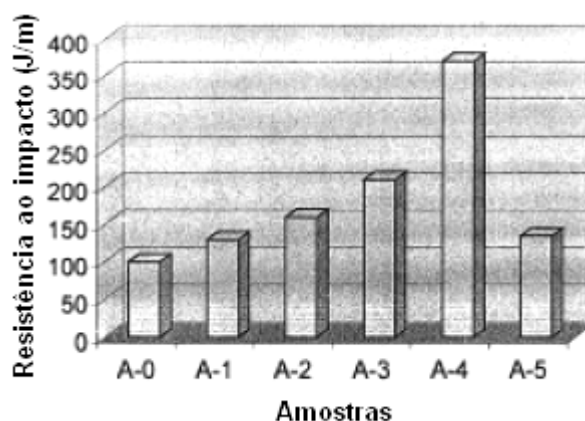


Figura 8 – Resistência ao impacto de resina epoxídica modificada com ATPB [KAR, S., 2005].

A reação entre a resina epoxídica modificada e o agente de cura trietileno tetramina (TETA) provoca um aumento no peso molecular do polímero, diminuindo a compatibilidade com a resina epoxídica, possibilitando assim a separação de fases. O agente de cura reage com os grupos epóxi da resina epoxídica e com os grupos epóxi não reagidos do ATPB para formar ligações químicas entre a matriz rígida e as partículas borrachosas, a qual é necessária para o efeito tenacificante.

A miscibilidade parcial do ATPB aumenta a ductibilidade da matriz e melhora a eficácia das partículas dispersas como agente tenacificante.

Para o estudo do efeito da incorporação de borracha líquida nas propriedades viscoelásticas da resina epoxídica modificada, foram realizadas análise dinâmico-mecânica entre 30 e 150 °C. Os valores de módulo elástico (E') a 35 °C, $\tan\delta_{\max}$ e a temperatura do pico de $\tan\delta$ são apresentados na Tabela 2. O efeito da concentração de borracha líquida no pico de alta temperatura de relaxação é mostrado na Figura 9.

Tabela 2 – DMTA das amostras: A-0 corresponde a resina epoxídica não modificada, as amostras A-2, A-4 e A-5, correspondem a modificação de resina epoxídica com ATPB em concentrações de 7,5, 15 e 20phr, respectivamente [KAR, S., 2005].

Amostra	E' (GPa)	temperatura do pico $\tan\delta$ (°C)	$\tan\delta_{\max}$.
A-0	2.45	130	0.56
A-2	1.91	123	0.65
A-4	1.55	114	0.72
A-5	1.20	97	0.67

Através dos resultados obtidos pelos autores, foi possível observar que os valores de E' a 35 °C e a temperatura de $\tan\delta$ (indicando a Tg) diminui gradualmente com o aumento da concentração de ATPB, sendo a maior diminuição atribuída para a concentração de 20phr de ATPB. Os resultados de módulo elástico foram maiores para concentrações de 7,5phr e menores para 20phr (Figura 9). Os sistemas com 7,5 e 15phr formaram misturas semicompatíveis e 20phr, misturas compatíveis com a resina epoxídica. Todas as misturas apresentaram uma $\tan\delta_{\max}$ maior em comparação com a resina epoxídica pura, indicando uma melhor dissipação de energia mecânica e conseqüentemente, maior resistência ao impacto.

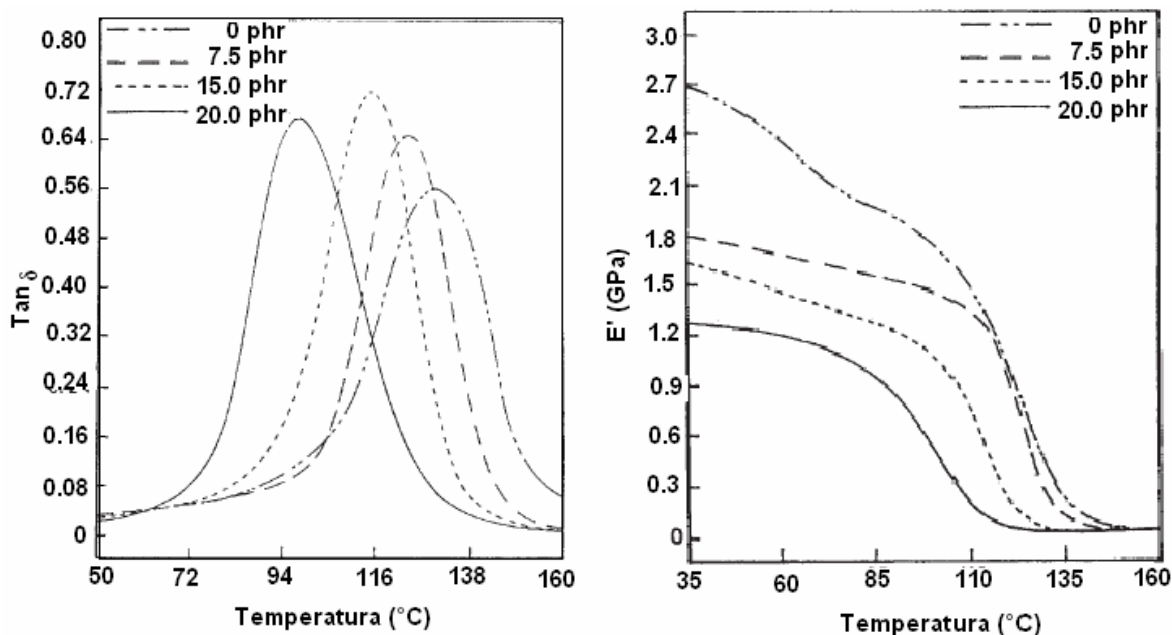


Figura 9 – Efeito da concentração de ATPB na $\text{Tan } \delta$ e no módulo elástico (E') [KAR, S., 2005].

2.3.1 - Modificação de resina epoxídica com Polióis

Polióis como poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(óxido de propileno) (PPO) podem formar misturas com resina epoxídica para melhorar suas propriedades mecânicas e flexibilidade [HORNG, T.J., 1998; PODGAIZ, R., 1992, GONIS, J.; 1999]. Esses polióis apresentam estrutura homogênea com o sistema epoxídico e esta miscibilidade é atribuída às ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila da matriz epoxídica e os grupos éter das cadeias do poliol. Entretanto a miscibilidade é obtida somente com a utilização de alguns agentes de cura [HORNG, T.J., 1998; ZHENG, S., 1995].

São muito utilizadas blendas de resina epoxídica com poli(óxido de etileno) (POE), os quais formam um sistema miscível quando curadas com 4, 4'-diaminodifenilmetano (DDM) e anidrido ftálico (PA) [LUO, X., 1994; ZHENG, S., 1995]. Esses sistemas apresentaram separação de fases quando curados com tetraetilenopentamina [ZHENG, S., 2003].

Alguns estudos indicam que a utilização de agente de cura aromático, como o 4, 4' diamina-difenil-sulfona (DDS) forma uma estrutura homogênea com a mistura de resina epoxídica e PEO [SU, C.C., 1995; HORNG, T.J.; 1998]. SU e colaboradores pesquisaram sistemas PEO/resina epoxídica curadas com DDS (177

e 187°C/4horas) e diferentes concentrações de PEO. Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura e pôde-se observar a presença de uma única fase desses sistemas em todas as concentrações de PEO.

A influência da quantidade de PEO na temperatura de transição vítrea do sistema RE/PEO curada com DDS pode ser observada na Figura 10. Através do termograma de calorimetria diferencial de varredura (DSC), observaram que a Tg depende da concentração de PEO, diminuindo com o aumento da quantidade de PEO. O menor pico de Tg em torno de 60°C está associada a traços de fase cristalina de PEO. A porção amorfa de cadeias de polímero linear de PEO forma uma estrutura miscível nas estruturas reticuladas de resina epoxídica. Estruturalmente, pode ser compreendido que as cadeias de PEO interpenetram no sistema reticulado da resina epoxídica. Termodinamicamente, as cadeias de PEO podem misturar-se para formar um sólido homogêneo.

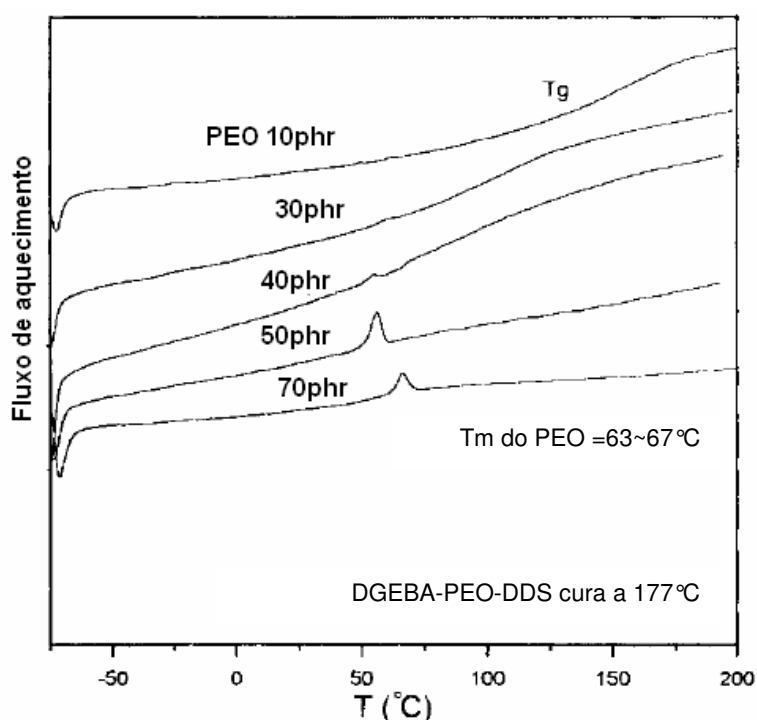


Figura 10 – DSC de amostras de RE/PEO curadas com 30 phr de DDS (cura a 177°C/4horas) de 10, 30, 40, 50 e 70phr de PEO [SU, C.C., 1995].

Estudos feitos por SU e colaboradores [SU, C.C., 1995; HSEIH, H.K., 1998] demonstraram que a cinética de cura é influenciada pelo tamanho dos domínios e pela Tg. O efeito do peso molecular pode causar mudanças da Tg dos sistemas. A

presença de PEO provoca um enfraquecimento da reatividade do agente de cura. O agente de cura não reage com as moléculas de PEO, por esse motivo a adição de PEO na mistura RE/ endurecedor pode resultar em uma menor fração volumétrica de agente de cura no sistema PEO/RE/endurecedor.

Para verificar a interferência da quantidade de agente de cura no sistema RE/PEO, foram feitos estudos com variações na quantidade de DDS de 39 e 50phr. As quantidades de DDS foram adicionadas mantendo-se a mesma fração volumétrica de DDS, utilizando uma constante de aproximação de 0,23 para todas as concentrações. A concentração de agente de cura não influenciou a Tg dos sistemas estudados (Figura 11).

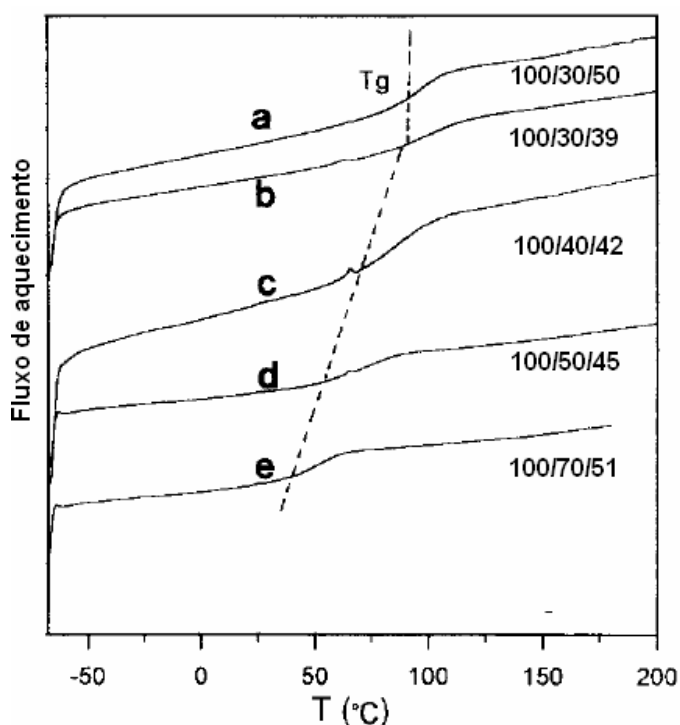


Figura 11 – Resultados de Tg de amostras curadas com DDS de PEO/RE de várias composições de RE/PEO/DDS: (a) 100/30/50; (b) 100/30/39; (c) 100/40/42; (d) 100/50/45; (e) 100/70/51, todas curadas a 177 °C por 4 horas [SU, C.C., 1995].

A Tg é dependente da quantidade de PEO, diminuindo com o aumento da concentração de PEO. Na Figura 11 pode-se observar que a diminuição da fração volumétrica de DDS foi compensada com o aumento de DDS na proporção do aumento da composição de PEO, assim, a Tg não é dependente da quantidade de agente de cura DDS.

A utilização de agente de cura a base de amina alifática (DETA) em sistema de RE/PEO provoca separação de fases (Figura 12). Em elevadas concentrações de PEO pode ocorrer a completa inversão de fases.

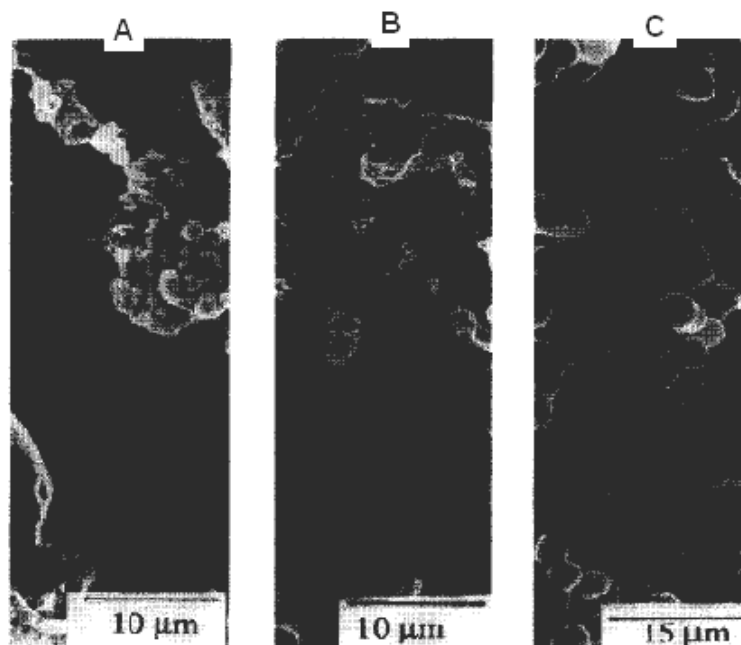


Figura 12 – micrografias MEV de superfície de fratura de diferentes concentrações de PEO em sistemas de RE/PEO curadas com DETA (temperatura de cura 177°C/4horas): (a)10; (b) 30 e (d) 40phr [SU, C.C., 1995].

As ligações de hidrogênio entre os grupos éter do PEO e os grupos hidroxila da resina epoxídica podem ser responsáveis pela miscibilidade do sistema. Análises de FTIR foram feitas para avaliar o comportamento dos picos de grupos reativos ao decorrer do tempo de aquecimento de amostras de PEO/RE. O tempo de aquecimento foi de 0-120 minutos em temperatura de 177°C. Durante o aquecimento, a DGEBA pode homopolimerizar e aumentar a quantidade de -OH. Com o aumento do tempo de aquecimento, o pico de hidroxila aumenta gradualmente, sendo maiores em tempos elevados de aquecimento. A Figura 13 mostra que o grupo éter (-O-) com absorvância de 1100 cm^{-1} diminui com o aumento do tempo de aquecimento, induzindo assim, a geração de -OH pelas moléculas de resina epoxídica.

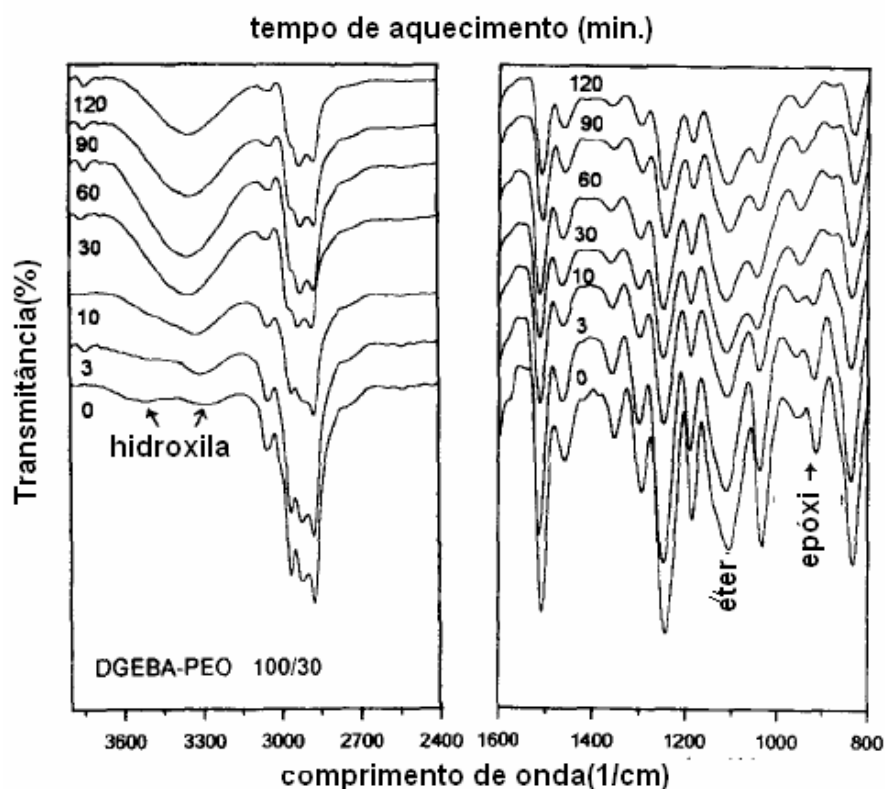


Figura 13 – espectro do infra-vermelho (FTIR) de 30phr de mistura de PEO/DGEBA em temperatura de 177 °C entre 0 e 120 minutos [SU, C.C., 1995].

As ligações de hidrogênio formadas na obtenção de estruturas homogêneas não são as únicas responsáveis pela miscibilidade. No caso de PEO/RE curado com anidrido, obtém-se uma estrutura homogênea, onde não ocorrem ligações de hidrogênio na cura com anidrido, pois não há geração de grupos –OH. Neste caso, a polaridade entre o polímero PEO e a cadeia epoxídica antes da cura é um fator determinante para a miscibilidade do material curado.

Lindi Hu e colaboradores (HU, L., 2004) estudaram a influência da concentração de PEO em blendas poliméricas termorrígidas de resina epoxídica. Observaram que as blendas são transparentes em concentrações menores que 60 % em peso de PEO, constituindo uma única fase, homogênea. Devido à formação de PEO esferulítico, as blendas contendo mais que 60% em peso de PEO não foram transparentes em temperatura ambiente, mostrando assim, separação de fases.

Em amostras contendo 30:70 e 40:60 (RE/PEO), a temperatura de cristalização aumenta com o aumento da concentração de resina epoxídica (Figura 14). Quando as quantidades de resina foram maiores que 50% em peso, as blendas não mostraram nenhuma cristalinidade. Essas observações indicam que a

cristalização de PEO é dificultada em blendas com alta concentração de resina epoxídica. A T_m do PEO nessas blendas diminui significativamente com a adição de resina epoxídica.

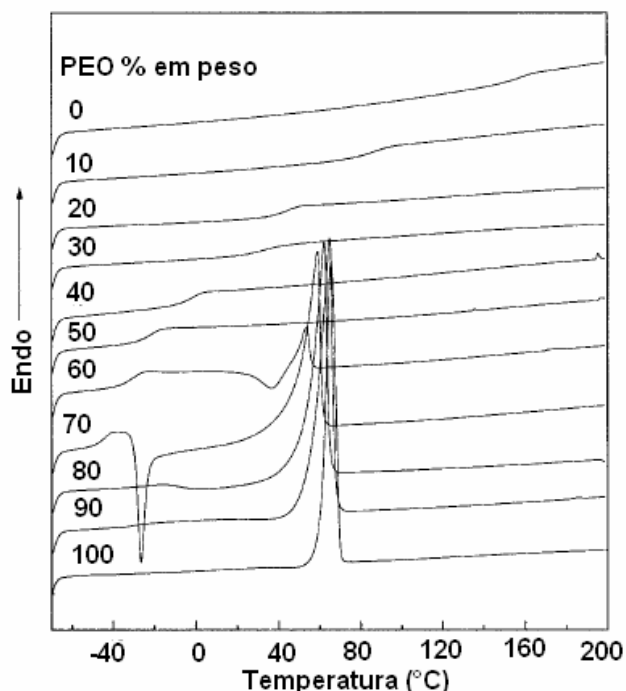


Figura 15 – DSC de misturas de RE/PEO curadas com quantidades estequiométricas de agente de cura [HU, L., 2004].

2.4 - Materiais compósitos

Os materiais compósitos de origem natural ou sintetizados pelo homem vêm sendo utilizados por milhares de anos. A madeira é um exemplo de compósito natural. Trata-se da combinação de fibra celulósica e lignina. Compósitos sintéticos podem ser fabricados a partir de materiais naturais. Os egípcios, por exemplo, utilizavam a palha misturada à argila para a fabricação de tijolos com o objetivo de melhorar seu desempenho estrutural. Antigos artesãos conheciam a relação simbólica entre fases contínuas e descontínuas quando utilizavam o piche para colar o junco e fabricar barcos, 7000 anos atrás [EMMONS, P.H., 1998].

Materiais compósitos são derivados da combinação de dois ou mais componentes, quando observados macroscopicamente ou por microscopia eletrônica ou óptica. Alguns desses materiais são classificados como compósitos naturais, como árvores, bambus entre outros. Os materiais de interesse na área de engenharia são os compósitos sintéticos que apresentam uma relação de alta

resistência e baixo peso, devido a essas propriedades são designados materiais de engenharia e utilizados em aplicações estruturais.

A importância dos materiais compósitos, em comparação aos materiais tradicionais, vem crescendo significativamente desde o início da era dos compósitos avançados, a partir do desenvolvimento das fibras de boro, na década de 60 [SMITH, W.F., 1990].

A Figura 15 mostra a importância relativa dos diversos materiais de engenharia com o tempo.

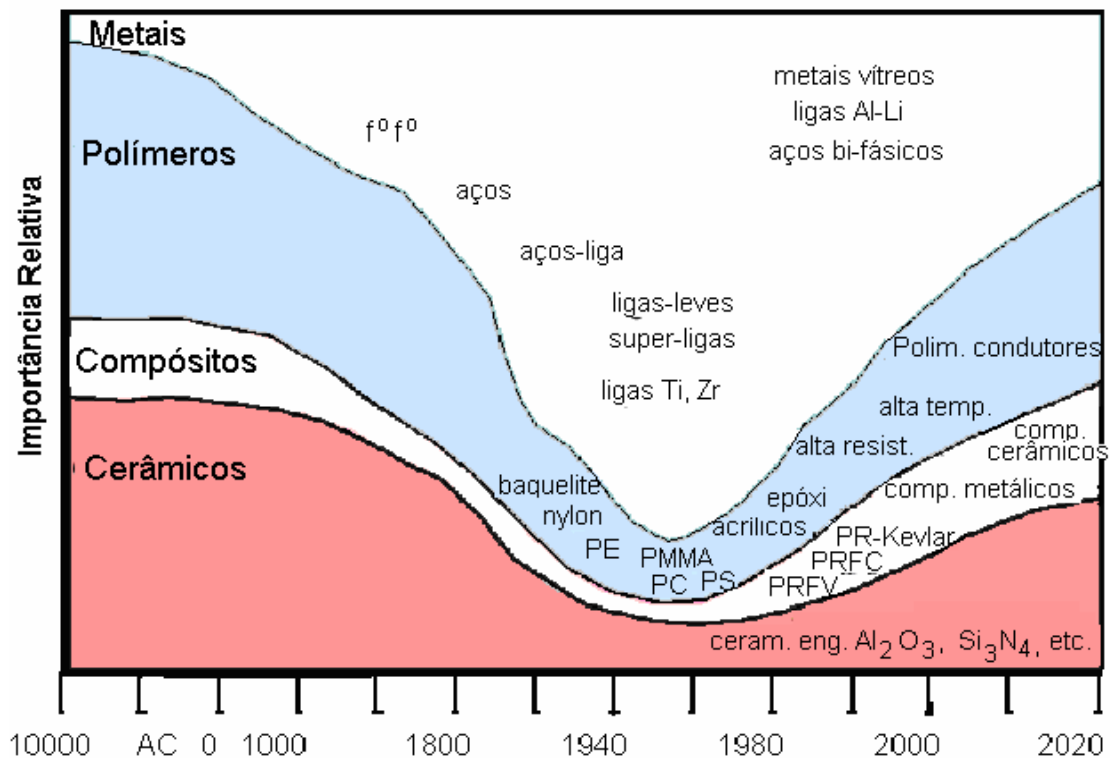


Figura 15 - Importância relativa dos materiais de engenharia com o tempo [SMITH, W.F., 1990].

A integridade do material compósito é obtida a partir da eficiência da matriz, por ligação simultânea com a fase dispersa em virtude de sua característica adesiva e coesiva. Sua função também é a transferência de carga da matriz para a fase dispersa.

Os polímeros termofixos, também denominados como termorrígidos, são mais utilizados para uso estrutural em materiais compósitos por apresentarem algumas vantagens em relação aos termoplásticos, tais como alta estabilidade térmica, rigidez adequada, alta estabilidade dimensional, boas propriedades de isolamento

térmico e elétrico, resistência à fluência e à deformação sob carregamento. Estes materiais podem também ser misturados fisicamente com fibras em métodos de processamento bastante simples e de baixo custo [BARRA, G.].

As propriedades de engenharia em compósitos são derivadas predominantemente por propriedades mecânicas e físicas da fase descontínua (reforço). O Aumento da fração volumétrica de fibra resulta em aumento das propriedades mecânicas. A matriz tem a função adesiva, desta maneira, possibilita a transferência de tensão para a fibra através de forças cisalhantes [Handbook of Composites, 1998].

A forma e as dimensões do reforço são parâmetros importantes quanto ao desempenho dos materiais poliméricos em carregamentos mecânicos.

A classificação dos materiais compósitos depende da morfologia da fase dispersa utilizada, segundo esquema na Figura 16.

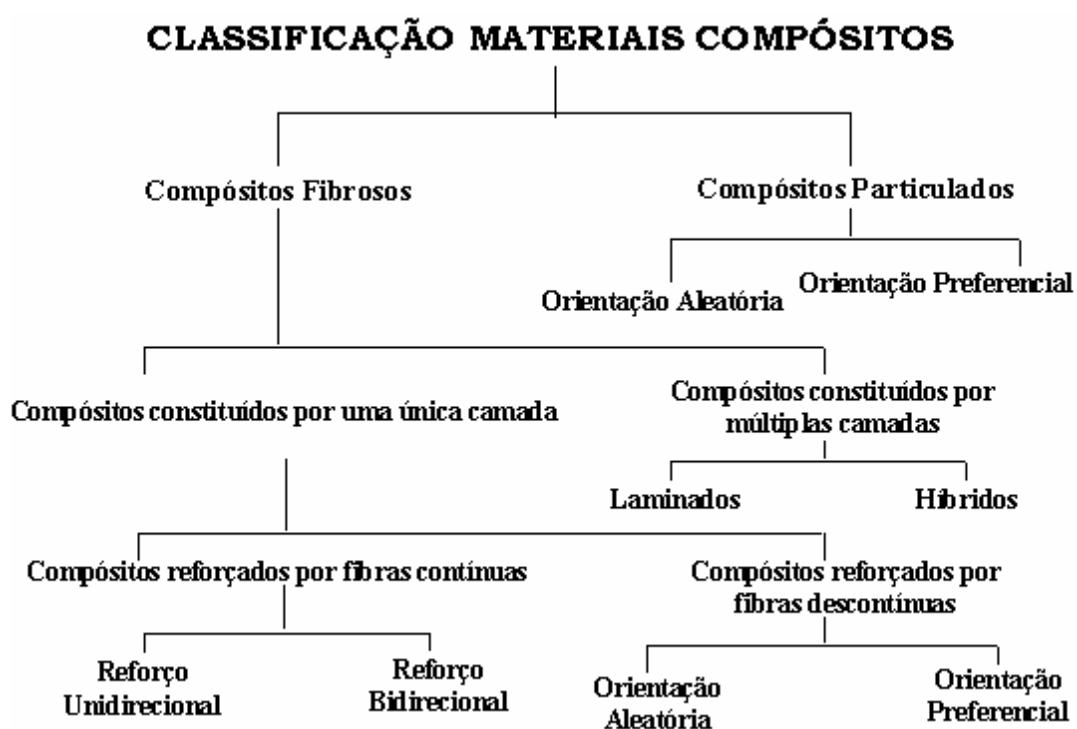


Figura 16 - Tipos de materiais compósitos que podem ser obtidos [Handbook of Composites, 1998].

Materiais compósitos reforçados com fibras

As fibras tipicamente usadas em compósitos com matrizes poliméricas são: fibras de vidro, carbono e boro. Recentemente, estão sendo muito utilizadas fibras naturais, de aramida e polietileno.

Materiais compósitos constituídos por mais de um tipo de agente de reforço são conhecidos como compósitos híbridos [BARRA, G.].

Nos compósitos com fibras contínuas, a matriz atua como agente de transferência de tensões e devido às suas características adesivas, é responsável também pela união com as fibras que suportam as tensões aplicadas.

Os compósitos com fibras descontínuas apresentam versatilidade de processamento, podendo ser processados via injeção e extrusão, mesmo não sendo capazes de produzir níveis de reforço similares aos das fibras contínuas.

Compósitos laminados são compósitos formados através do empilhamento de várias camadas finas da fibra, impregnadas com resina polimérica, também denominadas de lâminas. Laminados oferecem a oportunidade de terem suas propriedades modificadas através do empilhamento de lâminas com fibras orientadas em diferentes direções. Dessa maneira, materiais com propriedades quase isotrópicas podem ser confeccionados através da combinação de lâminas unidirecionais dispostas em orientações projetadas.

As fibras podem ser contínuas ou descontínuas, alinhadas ou com distribuição aleatória, podendo ser obtidas em uma variedade de formas, conforme esquema ilustrativo da Figura 17.

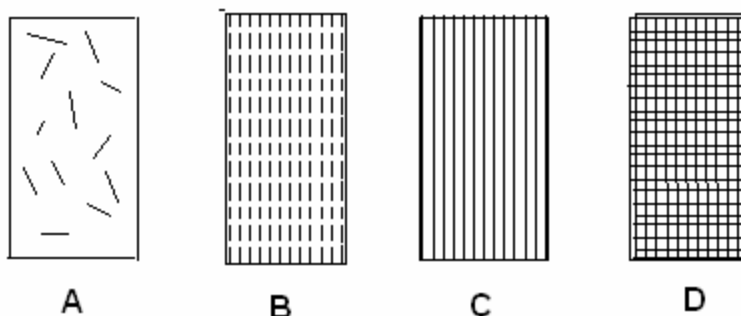


Figura 17 - Esquema ilustrativo de compósitos reforçados: A) por fibras descontínuas aleatórias, B) por fibras descontínuas unidirecionais, C) por fibras contínuas unidirecionais e D) por fibras contínuas e bidirecionais [BARRA, G.].

Fibra de carbono

As fibras de carbono comercialmente disponíveis são fabricadas com poliacrilonitrila (PAN), carvão, petróleo ou piche sintético. As fibras de piche são constituídas de 2000 a 4000 filamentos, apresentando grande diâmetro (~10-15 μ m) quando comparadas com as fibras baseadas em PAN (~7-9 μ m).

O processo de fiação é controlador do produto final de fibra de carbono obtida através de piche. A microestrutura dessas fibras apresenta falhas que são adquiridas através do processo de fiação, influenciando na dureza, resistência, propriedades térmicas e elétricas. Entretanto, a resistência à tração de fibras de PAN é bem superior do que aquela referente às fibras baseadas em piche. Por esse motivo, muitos materiais estruturais são fabricados por fibras de PAN.

O processo de fabricação das fibras de PAN consiste em 3 etapas: estiramento, estabilização e carbonização (Figura 18). As características da fibra de carbono obtida podem variar quando a temperatura destas etapas é alterada, isso provoca uma variação na estrutura interna das fibras, o que definirá suas propriedades mecânicas.

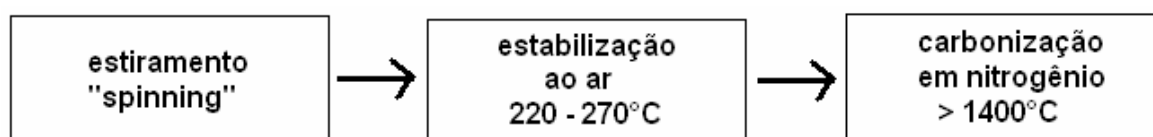


Figura – 18 Etapas do processo de fabricação de fibra de carbono [FITZER, 1983].

As propriedades físico-mecânicas mais importantes das fibras de carbono são: módulo elástico, resistência à tração, condutividades térmica e elétrica. Essas propriedades são dependentes do tamanho dos cristalitos e da perfeição das placas de grafeno e do grau de alinhamento molecular do respectivo eixo da fibra. Grandes áreas de placas de grafeno podem ser alinhadas facilmente durante o processo de estiramento. O aquecimento das fibras em altas temperaturas, após o processo de estiramento, relaxa as tensões causadas pelo processo e possibilita o crescimento das regiões orientadas [Handbook composite, 1998].

2.4.1 - Compósitos laminados

Compósitos poliméricos laminados são materiais estruturais aplicados na confecção de peças para aeronaves, motos e equipamentos esportivos, na área médica e científica. São obtidos através do empilhamento de placas de fibras aderidas entre si por resinas em geral. Existem diversos tipos de compósitos laminados, devido à possibilidade de mudança na disposição das fibras durante o empilhamento, ou seja, muda-se a direção e o ângulo formado entre as pilhas de fibra de carbono.

Falhas em compósitos laminados

Os componentes mecânicos e estruturas normalmente apresentam descontinuidades, trincas e outros defeitos que concentram tensões nas suas vizinhanças e que podem criar condições para a fratura catastrófica dos mesmos. Os materiais de alta resistência mecânica tem baixa resistência à fratura e, como consequência, a resistência remanescente dos mesmos em presença de trincas e defeitos é pequena. Em presença de trincas, mesmo muito pequenas, as estruturas construídas com materiais de alta resistência mecânica podem fraturar em tensões abaixo das quais foram projetadas.

As propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras dependem de alguns fatores, tais como:

- orientação das fibras;
- comprimento;
- distribuição;
- interação matriz/fibra;
- fração volumétrica dos componentes da mistura;
- composição química da matriz e das fibras.

Os polímeros reforçados por fibras contínuas apresentam bom desempenho mecânico, porém são altamente anisotrópicos, ou seja, apresentam alta rigidez e resistência à tração na direção das fibras, porém com baixo desempenho mecânico sob tração na direção transversal às mesmas, e neste caso a sua resistência é controlada pelas propriedades da matriz.

Os tipos de falhas mais comuns em compósitos laminados são: fratura interlaminar (delaminação), fratura intralaminar (trinca transversa da matriz e desprendimento da fibra/matriz). A fratura da fibra é determinada pela deformação da fibra.

O desempenho mecânico de impacto em compósitos laminados pode ser otimizado com a utilização de alguns métodos: [MARISSEN, R., 1995] controle da resistência de ligação interfacial fibra/matriz [KIM, J.K.,1995] modificação no processo de preparação das fibras (ex.; fabricação de tecidos) [AFAGHI-KHATIBI, A., 1996] e o uso de compósitos híbridos [KHASHABA, U.A., 2001]. Essas técnicas também melhoram a tenacidade à fratura.

As avaliações de fraturas e falhas são fatores importantes para o estudo dos compósitos em situações de trabalho. As técnicas mais conhecidas para analisar danos internos nesses materiais são técnicas não destrutivas e incluem a microscopia acústica de varredura (SAM), raio-X, tomografia computadorizada de raio-X e termografia infra-vermelho.

Uma das propriedades mecânicas mais importantes em compósitos reforçados com fibras é a tenacidade à fratura. A tenacidade à fratura é a quantidade de energia absorvida por extensão da trinca. Alguns processos de absorção de energia na ponta da trinca podem aumentar a tenacidade à fratura. Os danos provocados em compósitos laminados que apresentam uma pré-trinca são avaliados através da resistência ao crescimento da trinca durante carregamento mecânico, que são acompanhados através das técnicas descritas anteriormente [KHASHABA, U.A., 2003].

Khashaba e colaboradores [KHASHABA, U.A., 2003], investigaram a influência de amostras contendo diferentes tipos de pré-trincas e sem entalhe. Após ensaio mecânico de tração, observaram que as amostras não entalhadas apresentaram dois comportamentos de fratura, um transversal e outro longitudinal ao eixo de aplicação da tensão trativa. As amostras de compósitos laminados com ruptura transversal (normal à direção de carregamento), podem ser observadas na Figura 19A e a ruptura cisalhante, para falha de cisalhamento em 45° pode ser observada na Figura 19B.

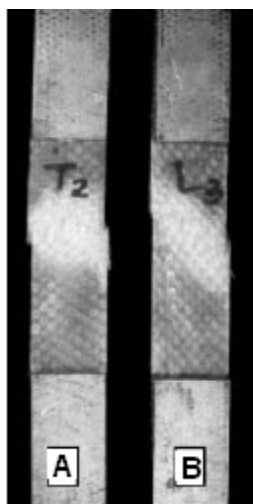


Figura 19 - Fotografias ilustrativas dos planos de fratura das amostras não entalhadas após ensaio de tração: A) formação de trinca transversal e B) formação de trinca longitudinal [KHASHABA, U.A., 2003].

Durante o teste de tração a tensão aplicada é responsável pelo crescimento de trincas e esta tensão é transferida da matriz para as fibras através de mecanismos cisalhantes. Esse instante (carga de tração \cong 50% do carregamento máximo) é acompanhado por ruídos audíveis e a visibilidade da área tracionada.

Os barulhos podem ser associados à danos de microtrincas subcrítica tal como a fratura da fibra, delaminação e trinca da matriz. O barulho audível aumenta gradualmente com o aumento do carregamento acima de 80% do carregamento máximo. Esse alto ruído é devido ao processo de delaminação dos compósitos.

A Tabela 3 ilustra os resultados experimentais de resistência e módulo de elasticidade em amostras não entalhadas que apresentaram fraturas longitudinais e transversais. Os coeficientes de variação (CV%) também são apresentados.

Tabela 3 - Propriedade mecânica de compósitos laminados não entalhados [KHASHABA, U.A., 2003].

Resistência à tração longitudinal		Resistência à tração transversal		Módulo de elasticidade longitudinal		Módulo de elasticidade transversal	
$\sigma_L = \sigma_o$ (MPa)	CV%	σ_T (MPa)	CV%	E_L (GPa)	CV%	E_T (GPa)	CV%
291.262	3.21	239.72	2.94	7.491	0.16	6.376	0.21

Através dos resultados de tração, pôde-se observar que tanto os valores de resistência, como os valores de módulo de elasticidade foram superiores para amostras fraturadas longitudinalmente.

A existência de uma pré-trinca no material a ser ensaiado, possibilita uma diferença em resultados de ensaio mecânico, bem como a forma de falha nos materiais.

A Figura 20 ilustra os diferentes tipos de pré-trincas que podem ser utilizados para o estudo de mecânica de fratura em compósitos laminados.

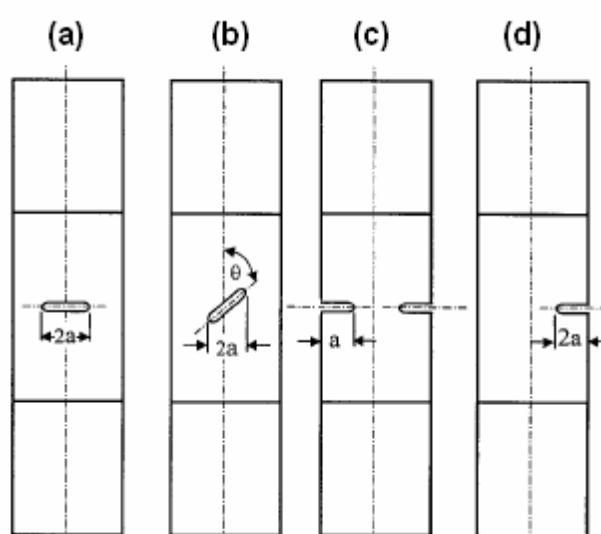


Figura 20 - Tipos e dimensões diferentes de entalhes em compósitos laminados: a) entalhe central; b) entalhe central inclinado; c) duplo entalhe nas bordas e d) único entalhe na borda. [KHASHABA, U.A., 2003].

A distribuição de tensão em compósitos laminados com dois tamanhos diferentes de trinca pode ser observada na Figura 21. O eixo Y é a tensão normal da ponta da trinca em amostras com abertura de entalhe dividido pela tensão aplicada e a abscissa é a distância do canto da trinca até a borda do corpo de prova. A partir da Figura 21, concluiu-se que a tensão normal é considerada mais concentrada em amostras com menor comprimento de trinca ($2a = 3.898\text{mm}$) quando comparada com trincas de $2a = 15\text{mm}$, sendo que estas amostras apresentaram menor resistência ao carregamento de tração do que amostras com trincas menores.

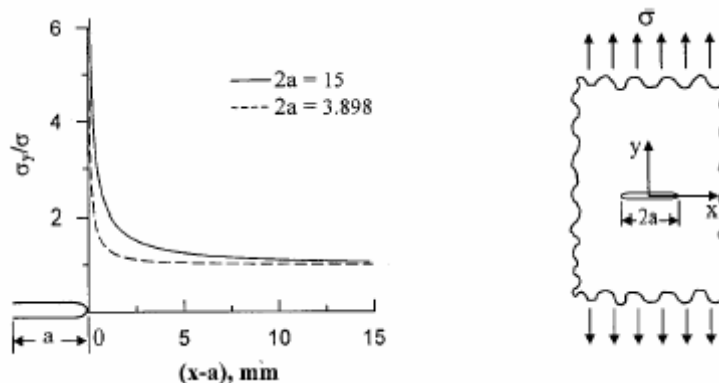


Figura 21 – Distribuição de tensão na ponta da trinca em placa anisotrópica [KHASHABA, U.A., 2003].

Alguns modelos matemáticos são utilizados para analisar o efeito da pré-trinca existente no material, sendo um deles, a mecânica de fratura elástica linear (LEFM) [WADDOUPS, M.E., 1971].

De modo a adquirir uma melhor compreensão da LEFM, faz-se inicialmente o estudo da resistência à fratura dos materiais (sem trincas) e, após, dos materiais reais apresentando trincas. Chega-se então a LEFM propriamente dita, pela definição de G , a taxa de liberação de energia elástica e K , o fator de intensidade de tensão, associados a uma trinca no componente ou estrutura, e à condição crítica de fratura dos mesmos, quando $G=G_{\text{crítico}}$ e $K=K_{\text{crítico}}$. São parâmetros do material $G_{\text{crítico}}$ e $K_{\text{crítico}}$ e representam a tenacidade à fratura do mesmo [BASTIAN, L.F.].

Desempenho mecânico de laminados

Alguns estudos indicam que o desempenho mecânico do material compósito não depende somente do tipo de matriz, tipo de fibra e fração volumétrica ou orientação da fibra utilizada na confecção do compósito, mas também a interface da fibra/matriz e a morfologia da matriz são parâmetros importantes [KAYNAK, C., 2005].

Para obtenção de uma melhor adesão entre fibra e matriz em compósitos com fibras, muitos estudos têm sido realizados enfocando a modificação da superfície da fibra. Através de diversos métodos torna-se possível a maior funcionalidade na superfície da fibra, possibilitando assim, uma mais efetiva adesão interfacial entre as fases contínua e dispersa.

Adesão Interfacial

A adesão fibra/matriz pode ser atribuída a cinco mecanismos principais que podem ocorrer na interface: adsorção e molhamento; interdifusão; atração eletrostática; ligação química e adesão mecânica [DILSIZ, N., 1999]. Frequentemente, as interações físicas e químicas entre a fibra e a matriz conduzem a um gradiente de estruturas. Essa região interfacial, responsável pelo processo de adesão, é conhecida como interfase. A Figura 22 apresenta um diagrama esquemático do conceito de interface e interfase em material compósito [CAHN, R.W.; 1993]. A adesão em um compósito polimérico pode se dar por encaixe mecânico de cadeias da matriz polimérica em rugosidades existentes na superfície da fibra, atração eletrostática, forças de Van der Waals ou formação de ligações químicas mais fortes [LEWIS, C., 1989].

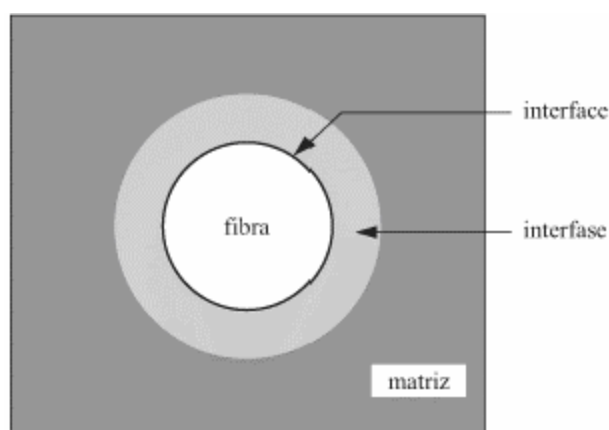


Figura 22 - Conceito de interface e interfase em materiais compósitos [CAHN, R.W., 1993].

Orientação das fibras

A identificação e caracterização da interface apresentam pontos de grande interesse em materiais compósitos, por serem responsáveis pela resistência de interação entre a matriz e a fase de reforço.

Muitos testes utilizados para determinar a resistência interfacial são feitos com um único filamento de fibra, como por exemplo, o teste de fragmentação e o teste de pull-out. Estes testes possibilitam uma situação isolada de mecanismos de fratura, normalmente é difícil obter resultados quantitativos e confiáveis [DRZAL, L.T., 2000].

Piggott concluiu que os testes de monofilamento são úteis apenas para estudos básicos de mecanismos de fratura interfacial [PIGGOTT, M.R., 1997]. A determinação da resistência interfacial em testes fora do eixo de 90° demonstrou maior sensibilidade na mudança interfacial quando comparados com testes de fibra única. Uma vantagem de testes para compósitos volumétricos é que a determinação da resistência interfacial é diretamente relacionada com a resistência macroscópica do compósito [MADHUKAR, M.S., 1991; BLACKKETTER, D.M., 1993].

Hobbiebrunken e colaboradores [HOBBIEBRUNKEN, T., 2006] estudaram os mecanismos interfaciais em compósitos com fibras em eixos de 0° e 90° . Observaram que as trincas iniciais em compósitos que apresentam maior diferença na proporção de fibras nos dois eixos, foram mais difíceis de serem detectadas quando comparadas com compósitos que apresentam menor diferença nas proporções de direções de fibras ($0^\circ / 90^\circ$).

A Figura 23 mostra a falha inicial em compósitos laminados [$90_2/0_7/90_2$]. A seta indica a direção do carregamento. A imagem depois da iniciação da falha mostra duas iniciações de trinca na interface onde as fibras têm menor distância entre si (indicada em branco). As falhas entre as fibras vizinhas são preferidas onde as linhas centro-a-centro são paralelas à direção de carregamento.

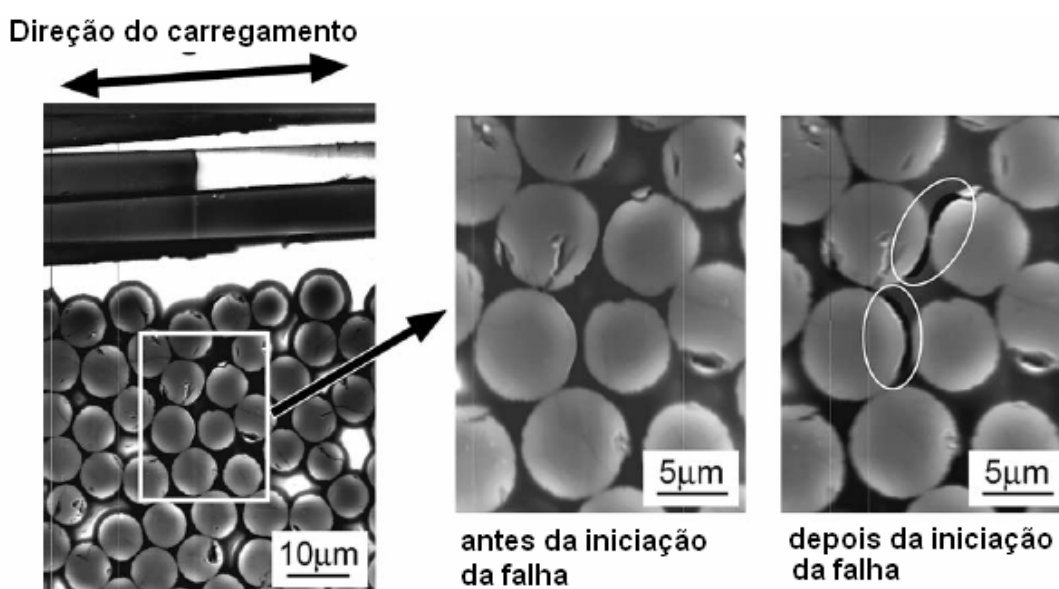


Figura 23 - Falha inicial em compósitos laminados [$90_2/0_7/90_2$]
[HOBBIEBRUNKEN, T. 2006].

3 – Objetivos Gerais

O objetivo desta dissertação foi o desenvolvimento de matriz termorrígida a base de resina epoxídica (RE) com melhores propriedades mecânicas para a utilização em compósitos laminados com fibras de carbono. A modificação da matriz epoxídica foi feita com poliéter (PE) e poliéster (PES), devido sua natureza elastomérica. Em função da pouca compatibilidade entre os componentes, foram preparadas misturas físicas entre os componentes e a modificação do sistema epoxídico através de PE e PES contendo grupos isocianatos, com objetivo de obtenção de copolímeros em bloco. Com isso a compatibilidade entre os componentes seria maior, provocando uma melhor adesão entre as fases dispersa e contínua, acarretando desta maneira, um melhor desempenho mecânico do sistema termorrígido. Essas matrizes foram utilizadas na confecção de compósitos laminados com fibras de carbono, visando melhorar as propriedades mecânicas de flexão e impacto destes materiais.

4 - Materiais e Métodos

4.1 - Materiais

- Resina epoxídica do tipo éter diglicídílico o bisfenol A (DGEBA) – procedência: Dow Química S/A; nome comercial: DER 331; seca à vácuo em temperatura de 80-90 °C durante duas horas;
- Fibra de carbono Torayca T300 – procedência: Toray Ind.;
- Agente de cura tetra etileno tetramina (TETA) - procedência: Dow Química S/A; grau de pureza: comercial, usado como recebido;
- Polioli Poliéter – procedência: Arch Química Brasil Ltda; nome comercial: poly G85-29; usado como recebido;
- Poliéster – procedência: Cromitec; nome comercial: poliéster 2454; usado como recebido.
- Diluente – resina hidrocarbônica - procedência: Kolon Chemical; nome comercial: PL400-R8;
- Álcool benzílico – procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza P.A; usado como recebido;
- 2, 4-Diisocianato de tolueno (TDI) - procedência: Bayer S. A.; usado como recebido;
- Di-n-butilamina – procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza comercial; usado como recebido;

4.2 - Equipamentos

Para a realização dos dados experimentais de caracterizações e ensaios mecânicos dos materiais estudados, foram utilizados além das aparelhagens rotineiras em laboratório, os seguintes equipamentos:

- Analisador termogravimétrico Perkin Elmer, modelo TGA-7;
- Espectrômetro de infravermelho (FTIR) Perkin Elmer 1720-X;
- Microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-5300 LV;
- Reômetro – Rheoplus / 32 – Anton Paar Germany;
- Máquina de ensaio mecânico de tração Instron, modelo 5569;
- Máquina de ensaio mecânico de impacto instrumentado Ceast, modelo Resil Impactor;

- Máquina operatriz (plaina) – modelo Zocca-450;
- Aparelho micro-motor com brocas-modelo LB100 – Beltec;
- Disco diamantado –Komet;
- Politriz – modelo aropol 2V –Arotec;
- Projetor de Perfis – modelo 6C – Nikon;
- Viscosímetro Brookfield – modelo DV-II com spindle S31.

4.3 – Métodos

4.3.1 - Síntese de copolímeros de resina epóxídica com poliéter ou poliéster utilizando TDI como agente de acoplamento

As funcionalizações do poliálcool poliéter (PE) e poliéster (PES) foram realizadas em duas etapas. A primeira foi obtenção de um pré-polímero (PE/NCO ou PES-NCO). Nesta etapa utilizou-se diisocianato de tolueno (TDI) como agente de acoplamento. A segunda etapa está relacionada com a obtenção do copolímero em bloco (poliálcool-NCO-resina epóxídica ou poliéster-NCO-resina epóxídica). O esquema para a obtenção dos copolímeros em bloco de DGEBA com poliálcool funcionalizado com grupos isocianatos podem ser observados na Figura 24 e as possíveis reações químicas envolvidas são mostradas na Figura 25.



Figura 24 - Processos de modificação PE ou PES com TDI e obtenção do copolímero em bloco.

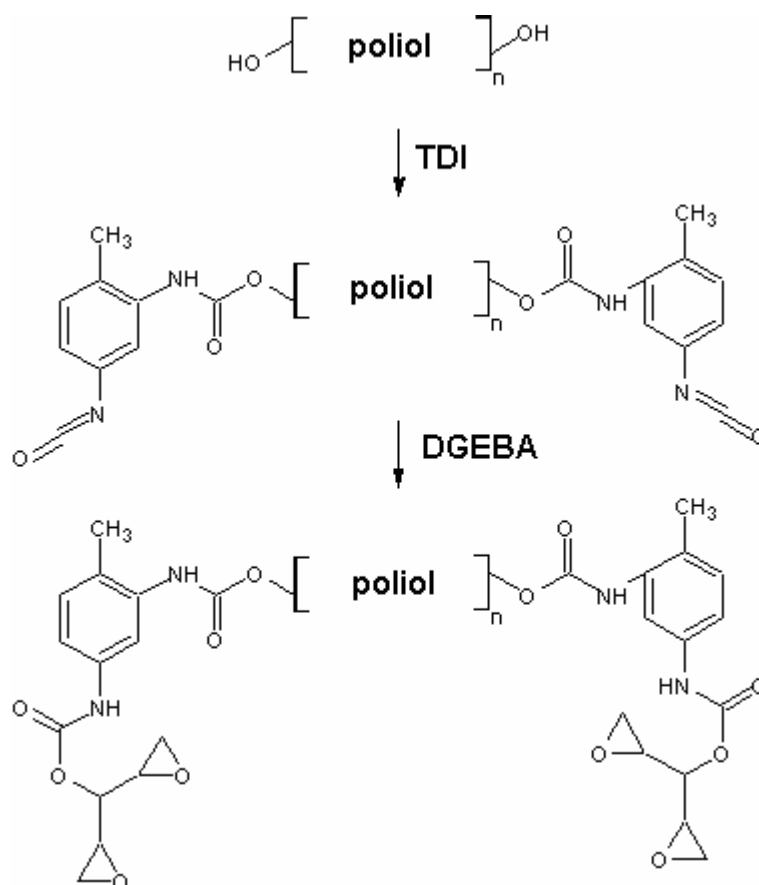


Figura 25 – Possíveis reações químicas para a obtenção do copolímero em bloco DGBEBA – Poliol/NCO.

Inicialmente para a reação de síntese de PE ou PES com NCO, a resina, o poliéter e o poliéster foram secos a vácuo em temperatura entre 80-90°C, sobre agitação magnética por duas horas. Após, o TDI foi adicionado sob atmosfera de nitrogênio seco e a reação prosseguiu por 2 horas, em temperatura de 70°C com agitação magnética. Utilizou-se excesso de 5% de TDI para impedir a reação de reticulação do pré-polímero. Para a síntese do pré-polímero de poliol (100g), a quantidade de TDI foi 13,68 mL e para a síntese de 100g de pré-polímero de poliéster, utilizou-se 18,54 mL de TDI. Após a obtenção dos pré-polímeros, a resina previamente seca foi adicionada e a reação foi conduzida em temperatura de 70°C, em atmosfera de nitrogênio seco e agitação magnética por duas horas.

4.3.2 - Preparação dos materiais curados

Todas as amostras preparadas foram diluídas com 10 phr (em relação à RE) de resina hidrocarbônica e 10 phr de álcool benzílico. O objetivo das diluições foi

diminuir a quantidade de bolhas formadas nos materiais curados. Os materiais utilizados neste trabalho podem ser divididos em 5 grupos:

- Resina epoxídica pura (RE);
- Mistura física de RE com poliéter (RPE);
- Copolímero de RE e poliéster modificado com TDI (RPEO);
- Mistura física de RE com poliéster (RPES);
- Copolímero de RE e poliéster modificado com TDI (RPESO).

As concentrações e denominações de todas as amostras são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Misturas e copolímeros preparados.

Misturas e Copolímeros	Amostras	phr de PE	phr de PENCO*	phr de PES	phr de PESNCO**
Resina pura	RE	0	0	0	0
Modificação com poliéter					
RPE 10phr	RPE/10	10	0	0	0
RPE 20phr	RPE/20	20	0	0	0
RPE 30phr	RPE/30	30	0	0	0
RPEO 10phr	RPEO/10	0	10	0	0
RPEO 20phr	RPEO/20	0	20	0	0
RPEO 30phr	RPEO/30	0	30	0	0
Modificação com poliéster					
RPES 10phr	RPES/10	0	0	10	0
RPES 20phr	RPES/20	0	0	20	0
RPES 30phr	RPES/30	0	0	30	0
RPESO 10phr	RPESO/10	0	0	0	10
RPESO 20phr	RPESO/20	0	0	0	20
RPESO 30phr	RPESO/30	0	0	0	30

*PENCO corresponde ao pré-polímero de poliál poliéter com NCO;

**PESNCO corresponde ao pré-polímero de poliéster com NCO.

As amostras foram previamente preparadas para os procedimentos seguintes. A resina epoxídica, poliéter ou poliéster foram adicionados em balão volumétrico, secos a vácuo com temperatura de 75-80° e agitação magnética por 2 horas. Após a secagem da resina, Foram adicionados diferentes concentrações de poliálcool poliéter, poliéster (previamente secos) ou os copolímeros (RPEO ou RPESO), agitou-se até completa homogeneização, misturou-se os diluentes (resina hidrocarbônica e álcool benzílico) e prosseguiu-se com agitação intensiva. A cura das amostras foi feita com a adição de agente de cura (TETA) a resina epoxídica e aos sistemas modificados. A quantidade de endurecedor adicionado manteve a relação 1:1 molar entre os grupos epoxídicos e os hidrogênios ativos do endurecedor. A quantidade de endurecedor foi 13 phr em relação á quantidade de resina, por esse motivo, no caso das amostras contendo polióis, deve-se descontar a quantidade desses componentes quando da adição do agente de cura. As misturas foram vertidas em moldes de silicone com dimensões específicas e curados por 24 horas em temperatura ambiente e 4 horas em estufa com circulação de ar em temperatura de 120°C. Os procedimentos de preparação dos materiais curados podem ser observados na Figura abaixo.

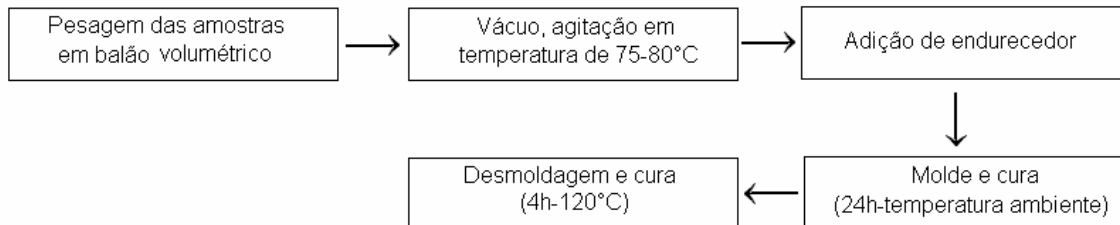


Figura 26 – Processo de preparação dos materiais curados.

4.3.3 - Caracterização das amostras

4.3.3.1 - Determinação da concentração de grupos isocianatos (NCO) livres nos copolímeros

A determinação dos grupos isocianatos livres (%) nos copolímeros foram feitas segundo a norma ASTM D-2572. Este método também consiste na titulação de um excesso de reagente (di-n-butilamina), que reage com os grupos NCO livres do RPEO e RPESO.

Em erlenmeyer pesou-se aproximadamente 0,20g de amostra, acrescentou-se 25mL de tolueno seco e 25mL de solução 0,1N de di-n-butilamina. A solução permaneceu em agitação e leve aquecimento (40°C) por cerca de 15 minutos. Em

seguida, foram adicionados 100mL de metanol e 3 gotas de verde de bromocresol e titulado com solução 0,1N de ácido clorídrico.

A concentração de NCO livre é determinada pela equação a seguir:

$$\% \text{ NCO} = \left\{ \frac{[(B-V) \times N \times 0,0420]}{W} \right\} \times 100 \text{ (Equação 1)}$$

B: volume de ácido clorídrico gasto na titulação do branco;

V: volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra;

N: normalidade do ácido clorídrico;

W: massa (g) da amostra;

0,0420 – meq. do grupo NCO.

Devido à existência de uma concentração limite de incorporação do pré-polímero (poliol/NCO) na resina epoxídica e a baixa estabilidade do grupo NCO, foi importante a verificação da presença de grupos NCO livre após as etapas finais de obtenção dos copolímeros.

4.3.3.2 - Viscosidade

A viscosidade das amostras não curadas foi feita em viscosímetro Brookfield modelo DV-II com spindle S31. As amostras foram adicionadas através de uma seringa de 25mL no recipiente do aparelho. A temperatura utilizada para a leitura das viscosidades foi de 25°C, sendo estabilizada através de um banho termo estático. A velocidade de rotação do spindle foi de 1,0 rpm.

4.3.3.3 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Para a caracterização quantitativa dos materiais utilizados foram feitas análises de FTIR. Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos na forma de filme vazado em pastilhas de KBr, com resolução de 2 cm⁻¹. A faixa do espectro analisada foi de 400 a 4000 cm⁻¹.

4.3.3.4 - Reologia

As caracterizações reológicas das amostras foram determinadas em Rheoplus / 32. As placas foram zeradas em distância de 1 mm e aquecidas até 80°C, sendo o cisalhamento oscilatório feito em condição isotérmica. Para a

condição dinâmica de ensaio, utilizou-se temperatura de 40 até 200°C. Utilizou-se folhas de alumínio para cobrir as placas e essas separadas para a inserção da amostra, após esse procedimento, as placas foram novamente aproximadas na distância determinada de 1 mm. A propriedade viscoelástica das amostras durante a cura foi monitorada através da viscosidade dinâmica complexa (η^*), módulo de cisalhamento elástico (G') e módulo de cisalhamento viscoso (G'')

4.3.3.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microscopias da superfície de fratura foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-L5300, foram analisados os tipos de fratura e o comportamento das fases nas amostras. A preparação das amostras para essa análise foi feita com recobrimento de fina camada de ouro e aceleração de 10Kv.

4.3.4 - Ensaio mecânicos das matrizes

Muitos materiais quando em serviço, estão sujeitos a forças ou cargas. Em tais situações torna-se necessário conhecer as características do material e projetar o membro a partir do qual ele é feito, de tal maneira que qualquer deformação resultante não seja excessiva e não ocorra fratura. O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga aplicada.

Os ensaios de alta e baixa velocidade podem apresentar comportamentos distintos quando se ensaia um mesmo tipo de material. Para uma avaliação de carregamentos com energia de grande magnitude e tensão aplicadas a taxas de deformação constante, foram realizados ensaios de tração e impacto. Através desses ensaios, avaliou-se a influência da presença de fase borrachosa nas propriedades mecânicas dos sistemas curados.

4.3.4.1 - Ensaio de impacto instrumentado

O ensaio de impacto Izod é utilizado para medir a energia de impacto de um material. O corpo de prova utilizado possui o formato de uma barra com seção reta quadrada, na qual geralmente é feito um entalhe em "V". A carga é aplicada como um impacto instantâneo de um martelo de pêndulo balanceado que é liberado de uma posição elevada que se encontra a uma altura fixa h . A amostra fica posicionada na base. Com a liberação, um tutelo montado sobre o pêndulo atinge e

fratura o corpo de prova exatamente no entalhe, que atua como um ponto de concentração de tensões para este impacto de alta velocidade. O pêndulo continua o seu balanço, elevando-se até uma altura máxima h' , que é inferior a h . A absorção de energia, computada a partir da diferença entre h e h' , representa uma medida da energia do impacto (Figura 27).

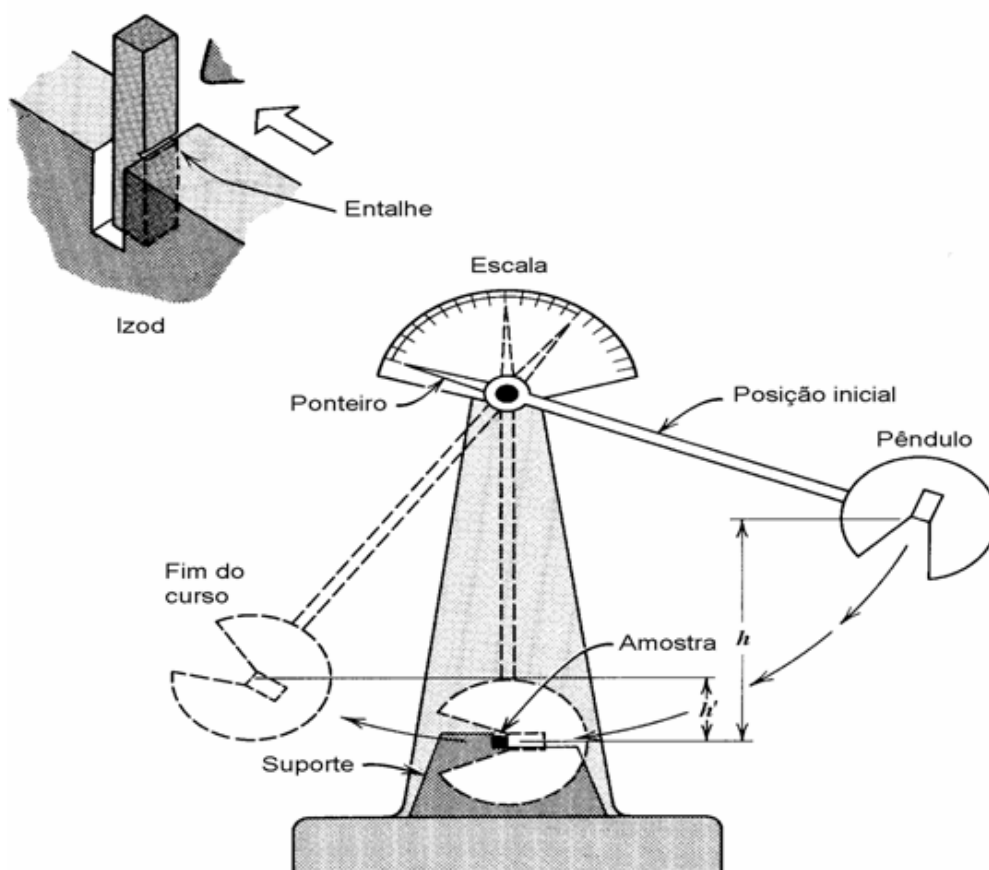


Figura 27 - Desenho esquemático de um equipamento para ensaios de impacto.

Foram utilizados 10 corpos de prova para este ensaio. As dimensões dos corpos de prova utilizados são apresentadas na Figura 28.



Figura 28 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de impacto instrumentado Izod: a) largura (11,0 mm); b) comprimento (55,0 mm); c) espessura (6,5 mm).

Condições de ensaio

Os ensaios foram realizados em equipamento instrumentado CEAST, modelo Resil Impactor, com escala de ângulo acoplada que varia de 0 a 150° (Figura 29), sendo assim possível a variação da energia do pêndulo. As amostras de matrizes não foram entalhadas e realizaram-se testes prévios para a obtenção de um método mais eficiente de ensaio. Os objetivos destes testes foram remover as oscilações relacionadas com cargas inerciais e conseqüentemente maior sensibilidade nos ensaios. Foram feitas variações na energia do pêndulo (2,0; 1,5 e 1J).

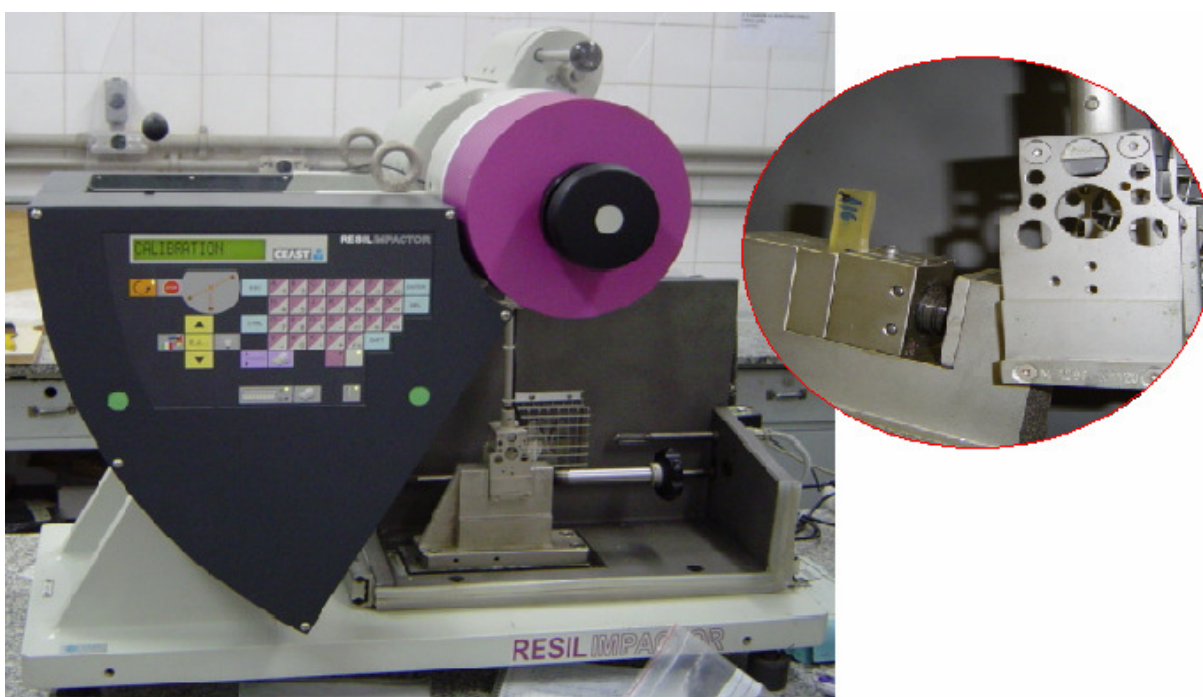


Figura 29 – Equipamento para ensaio de impacto instrumentado.

Foram feitas calibrações do equipamento antes dos ensaios, uma delas está relacionada com o sensor presente no pêndulo, feita em ângulo de 6 graus. Além disso, a fim de minimizar a perda de energia do fio transmissor de dados que conecta o sensor do martelo com o computador, foi feito um ajuste (martelo em ângulo de 150°), de tal forma que a perda de energia fosse igual ou menor que a tolerável. O pêndulo de 2J foi posicionado no ângulo de 150°.

Algumas informações foram necessárias para a realização do ensaio, como: massa e ângulo do pêndulo, dimensões dos corpos de prova (espessura e largura), número de pontos de dados, etc.

O software do equipamento fornece como resultados gráficos, curvas de: tempo de ensaio (ms) X Força (N); deformação (mm) X Força (N) e Energia (J) X Força (N), além de resultados numéricos: resistência média ao impacto e na ruptura da amostra, valores totais e no pico de força máxima: deformação, tempo, velocidade do pêndulo e também na ruptura.

4.3.4.2 - Ensaio de tração

As propriedades de tração foram determinadas utilizando máquina de teste universal Instron 5569, em temperatura ambiente, conforme norma ASTM D-638. Os corpos de prova foram ensaiados em temperatura ambiente (25°C) e com velocidades do travessão de 1,5 mm/min.

As amostras foram preparadas em moldes de silicone com dimensões apropriadas para este ensaio. Após o processo de cura, as amostras foram lixadas em politriz possibilitando assim, manter as mesmas dimensões em toda extensão dos corpos de prova. Utilizou-se 10 corpos de prova e suas dimensões e geometria podem ser observadas na Figura 30.

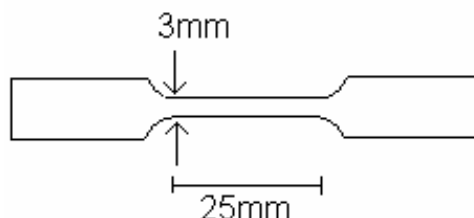


Figura 30 - Dimensões e geometria do corpo de prova para ensaio de tração.

4.3.5 - Preparação de compósitos

Os compósitos com fibra de carbono foram preparados utilizando as matrizes de resina epoxídica não modificada e as modificações de mistura física com poliéster e poliéster e respectivas funcionalizações com grupos isocianatos para obtenção dos blocos de RE/RPEO e RE/PESO. A concentração de modificadores da matriz foi 10phr para todos os compósitos, totalizando cinco famílias de materiais pesquisados (Tabela 5).

Tabela 5 - Compósitos preparados.

Matriz	Nome da amostra
RE	CRE
RPE 10phr	CRPE/10
RPES 10phr	CRPES/10
RPEO 10phr	CRPEO/10
RPESO 10phr	CRPESO/10

A preparação dos laminados foi feita em placa de teflon, sendo espalhada uma camada de resina utilizando uma espátula, para obtenção de uma camada de matriz bem uniforme (Figura 31). Para o manuseio do tecido de FC foram utilizadas luvas cirúrgicas para evitar qualquer contato de sujeiras nas fibras. O tecido de fibras de carbono foi cortado e acomodado em cima da camada de resina epoxídica inicialmente distribuída na placa desmoldante. Outra camada de RE foi espalhada homogeneamente sobre o tecido de FC, nesta etapa, passou-se um rolo de laminação, evitando a formação de bolhas e possibilitando uma boa impregnação da resina epoxídica nas fibras. Assim, as camadas de matriz e fibras são dispostas sucessivamente até totalizar 5 camadas de fibra de carbono.

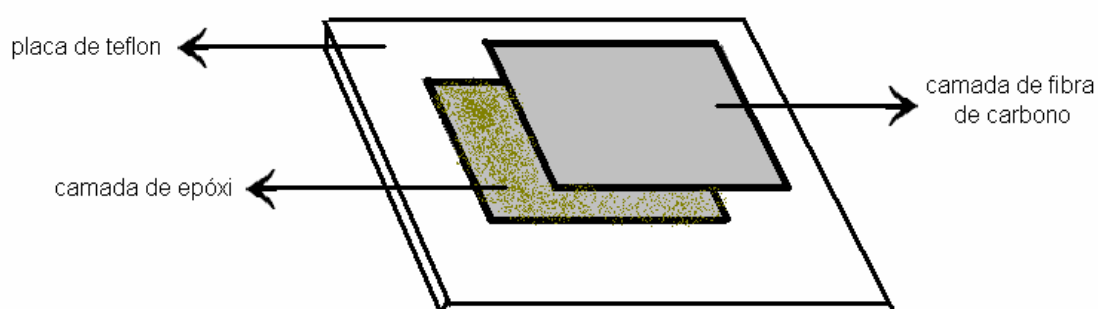


Figura 31 - Processo de preparação dos compósitos laminados.

A placa de compósito laminado foi curada em temperatura ambiente por 24 horas e 4 horas em temperatura de 120°C. Após o processo de cura, foram marcadas na placa de compósito as medidas para os corpos de prova para ensaios de flexão e impacto. Os cortes das placas foram feitos com arco de serra e serra elétrica. Os corpos de prova obtidos foram lixados em politriz para que suas medidas fossem as mesmas em toda extensão da amostra.

4.3.6 - Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada através de amostragem, em pontos aleatórios de cada compósito utilizado para os ensaios mecânicos. Foram preparadas três réplicas de cada material compósito, sendo cada uma com massa de 19-25mg. Determinou-se a variação de massa do material em função da temperatura. A faixa de temperatura utilizada foi de 100 a 600 °C e a velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

4.3.7 - Ensaios mecânicos dos compósitos

Entalhe

Os corpos de prova para ensaio de impacto foram entalhados com disco diamantado acoplado em máquina operatriz modelo Zocca-450 (Oficina mecânica-metalurgia-COPPE/UFRJ). Os corpos de prova foram fixados na máquina de corte através de uma morsa e centralizados de modo que a abertura do entalhe fosse feita no centro da amostra. Para a abertura do entalhe o disco diamantado (Komet) foi encaixado em um aparelho micro-motor com rotação de 3000 rpm (Figura 32). Através de micrômetro existente na máquina de corte, foi possível obter entalhes com profundidade de 2,54 mm nas amostras. Após o entalhe dos corpos de prova, foram feitas análises dimensionais em projetor de perfis modelo 6C – Nikon (Laboratório de Propriedade Mecânica –COPPE/UFRJ).



Figura 32 – Abertura de entalhe das amostras com disco diamantado.

4.3.7.1- Ensaio de impacto Izod

Os corpos de prova para ensaio de impacto Izod foram entalhados com disco diamantado, sendo a profundidade do entalhe de 2,54mm. Foram realizados ensaios prévios para definição da energia do pêndulo mais adequada para o ensaio. A variação da energia foi de 2,5, 2,0 e 1,5J e observou-se maior sensibilidade de ensaio em energia de 1,5J. Por esse motivo todos os ensaios foram realizados com 1,5J. As dimensões dos corpos de prova são de 55 x 11 x 1,5 mm (Figura 33). Foram utilizados 10 corpos de prova de cada material para os ensaios.

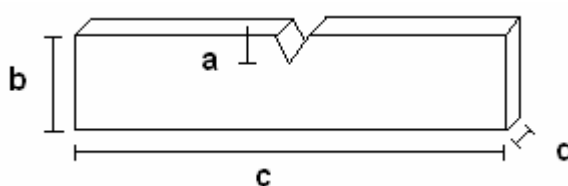


Figura 33 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de impacto instrumentado izod: a) profundidade do entalhe (2,54 mm); b) largura (11,00 mm); c) comprimento (55,00 mm) e d) espessura (1,50 mm).

4.3.7.2 - Ensaio de flexão em três pontos

Os ensaios de flexão em três pontos foram realizados em equipamento universal de ensaio, Instron 5569, em temperatura ambiente, de acordo com a norma ASTM D-709. As dimensões dos corpos de prova para este teste podem ser observadas na Figura 34. Utilizou-se 10 corpos de prova de cada material para os ensaios de flexão.

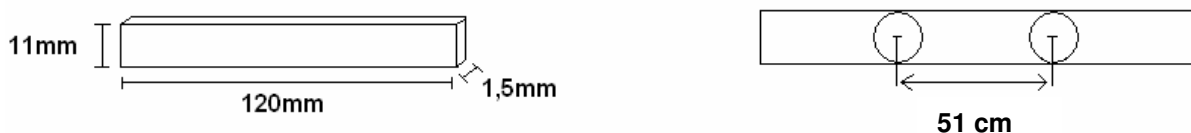


Figura 34 – Dimensões de corpo de prova e distância entre os spans utilizados nos ensaios de flexão em três pontos.

5 – Resultados experimentais

5.1 - Caracterização dos materiais de partida

Este tópico mostra as absorções típicas dos grupos funcionais presentes nos materiais de partida, observados através de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

5.1.1 - Caracterização da resina epoxídica

A resina epoxídica utilizada nesse trabalho foi a DER 331, fornecida pela Dow Química do Brasil. Foram realizadas análises de infravermelho e o espectro pode ser observado na Figura 35. A absorção em 916 cm^{-1} é característica do grupo oxirano. Além dessa absorção, observa-se a absorção típica de estiramento de grupos hidroxila em 3500 cm^{-1} . O anel aromático presente na cadeia da resina epoxídica é responsável pelas absorções em 830 cm^{-1} . Ainda observam-se outros picos característicos da resina epoxídica, como o pico a 1250 cm^{-1} , relacionado ao éter (C-O-C).

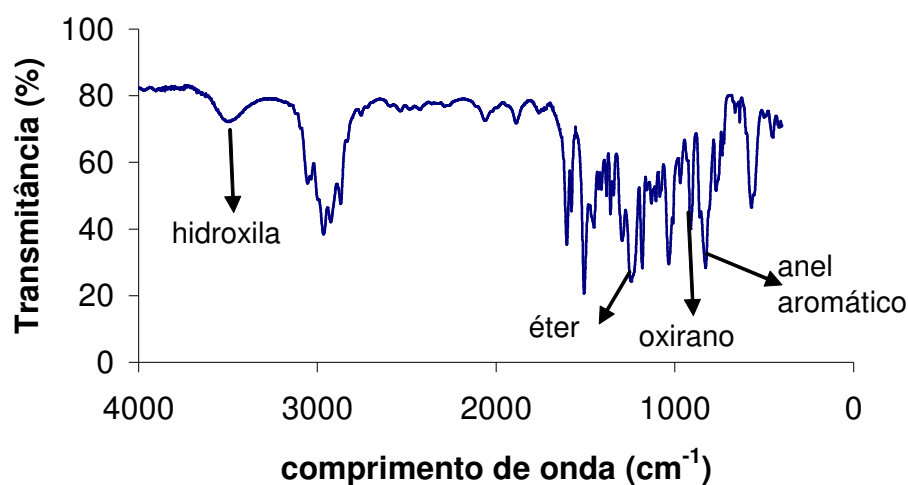


Figura 35 – Espectro de FTIR da resina epoxídica.

5.1.2 - Caracterização dos polióis

O espectro na região do infravermelho do poliéter utilizado nesse trabalho é apresentado na Figura 36, onde se observa absorção típica de éter em 1109 cm^{-1} (pico a). Além disso, uma pequena absorção entre $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ (pico b) confirma a presença de grupos hidroxila terminais.

O espectro na região do infravermelho da amostra de poliéster de baixa massa molar fornecida por Cromitec, é apresentado na Figura 36, onde se observa

absorção típica da carbonila de éster em 1732 cm^{-1} (pico c). Além disso, uma absorção em torno de 3530 cm^{-1} (pico d) confirma a presença de grupos hidroxila terminais.

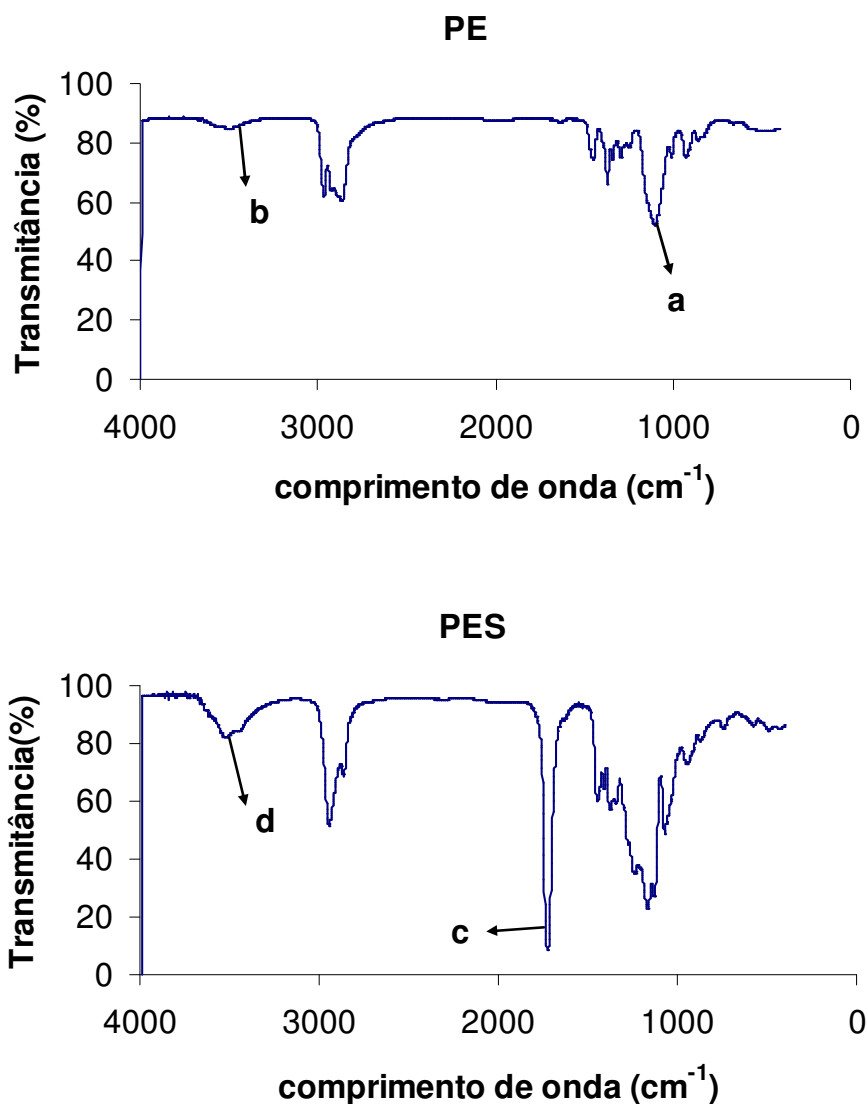


Figura 36 – Espectros de FTIR do poliéter (PE) e poliéster (PES).

5.2 - Funcionalização de poliéter e poliéster e reação com resina epoxídica

A modificação da resina epoxídica (RE) com poliéter (PE) e poliéster (PES) de baixa massa molar tem como objetivo melhorar o desempenho mecânico desses materiais e utilizá-los como matrizes para compósitos laminados com fibra de carbono. Como já relatado na Introdução dessa Dissertação, a miscibilidade de polióis com resina epoxídica depende do agente de cura utilizado. O sistema de cura

utilizado nessa Dissertação consiste da trietileno tetramina (TETA), uma amina alifática que promove a separação de fases entre a RE e o polioli. Para melhorar a interação entre os componentes do sistema, é necessário promover uma boa ancoragem entre eles, de preferência química. Ambos os polímeros utilizados como modificadores de impacto da resina epoxídica (PE e PES) possuem grupos hidroxila terminais. Portanto, para aumentar a adesão interfacial entre a matriz epoxídica e esses polióis, optamos em funcionalizar previamente esses polióis com tolueno-diisocianato (TDI) e proceder à reação entre esses polióis funcionalizados com a resina epoxídica, a partir da reação entre os grupos isocianatos livres e os grupos hidroxila da resina epoxídica. A Figura 37 ilustra as possíveis reações envolvidas na preparação do copolímero em bloco de RE e polióis.

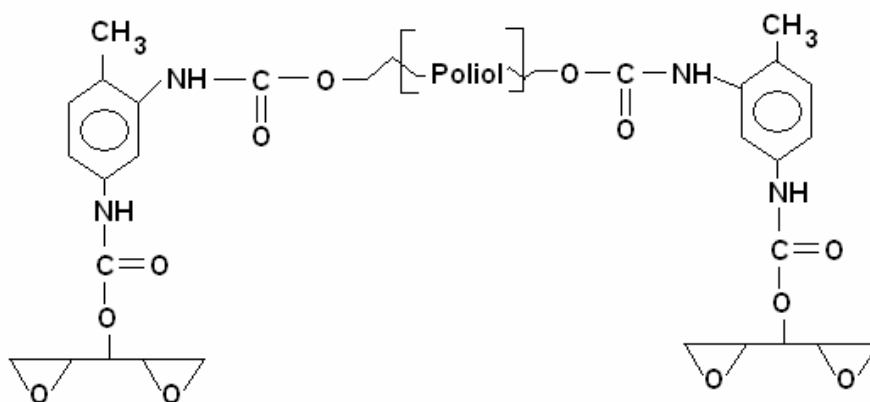


Figura 37 – Possível estrutura do copolímero em bloco formado através da reação entre polióis funcionalizados com grupos NCO e resina epoxídica.

A Figura 38 compara os espectros de FTIR do poliéter antes e após a funcionalização com TDI e também a obtenção do copolímero em bloco com 10 phr de pré-polímero (poliéter/NCO) e RE.

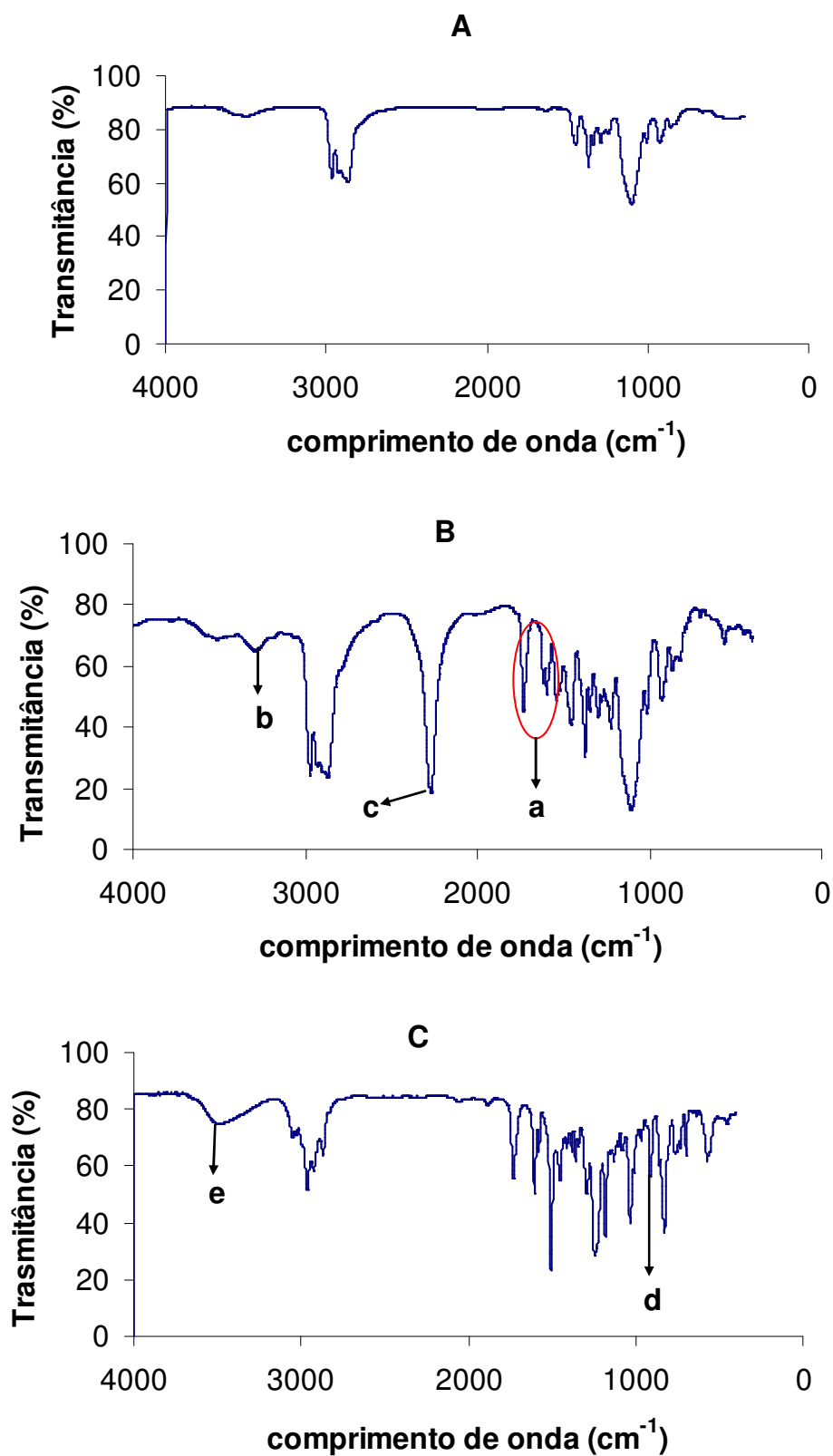


Figura 38 – Espectros de FTIR do poliéter: A) antes da funcionalização; B) após a funcionalização com grupos NCO e C) copolímero RPEO.

Observam-se no espectro do poliéter funcionalizado (Figura 38B) três absorções características, a 1732 cm^{-1} , 1601 cm^{-1} e 1537 cm^{-1} (indicado por a). Essas absorções são inexistentes no poliéter de partida e podem ser atribuídas a deformações de carbonilas dos grupos carbamatos.

A funcionalização do poliéter com TDI resultou no surgimento de novos picos, confirmando a reação entre os grupos NCO do TDI e o poliéter. De fato, pode-se observar, no espectro do poliéter/NCO, a presença da absorção a $3330\text{-}3057\text{ cm}^{-1}$ (pico b), característico do grupamento (NH) uretana e o pico a 2265 cm^{-1} (pico c), relacionado ao grupo isocianato (NCO). Outro pico a 1732 cm^{-1} é relacionado à vibração axial da carbonila do grupamento uretana.

Observa-se na Figura 38C (copolímero em bloco) o pico do oxirano, 910 cm^{-1} (pico d). O grupo OH da resina epoxídica é caracterizado pelo pico de 3500 cm^{-1} (pico e), indicando um consumo não completo pelo poliéter funcionalizado com NCO (PESO).

A Figura 39 compara os espectros de FTIR do poliéster antes e após a funcionalização com TDI. A forte absorção a 1732 cm^{-1} (pico f) aparece em ambas às amostras e é característica de carbonila de éster (Figura 39 B). Entretanto, no espectro do poliéster funcionalizado, observa-se ainda duas absorções a 1599 cm^{-1} e 1537 cm^{-1} inexistentes no espectro do poliéster de partida. Essas absorções coincidem com aquelas observadas no espectro do poliéter funcionalizado e podem ser também atribuídas as deformações do grupo carbamato formado após a reação com TDI. A presença do pico em 2265 cm^{-1} (pico g) está relacionada com grupos isocianatos, indicando também a eficiência na funcionalização do PES com TDI. O desaparecimento desse pico na Figura 39 C está relacionada com a reação dos grupamentos NCO e formação do copolímero em bloco de PES/NCO e RE. Observa-se também o pico característico do segmento epoxídico, como a 910 cm^{-1} (pico h), relacionado ao anel epoxídico. O pico i (3500 cm^{-1}) indica o grupo OH da resina epoxídica. Os resultados indicam que as funcionalizações de poliéter e poliéster (ambos com grupos hidroxila terminais) com TDI foram efetivas.

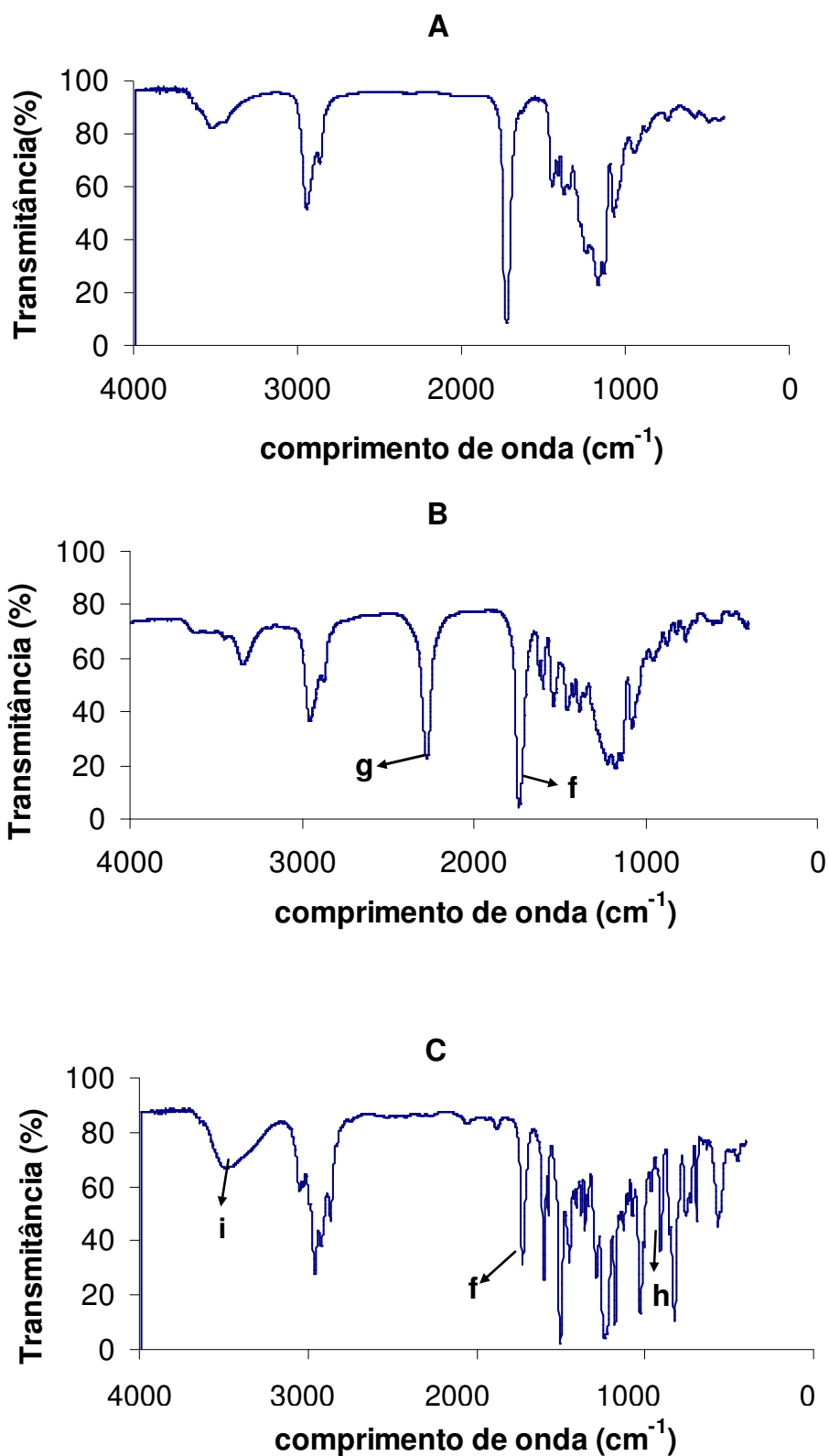


Figura 39 - Espectros de FTIR do poliéster: A) antes da funcionalização; B) após a funcionalização com grupos NCO e C) copolímero RPESO.

5.3. Efeito da modificação da resina na viscosidade

As matrizes obtidas inicialmente apresentaram alta viscosidade e por esse motivo, os materiais curados correspondentes apresentavam grande quantidade de bolhas, que comprometiam as propriedades finais. Visando a obtenção de materiais com menor quantidade de defeitos, foram utilizadas outras técnicas para a confecção dos corpos de prova. Misturou-se a matriz com o agente de cura em balão e submeteu-o à vácuo, agitação magnética e aquecimento de 50°C por 6 minutos e, posteriormente, verteu-se nos moldes. Desta maneira, foi possível a obtenção de material curado com menor quantidade de bolhas. Esta técnica foi utilizada também para a preparação das matrizes utilizadas na confecção dos compósitos. O processo de laminação contribuiu para a formação de bolhas devido ao manuseio das matrizes sobre o tecido de fibras. Foi possível observar os defeitos gerados pela formação de bolhas nas placas de laminados curadas.

Devido à dificuldade em retirar as bolhas durante o processo de laminação, optou-se pela diminuição da viscosidade da resina epoxídica com a utilização de diluentes. Todas as misturas e sínteses feitas neste trabalho foram diluídas com 10phr de fenol e 10phr de álcool benzílico.

O efeito da adição de polióis como mistura física ou previamente reagido com a RE na viscosidade das amostras não curadas (antes da adição do agente de cura) foi avaliado, utilizando o viscosímetro do tipo Brookfield. Os ensaios foram feitos à temperatura ambiente, sendo avaliados sistemas contendo diferentes concentrações de poliol.

A Figura 40 mostra as viscosidades nos sistemas RE; RE-PE; RE-PES, e seus respectivos copolímeros em bloco RPEO e RPESO. A presença de poliéter nas misturas físicas com RE não afetou a viscosidade do sistema, independentemente da concentração. Sistemas contendo PES apresentaram ligeiro acréscimo na viscosidade em relação à resina pura, provavelmente devido ao maior peso molecular do poliéster e/ou à maior interação entre os componentes. Entretanto, tanto poliéter quanto poliéster na forma de copolímero em bloco resultaram em aumento significativo da viscosidade do sistema, sendo esse aumento proporcional à concentração de PEO ou PESO. Esses resultados podem ser atribuídos ao aumento da massa molar do produto, devido à formação do copolímero em bloco.

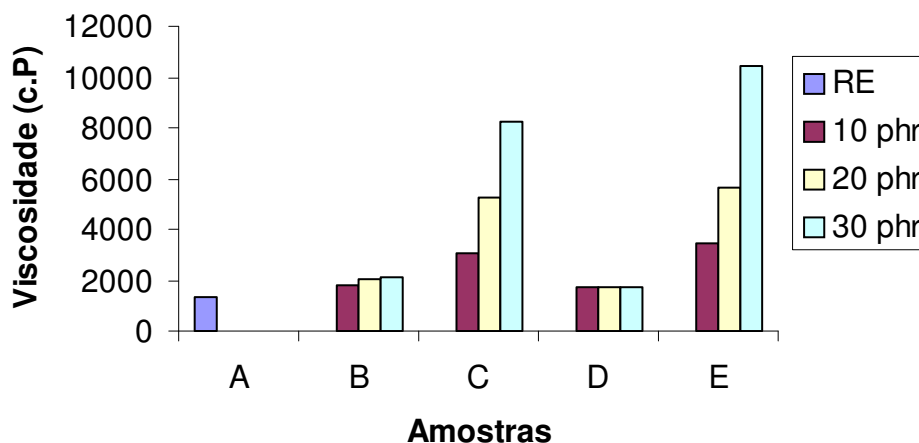


Figura 40 – Viscosidade das amostras: A) Resina não modificada; B) RPES; C) RPESO; D) RPE; E) RPEO.

5.4- Efeito da modificação da resina epoxídica nos parâmetros de cura

Do ponto de vista tecnológico, é importante o conhecimento do comportamento de cura de um sistema epoxídico, especialmente o ponto de gel. A determinação do ponto de gel permitem estimar a temperatura e tempo ótimo de trabalho antes de verter a amostra no molde. Uma vez que a geleificação da resina acontece, ela perde a sua fluidez e não pode ser moldada novamente. O ponto de gel para uma reação de reticulação é definido como o instante em que a massa molar média do sistema alcança um valor infinito e é caracterizado pelo aumento abrupto na viscosidade do sistema e o desenvolvimento de propriedades elásticas inexistentes na resina não curada.

Um dos métodos mais interessantes para se determinar o tempo de gel e de vitrificação durante o processo de cura de um sistema epoxídico está relacionado a técnicas reométricas [LAZA, J.M., 1998; GILLHAM, J.K., 1974; APICELLA, A., 1984; TUNG, C.Y.M., 1982; LANGE, J., 2000]. Por essa razão, escolhemos a reometria de placas paralelas para estudar os sistemas utilizados nesse trabalho. Vários grupos existentes em polímeros funcionalizados podem afetar o processo de cura, acelerando-o ou retardando-o. No nosso caso, poliéter e poliéster funcionalizado com grupo isocianato, quando reagidos com a resina epoxídica dão origem a grupos carbamatos que podem, através da porção amida, influenciar o processo de cura. Desta forma, é importante investigar o efeito desses grupos no processo de cura. Acredita-se que os grupos carbamatos formados tanto no sistema modificado com

poliéster, cujos resultados podem ser esperados também para poliéter funcionalizados.

O comportamento reológico durante o processo de cura de resinas termorrígidas é normalmente estudado sob condições isotérmicas. Foram feitos estudos de reometria em condições isotérmicas (80°C) das amostras de resina epoxídica não modificada (RE) e modificadas com poliéster (RPES) ou poliéster funcionalizado (RPESO). A Figura 41 ilustra a viscosidade complexa (η^*) versus o tempo de reação em função do agente de modificação em diferentes proporções.

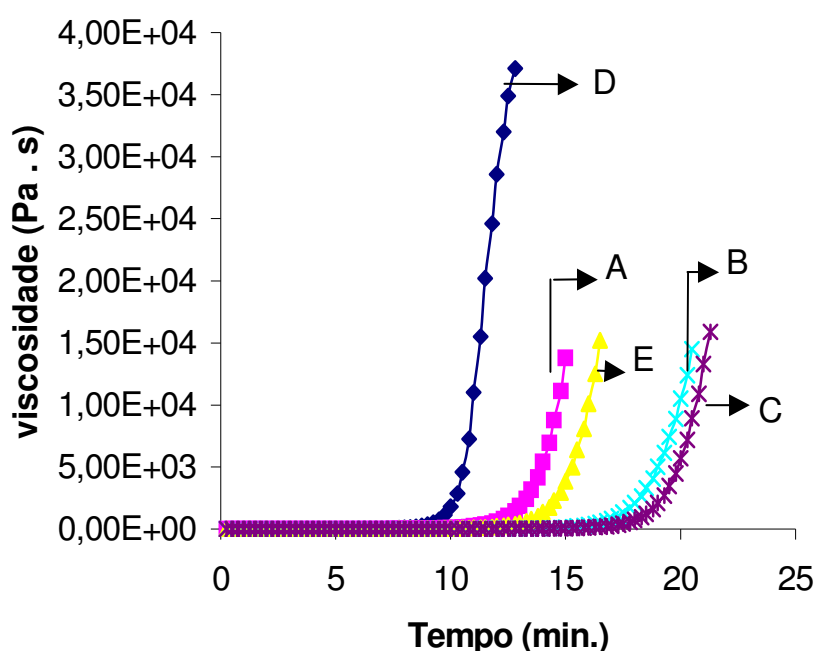


Figura 41 – Viscosidade versus tempo das amostras: A) Resina não modificada; modificada através de mistura física de poliéster: B) RPES/10; C) RPES/20 e através de funcionalização de poliéster com TDI: D) RPESO/10; E) RPESO/20.

Inicialmente os materiais são fisicamente líquidos sendo que as viscosidades nestes períodos são menores, indicando que as cadeias moleculares apresentam uma considerável mobilidade, devido à sua característica líquida. A viscosidade aumenta lentamente com o tempo de reação até um determinado ponto e depois aumenta rapidamente em períodos menores de tempo. A geleificação ocorre nesse estágio de aumento abrupto da viscosidade. A presença de 10 phr de poliéster não funcionalizado retardou o processo de cura provavelmente devido ao efeito da

diluição das amostras, visto que as moléculas de poliéster podem estar atuando como plastificante. Esse efeito foi maior quando se utilizou maior concentração do poliéster. Comportamento semelhante foi observado também por outros autores em sistemas epoxídicos modificados com polietersulfona [MACKINNON, A. J., 1994] e poli(metacrilato de metila) [GOMEZ, C.M., 1993]. O copolímero em bloco contendo poliéster ligado quimicamente com a resina epóxi através de grupos carbamato (uretano) resultou em uma diminuição considerável no tempo de gel, indicando que o grupo carbamato acelera o processo de cura (Figura 41 – curva D). Com o aumento da concentração de PES funcionalizado com NCO houve um aumento do tempo de cura devido ao processo de diluição no sistema. O efeito plastificante do PES-NCO foi, portanto, maior do que o efeito acelerador esperado com o aumento na concentração dos grupos carbamatos, devido ao aumento na concentração do PES-NCO.

As propriedades viscoelásticas das amostras são também avaliadas a partir das curvas de módulo elástico (G') e módulo viscoso (G''). A Figura 42 ilustra a variação de G' e G'' com o tempo, durante o processo de cura da resina epoxídica pura com endurecedor TETA. As curvas referentes aos demais sistemas são colocadas no Apêndice I. Antes do tempo gel, o módulo elástico é menor do que o módulo viscoso devido à característica fluida do material. À medida que a reticulação começa, o material começa a tornar-se sólido, chegando a um ponto de interseção das curvas, acima do qual o módulo elástico torna-se maior do que o módulo viscoso. Segundo alguns autores, o tempo gel é considerado aquele correspondente ao ponto de interseção entre as curvas de G' e G'' [GILLHAM, J.K., 1974; APICELLA, A., 1984; TUNG, C.Y.M., 1982].

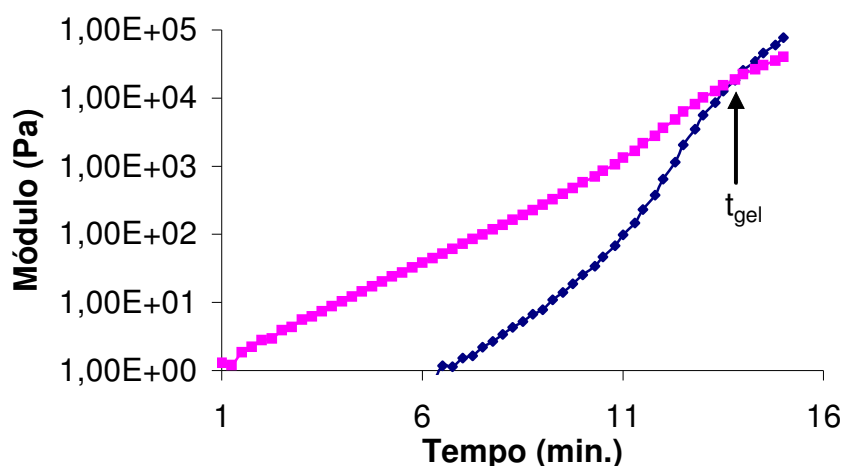


Figura 42 - Gráfico de módulo elástico (—●—) e viscoso (—■—) em função do tempo de reação da resina epoxídica.

Os resultados relacionados ao tempo gel em função da modificação da resina epoxídica são sumarizados na Tabela 5. A presença de 10phr do PES na mistura resultou em aumento considerável do tempo de gel, sendo atribuído ao efeito plastificante do poliéster que retarda o processo de cura da resina epoxídica. Aumento adicional na concentração do poliéster resultou em aumento no tempo de gel, mas a diferença não foi tão significativa.

Tabela 5 – Tempo gel das amostras em condições isotérmicas de 80, 90 e 100 °C.

Amostra	Temperatura °C	Tempo gel min.
RE	80 °C	13,80
RPES/10	80 °C	18,20
RPES/20	80 °C	19,50
RPESO/10	80 °C	10,80
RPESO/20	80 °C	15,30
RE	90 °C	7,50
RPES/10	90 °C	8,15
RPESO/10	90 °C	6,82
RE	100 °C	3,00
RPES/10	100 °C	2,50
RPESO/10	100 °C	3,00

Para sistemas contendo polioliol funcionalizado com NCO, a adição de 10phr desse composto resultou em decréscimo considerável do tempo de gel, indicando efeito acelerador do grupo carbamato. A adição de maior quantidade do poliéster funcionalizado aumentou o tempo de gel, apesar da presença de grupos carbamato em quantidade maior.

Observa-se na Tabela 5 que a temperatura também influenciou no tempo de geleificação das amostras. O comportamento dos materiais obtidos através de mistura física e copolimerização de polióis e resina epoxídica, foram diferentes quando se utilizou temperaturas diferentes. Isso pode ser resultado da evaporação de alguns componentes do sistema em altas temperaturas.

5.5- Desempenho mecânico da resina epoxídica modificada

A resina epoxídica foi modificada com poliéter e poliéster (com grupos hidroxila terminais), tanto na forma de mistura física quanto a partir da preparação prévia de copolímeros em bloco, como discutido anteriormente. Nesse tópico serão abordados os principais testes mecânicos (tração e impacto), como testes de resistência ao impacto e análise morfológica.

5.5.1- Ensaio de Tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados para todas as amostras de resina epoxídica pura e modificada. Para as resinas modificadas, foram utilizados de 10 a 30 phr do agente modificador.

Os resultados de todas as amostras testadas são apresentados na Tabela 6. A adição de poliéter ou poliéster, tanto como mistura física, quanto previamente reagido com TDI, resultou em decréscimo na tensão máxima em relação à resina pura. Para as amostras de resina epoxídica contendo mistura física de poliéster, os maiores valores de tensão máxima foram observados com a adição de 10 phr do agente modificador. A utilização do poliéster previamente funcionalizado com grupos NCO (série RPESO) resultou, de uma maneira geral, em maiores valores de tensão máxima, sendo os maiores resultados obtidos com as misturas contendo 10 e 20 phr do poliéster funcionalizado. Esses resultados indicam uma melhor compatibilização entre os componentes, devido ao aumento na adesão interfacial. No caso de mistura física de polioliol poliéter (série RPE), os valores foram um pouco maiores do que com poliéster e se mantiveram constante em concentrações de 10phr e 20 phr de polioliol.

A adição de poliálcool poliéter funcionalizado também melhorou um pouco o módulo de elasticidade, porém apenas com 10 phr do agente modificador. O efeito da funcionalização do poliéter e poliéster na tensão máxima da resina é também ilustrado, para melhor comparação, na Figura 43.

Tabela 6 – Resultados de ensaio mecânico de tração para as modificações de resina epoxídica em diferentes concentrações.

Material	Tensão máxima MPa	Deformação %	Módulo de elasticidade MPa
RE	63,12 ± 3,6	2,41 ± 0,11	2231 ± 90
Modificações com poliéster			
RPES/10	40,42 ± 1,2	2,10 ± 0,12	2399 ± 100
RPES/20	24,02 ± 1,1	2,67 ± 0,13	828 ± 40
RPES/30	26,19 ± 1,3	2,75 ± 0,13	1032 ± 50
RPESO/10	53,48 ± 2,4	2,40 ± 0,13	2334 ± 130
RPESO/20	41,25 ± 2,5	2,01 ± 0,11	2766 ± 120
RPESO/30	21,77 ± 1,1	2,01 ± 0,10	869 ± 40
Modificações com poliéter			
RPE/10	45,85 ± 1,5	2,36 ± 0,14	2052 ± 80
RPE/20	45,39 ± 1,1	2,10 ± 0,12	2100 ± 110
RPE/30	16,20 ± 1,2	1,44 ± 0,15	1092 ± 50
RPEO/10	48,40 ± 1,4	2,10 ± 0,15	2749 ± 60
RPEO/20	24,02 ± 1,1	2,66 ± 0,10	1692 ± 120
RPEO/30	22,50 ± 1,3	1,83 ± 0,10	1342 ± 130

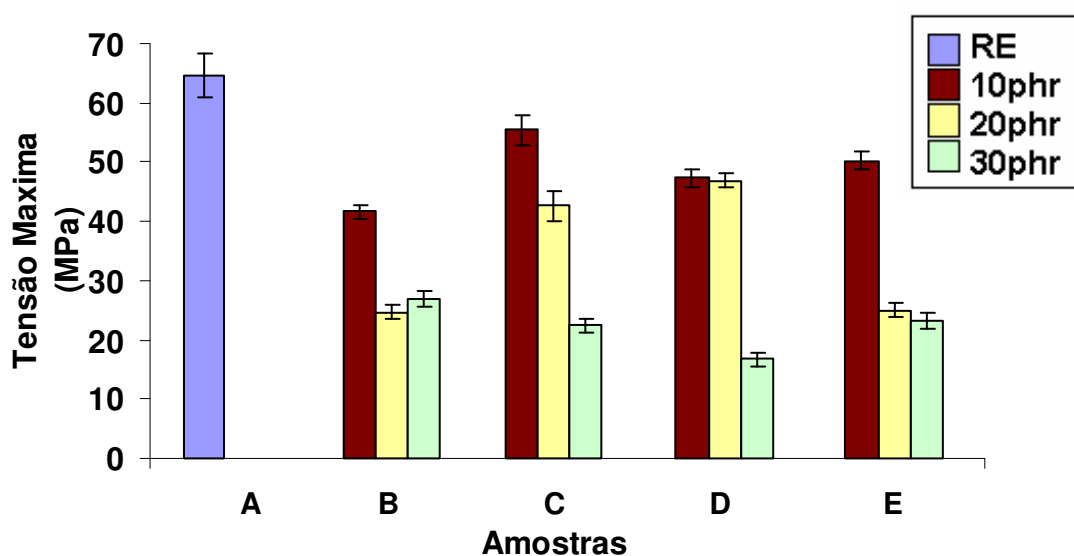


Figura 43 – Tensão máxima das amostras obtidas por ensaio de tração: A) Resina epoxídica não modificada; modificada com poliéster: B) RPES; C) RPESO; modificada com poliéter: D) RPE e E) RPEO.

Observa-se na Tabela 6 e Figura 44 que os resultados de módulo de elasticidade variaram para os diferentes sistemas modificados, sendo que os maiores valores, em média, foram obtidos com concentrações de 10phr, diminuindo com o aumento da concentração de modificadores. Em concentrações de 10phr de PE (mistura física com RE) houve uma queda no módulo de elasticidade (2052 MPa) em relação à resina pura (2231 MPa). A modificação da resina epoxídica com a mistura física de 10 phr de poliéster (RPES/10) apresentou maiores valores de módulo (2399 MPa) quando comparados com a RE pura e o RPE/10.

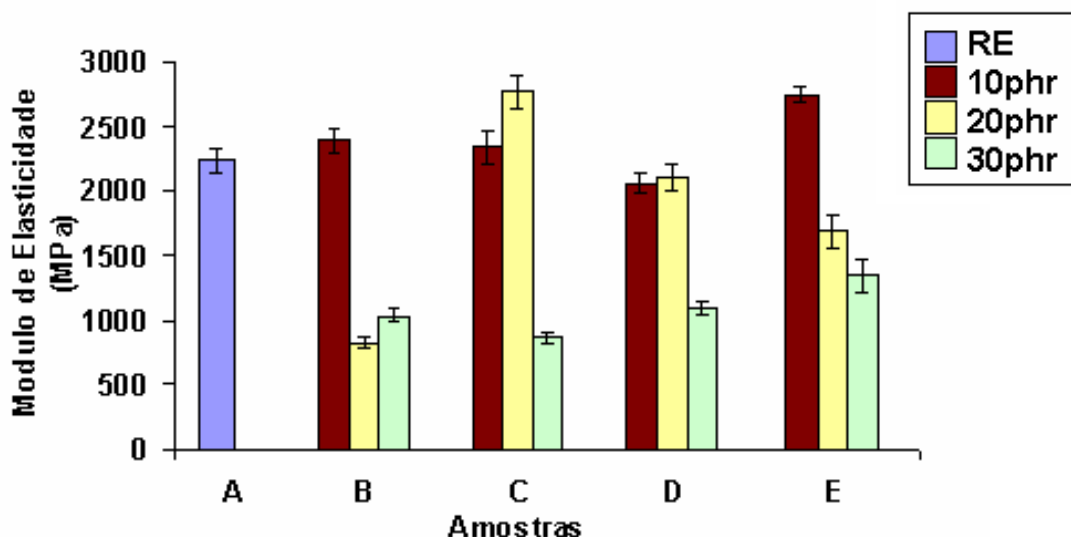


Figura 44 – Módulo de elasticidade das amostras: A) resina epoxídica não modificada; resina epoxídica modificada com poliéster: B) RPES; C) RPESO; resina epoxídica modificada com poliéter: D) RPE e E) RPEO.

As amostras de resina epoxídica modificada por meio da síntese de copolímeros em bloco com 10phr de RPEO e RPESO, atingiram maiores valores de módulo quando comparadas com amostras de resina epoxídica modificadas fisicamente. O maior valor de módulo na modificação com poliéster funcionalizado foi obtido em concentração de 20phr de agente modificador, sendo que na série modificada com poliéter, o maior valor de módulo foi para concentração de 10phr. Este fato pode ser atribuído ao tamanho das partículas dispersas formadas durante a polimerização, sendo diferente nos dois casos de modificação. A utilização de funcionalização de poliéster na tenacificação do sistema epoxídico pode ter atingido um tamanho de partícula capaz de dispersar a energia com maior eficiência durante o ensaio em concentrações de 20phr de poliéster, já com agente modificador poliéter, esse fenômeno ocorreu em concentração menor, de 10phr.

Uma típica curva de tensão x deformação para sistemas modificados com 10 phr de polioli é apresentada na Figura 45. Os valores de módulo de elasticidade foram obtidos na região de deformação elástica do material (0,4% de deformação),

correspondendo ao início das curvas. Nesse período, observa-se que para um mesmo valor de deformação, amostras de RPESO/10 apresentaram uma tensão maior do que os valores obtidos da resina pura ou mistura física (RPES/10). Em níveis maiores de tensão, observa-se que este comportamento é diferente, sendo que em um mesmo valor de deformação, a tensão na RE > RPESO/10 > RPES/10. Desta maneira, os materiais apresentam diferentes comportamentos que dependem dos níveis de tensão aplicada. Este comportamento pode estar relacionado com a interface formada entre as partículas dispersas do agente modificador e a matriz termorrígida. A eficiência desta interface é responsável pela dissipação de energia da matriz para a carga reforçadora. Maiores níveis de adesão promovem uma interface mais eficiente. Na região elástica da curva, a presença de agente PES modificado quimicamente no sistema termorrígido, atingiu maior tensão, indicando a presença de uma melhor interface matriz-borracha quando comparada com a mistura física de PES. A formação de frentes de cisalhamento e conseqüentes cavitações nas partículas borrachosas são tipos de deformações sofridas por partículas dispersas e quando a tensão é muito elevada, essas partículas se rompem (vide Figura 4 - página 10). A eficiência desse tipo de deformação não é tão nítida nos resultados obtidos em níveis maiores de tensão tracional, sendo que a resina epoxídica com mesma deformação dos demais sistemas apresenta maior valor de tensão máxima.

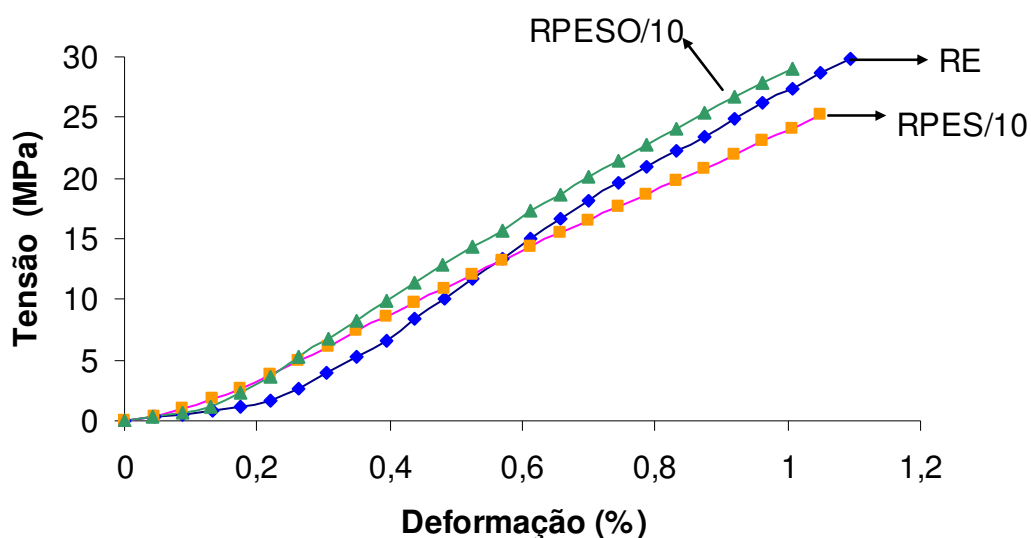


Figura 45 – Curva de Tensão versus deformação de RE, RPESO/10 e RPES/10.

Os valores de deformação máxima das amostras foram bem próximos, podendo ser devido ao fato de não ter sido utilizado extensômetro para os ensaios. Desta forma os valores de deformação foram obtidos por uma diferença entre o deslocamento inicial e final do travessão, que para baixos deslocamentos não possui uma grande precisão.

5.5.2 - Resistência ao impacto

A resina epoxídica por ser um material muito quebradiço apresentou algumas dificuldades na a realização do entalhe nos corpos de prova para os ensaios de impacto. A primeira tentativa para abertura do entalhe foi feita em entalhadeira manual modelo Notchvis da Ceast. Durante o procedimento, as amostras quebravam-se ao meio, sendo este método de abertura de entalhe descartado. Uma outra tentativa foi à utilização de pré-moldes já entalhados na confecção de moldes de silicone para obtenção dos corpos de prova. Os entalhes foram analisados em lupa e foi possível observar um grande número de imperfeições devido aos defeitos apresentados nos moldes e desta maneira cada material apresentava um entalhe diferente e isso certamente iria alterar os resultados obtidos. Optou-se então para utilização de um arco de serra na abertura dos entalhes. Os materiais entalhados não apresentavam um entalhe agudo, não sendo possível a obtenção de uma situação crítica de pré-trinca.

Devido à natureza altamente quebradiça da resina epoxídica, mesmo modificada com poliéter ou poliéster, a utilização de entalhe nos corpos de prova de impacto aumenta a fragilidade do material, sendo muito difícil distinguir (com os martelos instrumentados disponíveis) o efeito do agente modificador. Optou-se, então, para essa série de ensaios, utilizar corpos de prova não entalhados. Kar e colaboradores também utilizaram corpos de prova não entalhados para ensaios de resina epoxídica modificada com poliácridatos (KAR, S.; BANTHIA, A. K., 2003). Para os ensaios de impacto instrumentado izod foram necessários testes prévios para a determinação da energia do pêndulo que apresentasse de forma mais clara os resultados das amostras. Inicialmente para as amostras de matriz (resina epoxídica não modificada e modificada) os corpos de prova não foram entalhados e os ensaios foram feitos com energia de 2J e a energia de impacto obtida para os materiais

testados foi muito pequena, de forma que não era possível observar a variação de comportamento mecânico entre as diferentes amostras. As curvas de tempo x força obtidas através deste ensaio apresentaram muitas cargas inerciais antes do pico máximo de força (Figura 46), levando assim a conclusões inadequadas. Por esse motivo, foi necessário diminuir a energia do pêndulo para aumentar a sensibilidade do ensaio, e com isso facilitar as observações dos comportamentos ao carregamento de impacto. A partir da variação da altura do pêndulo de 73 e 51° obtiveram-se energias do martelo de 1,5 e 1J, respectivamente. Os ensaios feitos com energia do pêndulo de 1,5J apresentaram menor quantidade de oscilações referentes às cargas inerciais. A energia de 1J para os ensaios foi descartada, pois alguns materiais não se romperam, sendo esta energia muito pequena.

A Figura 46 mostra a curva característica para ensaios realizados com energia do pêndulo de 2J, observa-se que existem muitas oscilações relacionadas com cargas inerciais antes do pico máximo de força.

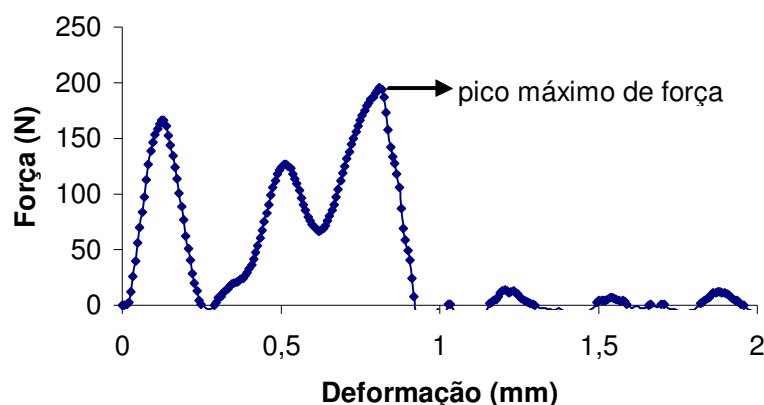


Figura 46 – curva de deformação x força de resina epoxídica obtida no ensaio de impacto com energia do pêndulo de 2J.

Através do ensaio de impacto instrumentado é possível obter diversos resultados relacionados ao comportamento do material, como energia total (E_T), energia no pico máximo de força (E), deformação total (D_T), deformação no pico máximo de força (D_p), velocidade total (V_T) e pico máximo de força (F_p). É muito importante para a caracterização de ductibilidade dos materiais, saber a porcentagem de energia gasta para iniciar (E_i) e propagar (E_p) a trinca.

Para os estudos de resistência ao impacto, foram escolhidas a princípio as amostras contendo 10phr do agente modificador, visto que, de uma maneira geral,

essa proporção apresentou os melhores resultados de resistência mecânica. A Tabela 7 apresenta esses resultados para todos os materiais ensaiados. Todos os materiais apresentaram característica quebradiça, sendo que a maior parte da energia absorvida pelas amostras foi relacionada com a iniciação da trinca. Observa-se que a presença de poliéter ou poliéster como mistura física ocasionou um significativo aumento na energia de iniciação da trinca e um aumento na deformação total. A utilização de poliéter ou poliéster funcionalizado com grupos NCO ocasionou um aumento adicional na energia de iniciação da trinca, quando comparadas às suas misturas físicas. Entretanto, para os sistemas contendo agentes modificadores funcionalizados, a natureza desse agente (poliéter ou poliéster) não influenciou nos valores de resistência ao impacto.

Para observar a influência de menor concentração de agente modificador no desempenho mecânico de impacto, amostras de resina epoxídica foram modificadas com 5 phr de poliéster funcionalizado (RPESO). Como pode ser observada na Tabela 7, a utilização de 5 phr de poliéster funcionalizado resultou em aumento adicional da resistência ao impacto do material, quando comparado com a resina modificada com 10 phr do mesmo material.

Os materiais ensaiados apresentaram característica quebradiça, pode-se observar na Tabela 7 que os valores de energia absorvida estão relacionados com a iniciação da trinca e posteriormente a ruptura da amostra, sendo que praticamente não ocorre a propagação da trinca, situação característica de materiais quebradiços. Os valores de energia total (E_t) variam para os diferentes sistemas ensaiados. A modificação do sistema termorrígido tanto com poliéter como com poliéster, causou um aumento da energia de impacto absorvida pelo material quando comparado com a resina epoxídica não modificada. A utilização de poliéter e poliéster funcionalizado com grupos isocianatos para a modificação da resina epoxídica apresentou maiores valores de energia absorvida durante o ensaio, sendo que em concentração menor de modificador poliéster (5phr), a absorção de energia foi maior (0,54J) quando comparada com os demais sistemas.

Tabela 7 – Resultados obtidos através do ensaio de impacto

	ET [J]	E [J]	EI [%]	Ep [%]	DT [mm]	DP [mm]	VT [m/s]	Fp [N]
RE	0,20	0,19	95,00	5,00	1,41	1,33	2,78	294,98
RPES/10	0,30	0,29	96,67	3,33	1,98	1,92	1,90	285,77
RPE/10	0,35	0,34	97,14	2,86	2,69	2,65	1,86	250,12
RPESO/5	0,54	0,54	100,00	0,00	3,24	2,69	1,70	359,95
RPESO/10	0,40	0,39	97,50	2,50	2,66	2,59	1,82	293,25
RPEO/10	0,40	0,39	97,50	2,50	3,24	3,17	1,81	275,42

Resina epoxídica não modificada: **RE**; Modificada com mistura física de: poliéter: **RPE** e poliéster: **RPES**; modificada através da funcionalização com grupos NCO de: poliéter (**RPEO**) e poliéster (**RPESO**).

A Figura 47 ilustra a dependência da força versus energia para as amostras de resina epoxídica modificadas e não modificada. Embora tenhamos alcançado melhor resistência ao impacto com a modificação do poliéter e poliéster, as diferenças foram muito significativas, provavelmente devido à característica elástica do agente modificador. O melhor resultado encontrado foi com 5 phr, provavelmente porque acima desse valor, o tamanho de partículas não favorece uma boa tenacificação.

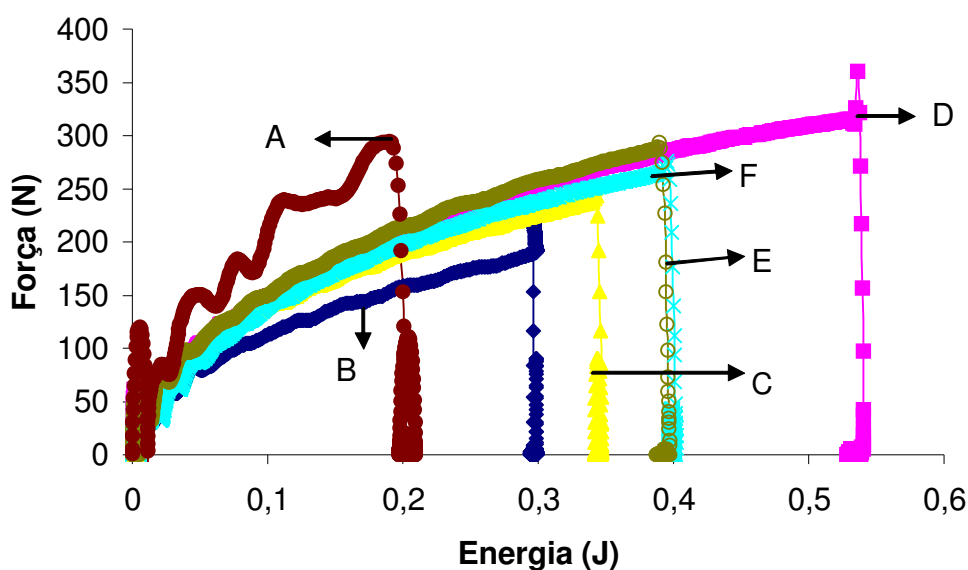


Figura 47 – Curva de força x energia das amostras: A) RE; B) RPES/10; C) RPE/10; D) RPESO/5; E) RPESO/10 e F) RPEO/10.

Pode-se observar na Figura 48 a curva de força versus deformação das amostras ensaiadas. Os sistemas de mistura física apresentaram menores valores de deformação quando comparados com suas respectivas sínteses. As amostras de resina epoxídica modificada com poliéster através de mistura física apresentaram menor deformação (1,92mm), já os maiores valores de deformação foram alcançadas com a modificação química de poliéster/10phr (3,17mm) e poliéster/5phr(3,24mm).

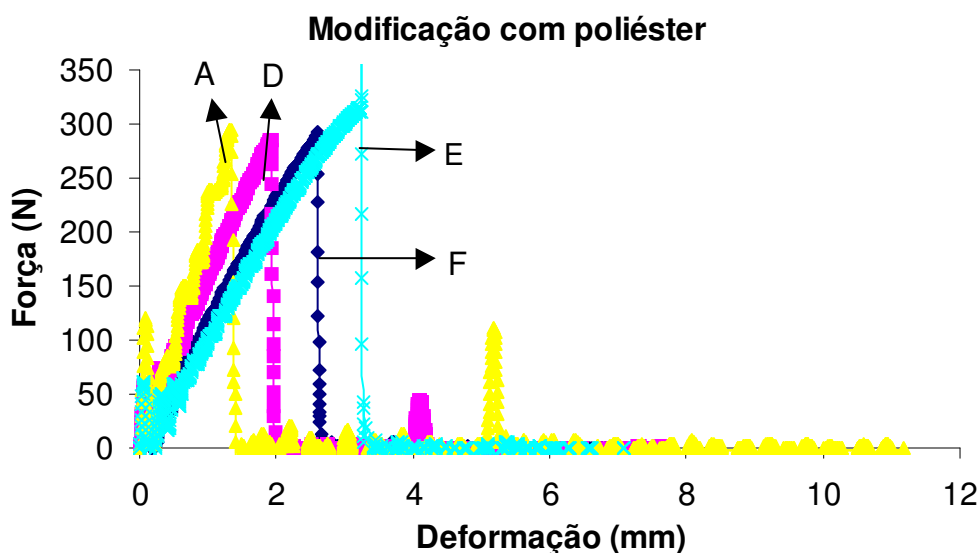
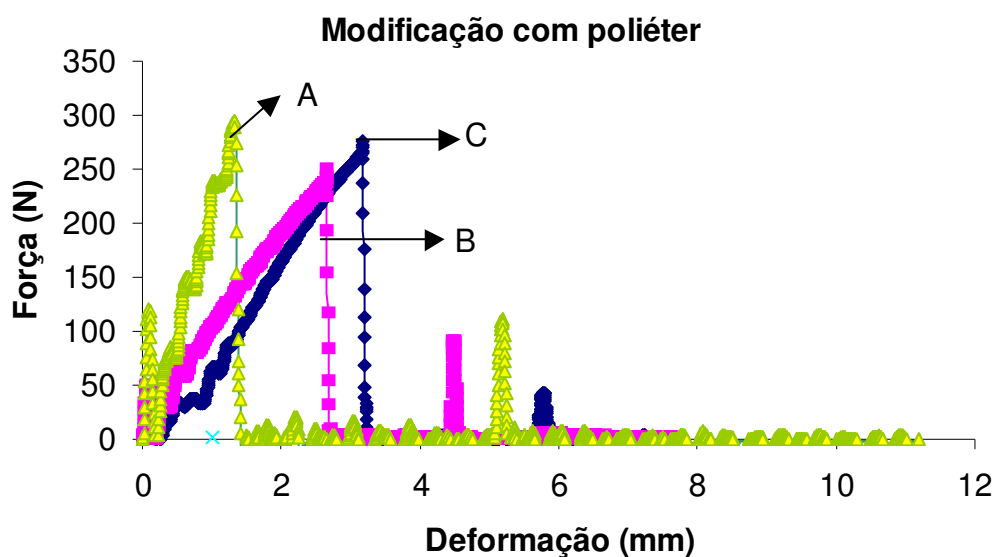


Figura 48 – Curva de força versus deformação das amostras: A) RE; B) RPE/10; C) RPEO/10; D) RPES/10; E) RPESO/5 e F) RPESO/10.

A resistência ao impacto das amostras é obtida através da energia absorvida pelo material em relação a sua espessura ou largura ou através da área. É uma medida de desempenho mecânico do material sobre carregamento brusco de impacto. Os resultados de resistência ao impacto são mostrados na Figura 49 e pode-se observar que as amostras do sistema de mistura física apresentaram menor resistência em relação as suas respectivas sínteses. As amostras de resina epoxídica modificada através da mistura física de poliéster (10phr) apresentaram menor resistência ao carregamento de impacto quando comparadas com as demais amostras ensaiadas. O pequeno decréscimo da resistência quando se utilizou o poliéster como modificador em comparação com o sistema não modificado pode ser atribuído a pouca compatibilidade da resina com o poliéster, formando assim uma fraca interface e possibilitando menor eficiência de transferência de tensão em relação ao sistema epoxídico puro.

As modificações utilizando agente de acoplamento (TDI) mostraram maior desempenho mecânico do que as amostras modificadas por mistura física. A diminuição na concentração de 10 phr de modificador poliéster (RPESO) para 5phr levou para o aumento da resistência ao impacto, sendo este valor superior aos demais.

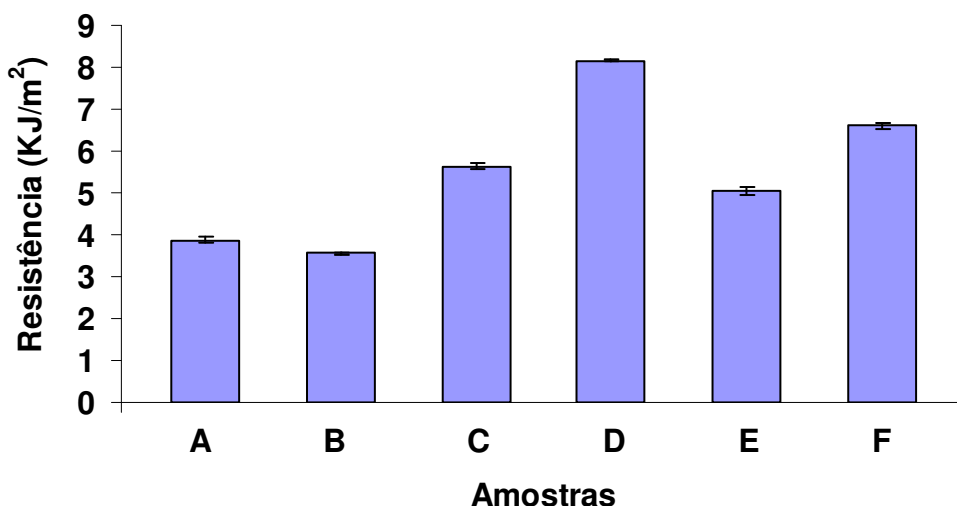


Figura 49 – Resistência de impacto das amostras de resina epoxídica não modificada: A) RE; modificada com poliéster: B) RPES/10; C) RPESO/10; D) RPESO/5 e modificada com poliéster: E) RPE/10; F) RPEO/10.

A resistência ao impacto é influenciada por diversos fatores, como cristalinidade do material, grau de reticulação, forças das ligações químicas, defeitos

apresentados nos materiais ensaiados. No caso de existência de partículas borrachosas são importantes observações relacionadas com a eficiência da interface entre as partículas e a matriz, o tamanho e a dispersão das partículas borrachosas também governam a resistência desses materiais em ensaios de impacto. Materiais reforçados com partículas de borracha de tamanho menor apresentam melhor desempenho mecânico quando comparados com materiais que apresentam partículas muito grandes. A diminuição da concentração de poliéster/NCO no sistema epoxídico provoca uma diminuição das partículas borrachosas e com isso, aumenta a resistência ao impacto desses materiais. As menores partículas apresentam uma área superficial maior, com isso, é muito maior a probabilidade de moléculas de polioliol encontrarem-se na região interfacial do que na região central das partículas, como pode ocorrer no caso de partículas maiores (Figura 50). Dessa maneira, partículas menores suportam maiores níveis de força antes de romperem-se.

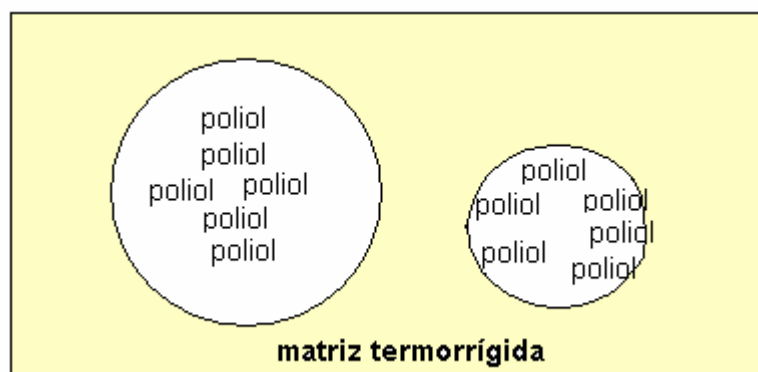


Figura 50 – Esquema ilustrativo de partículas grandes e pequenas de polioliol dispersas na matriz termorrígida.

5.5.3 - Análise morfológica

Os diferentes comportamentos mecânicos da resina epoxídica modificada com poliéter ou poliéster podem ser atribuídos a diferenças morfológicas. A adição de poliéster através de mistura física ou funcionalização com TDI na resina epoxídica resultou em material altamente transparente. Já a mistura física de resina epoxídica e poliéter resultou em um material opaco e quando o agente modificador poliéter foi funcionalizado com grupos isocianatos, o material apresentou transparência. A Figura 51 apresenta a micrografia do sistema epoxídico modificado

com poliéter. Observa-se que misturas físicas de PE com resina epoxídica apresentaram partículas borrachosas dispersas, o aumento da concentração de 10 para 20phr de PE levou para um aumento no tamanho das partículas dispersas. A utilização de TDI para funcionalização do poliéter possibilitou um aumento da compatibilidade entre as fases, obtendo desta maneira uma interface mais eficiente, levando assim a obtenção de melhor desempenho mecânico de tração e impacto desses materiais. Esses resultados são coerentes com a literatura, que relatam a imiscibilidade de PEO, quando o sistema é curado com aminas alifáticas [QIPENG, G., 1989, 1991].

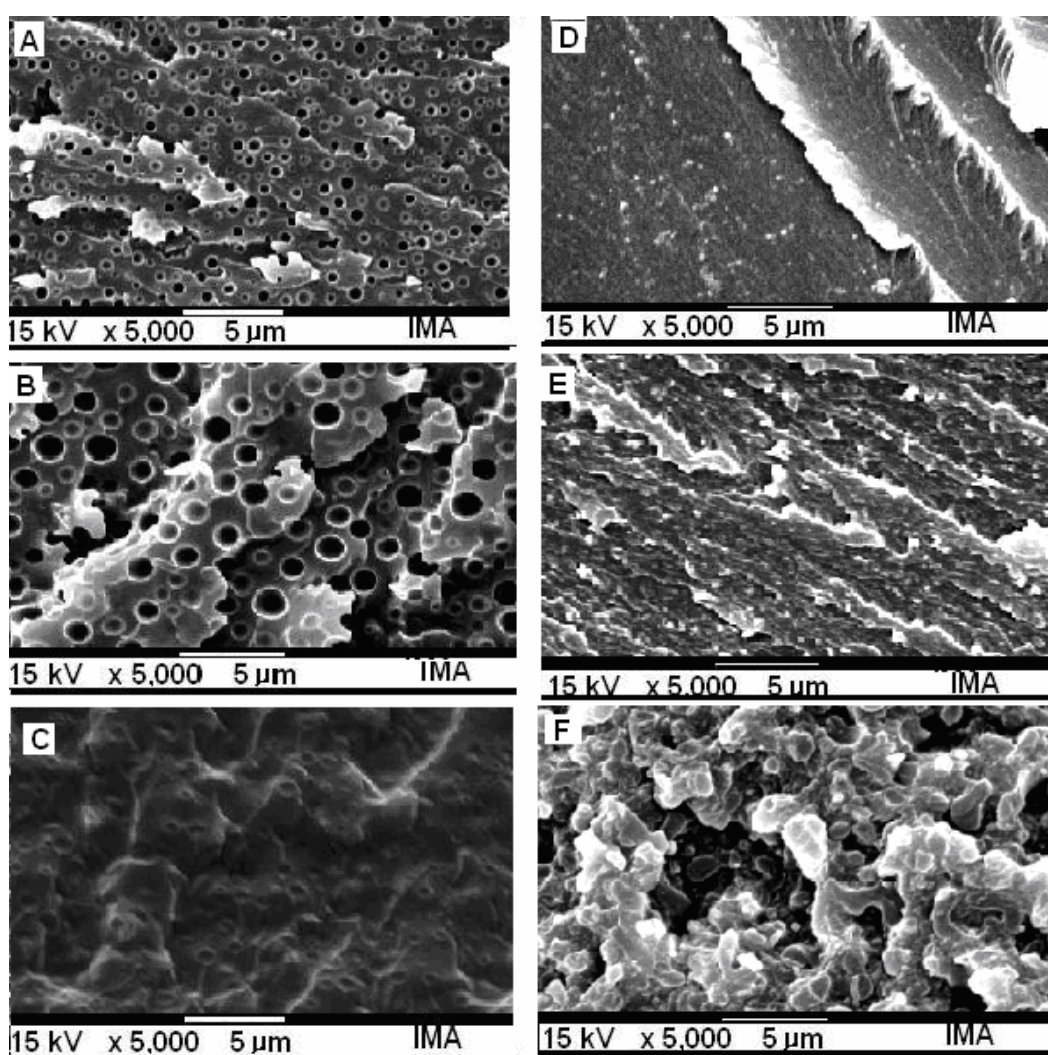


Figura 51 – micrografias de fratura feitas em MEV de amostras ensaiadas em tração:
A) RPE/10; B) RPE/20; C) RPE/30; D) RPEO/10; E) RPEO/20 e F) RPEO/30.

As micrografias das amostras de resina epoxídica modificada com poliéster podem ser observadas na Figura 52. Todas apresentaram característica homogênea, indicando maior compatibilidade entre os componentes (fase dispersa e a contínua) quando comparadas com o sistema de modificação com poliéter.

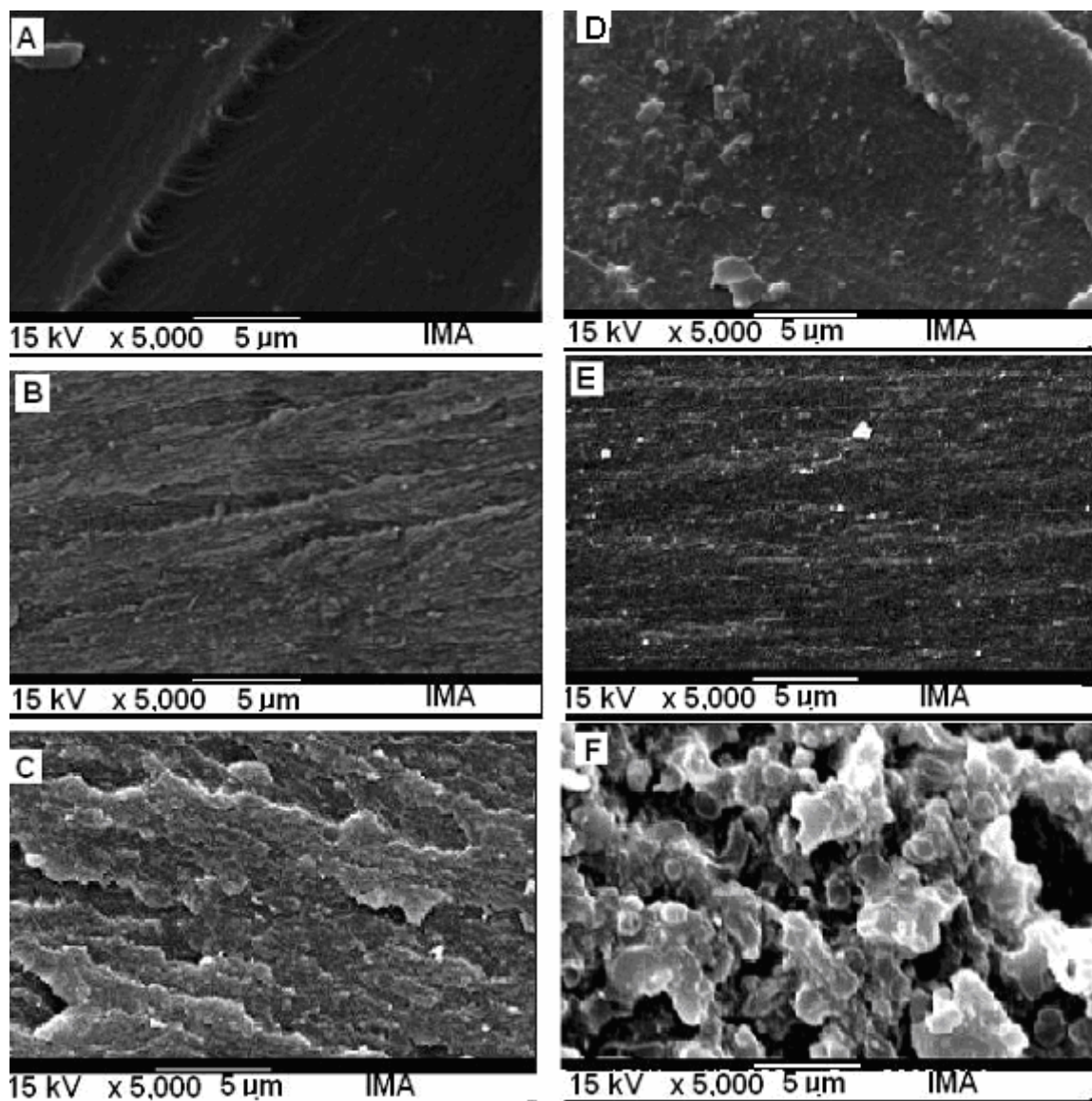


Figura 52 – micrografias de fratura feitas em MEV de amostras ensaiadas em tração:

A) RPES/10; B) RPES/20; C) RPES/30; D) RPESO/10; E) RPESO/20 e F) RPESO/30.

5.6- Preparação dos compósitos

5.6.1 - Análise quantitativa de fibra de carbono nos compósitos

A análise termogravimétrica foi utilizada para determinar a quantidade de fibra de carbono nas amostras de compósitos. Para cada material compósito utilizou-se 5 amostras que foram retiradas aleatoriamente das placas de compósitos. A técnica baseia-se na degradação térmica das amostras previamente pesadas, em atmosfera de nitrogênio. O resíduo de massa, após a queima acima de 700 °C, é relacionado à quantidade de fibra nos compósitos. Para a determinação da fração em peso de fibra, foram analisadas cinco amostras de cada compósito. A Figura 53 ilustra as curvas de decomposição dos cinco compósitos preparados nessa Dissertação. Observa-se, em todos os casos, uma semelhança nas curvas de decomposição, indicando que a matriz epoxídica modificada ou não é degradada na temperatura em torno de 450 °C. Com exceção do compósito preparado com a matriz epoxídica modificada com poliéter funcionalizado (CRPEO), os demais compósitos apresentaram uma quantidade de fibra dentro da faixa de 50-55%. No caso do compósito preparado com matriz epoxídica modificada com poliéter funcionalizado, a quantidade de fibra ficou em torno de 40%. É importante lembrar que todos os compósitos foram preparados seguindo a mesma metodologia, sendo utilizadas cinco camadas de fibra intercaladas com a matriz epoxídica. O resultado discrepante observado para a amostra de compósito com CRPEO pode ser atribuído à maior viscosidade dessa resina modificada, dificultando o espalhamento da resina sobre as camadas da fibra. Dessa forma, as camadas de resina ficaram um pouco mais espessas, resultando em menor fração de fibra.

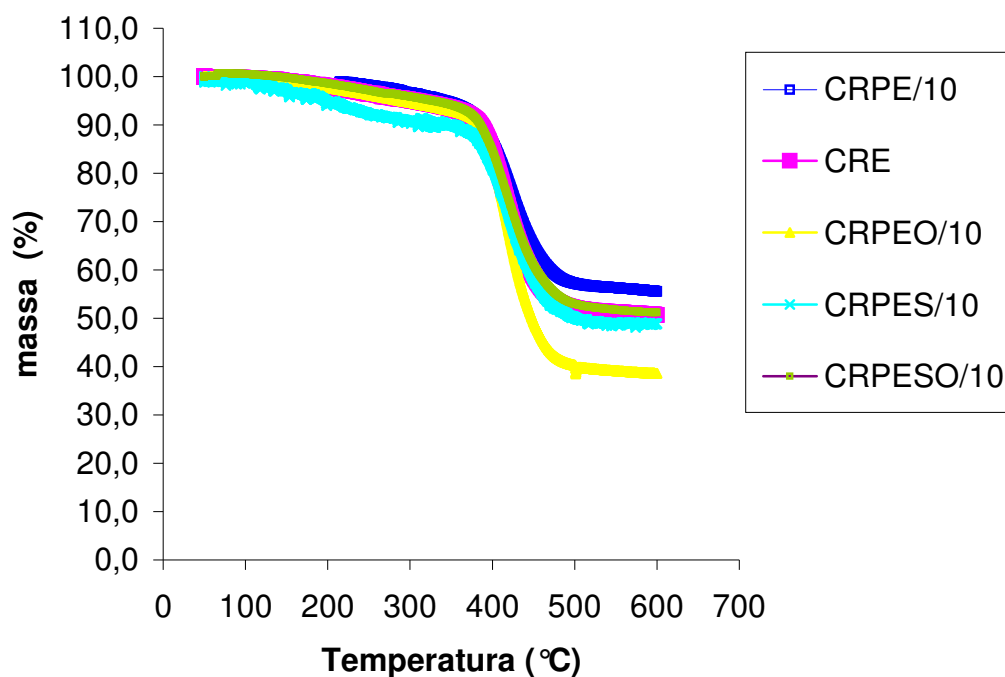


Figura 53 – Curva de TGA dos compósitos de CRE; CRPE/10; CRPEO/10; CRPES/10 e CRPESO/10.

5.6.2 - Avaliação da resistência ao impacto

Os corpos de prova para ensaio de impacto foram entalhados com disco diamantado, discutido anteriormente. A energia do pêndulo utilizada em todos os ensaios foi de 1,5J. A Figura 54 compara as curvas de deformação versus força para os compósitos com matriz epoxídica pura e modificada com poliéster (CRE; CRPES/10 e CRPESO/10). A deformação na ruptura das amostras de CRE; CRPES/10 e CRPESO/10 foi de 1,42; 1,97 e 2,64 mm, respectivamente. A modificação da resina epoxídica possibilitou uma maior deformação das amostras durante o carregamento de impacto, sendo maior quando foi utilizada a matriz epoxídica modificada com poliéster funcionalizado com grupos isocianatos.

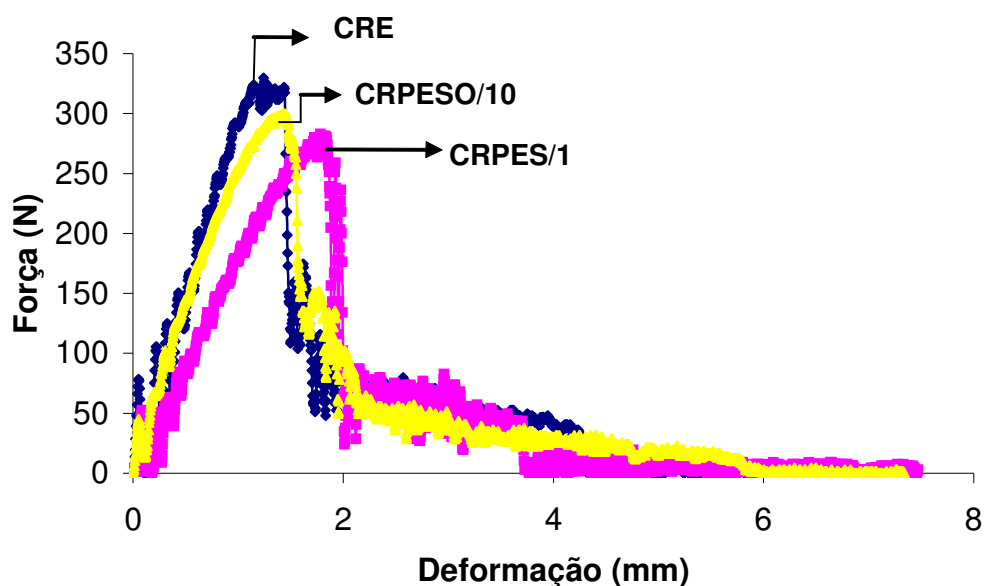


Figura 54 – Curvas de deformação versus força para amostras de CRE, CRPES/10 e CRPESO/10.

A Figura 55 compara as curvas de deformação versus força para o outro conjunto de modificações, utilizando poliéster. A deformação na ruptura foi maior para a utilização de poliéster funcionalizado com NCO (CRPEO/10), atingindo 3,21mm e o sistema epoxídico modificado através de mistura física (CRPE/10) atingiu 2,68 mm.

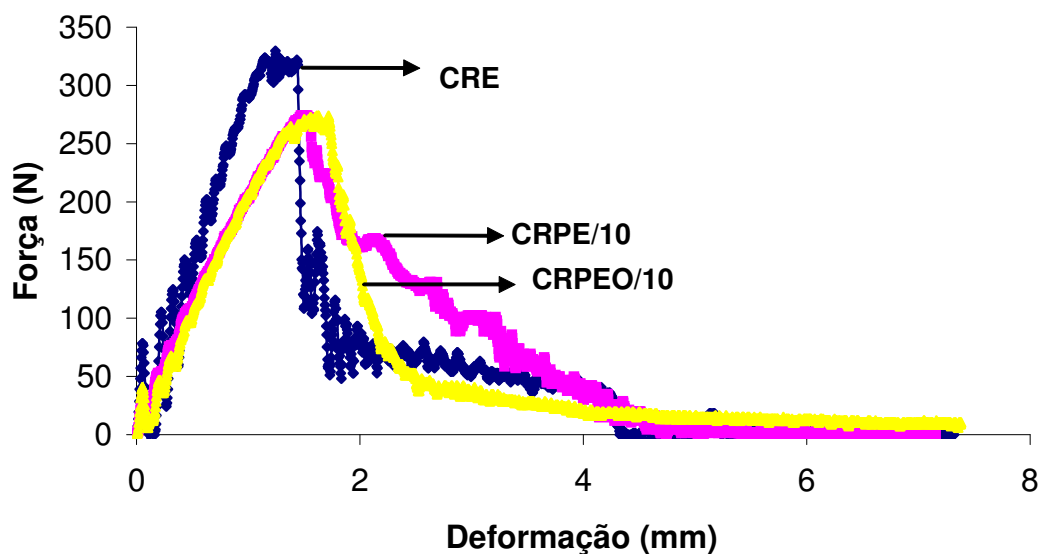


Figura 55 – Curvas de deformação versus força para amostras de CRE, CRPE/10 e CRPEO/10.

É importante observar que os compósitos contendo resina modificada com poliéter apresentaram uma deformação maior. Provavelmente esse agente modificador possibilita maior adesão à fibra de carbono, aumentando a resistência ao impacto do material.

A Figura 56 refere-se às resistências de impacto das amostras de compósito. Observa-se que as modificações da resina epoxídica tanto com poliéter como poliéster através de mistura física ou copolimerização atingiram uma resistência de impacto maior do que a resina epoxídica não modificada ($16,44 \text{ kJ/m}^2$), mostrando assim, a eficiência da utilização destes modificadores de impacto. No caso da modificação com poliéster, a mistura física apresentou resultados ligeiramente superiores ($21,86 \text{ kJ/m}^2$). Para os compósitos contendo matriz epoxídica modificada com poliéter, a presença do poliéter funcionalizado resultou em maior resistência ao impacto ($21,18 \text{ kJ/m}^2$) em relação à mistura física de PE ($17,76 \text{ kJ/m}^2$). É importante enfatizar que esse compósito apresentou uma quantidade de fibra inferior aos demais, devido à alta viscosidade da resina modificada. Isso indica que para o desenvolvimento de compósitos com alta resistência ao impacto, o agente modificador mais eficiente seja o poliéter.

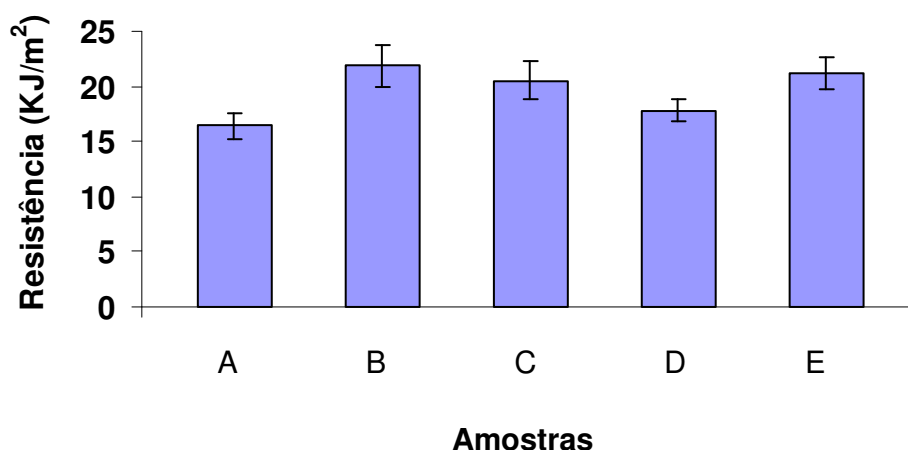


Figura 56 – Resistência de impacto das amostras de compósito: A) CRE; B) CRPES/10; C) CRPESO/10; D) CRPE/10 e E) CRPEO/10.

5.6.3 - Ensaio de flexão em três pontos

Os resultados de tensão e deformação máxima e resistência dos compósitos em carregamento de flexão podem ser observados na Figura 56. A resina epoxídica apresentou maior tensão máxima (1137,45MPa). O sistema epoxídico modificado com poliéter funcionalizado com grupos isocianatos (CRPEO/10), obteve uma tensão maior (1103,16MPa) quando comparada com a amostra de compósito preparada com matriz modificada através da mistura física de poliéter – CRPE/10 (871,38MPa). O mesmo fato pode ser observado para o sistema que utilizou o poliéster como agente modificador, sendo que para a funcionalização com NCO (CRPESO/10) a tensão máxima foi de 974 MPa e para a mistura física de PES com RE, 830MPa.

A adição de poliéter através de mistura física (CRPE/10) ou copolimerização (CRPEO/10) na matriz dos compósitos possibilitou um pequeno aumento na deformação máxima quando comparadas com amostras não modificadas de resina epoxídica (RE), que apresentou deformação de 0,46 para 0,49 % nas modificações com poliéter. A utilização de poliéster como agente modificador causou uma diminuição na deformação máxima em comparação com os demais sistemas utilizados, ficando na faixa de 0,29 –0,30%.

Os módulos de rigidez dos compósitos são mostrados na Figura 57. O maior valor de módulo foi para os compósitos confeccionados com matriz de resina não modificada (280GPa), sendo que os módulos das matrizes modificadas com grupos isocianatos (CRPEO/10 e CRPESO/10) foram bem próximos, 259,77 e 261,30GPa, respectivamente. O módulo de elasticidade da amostra CRPES/10 foi o menor, 220GPa.

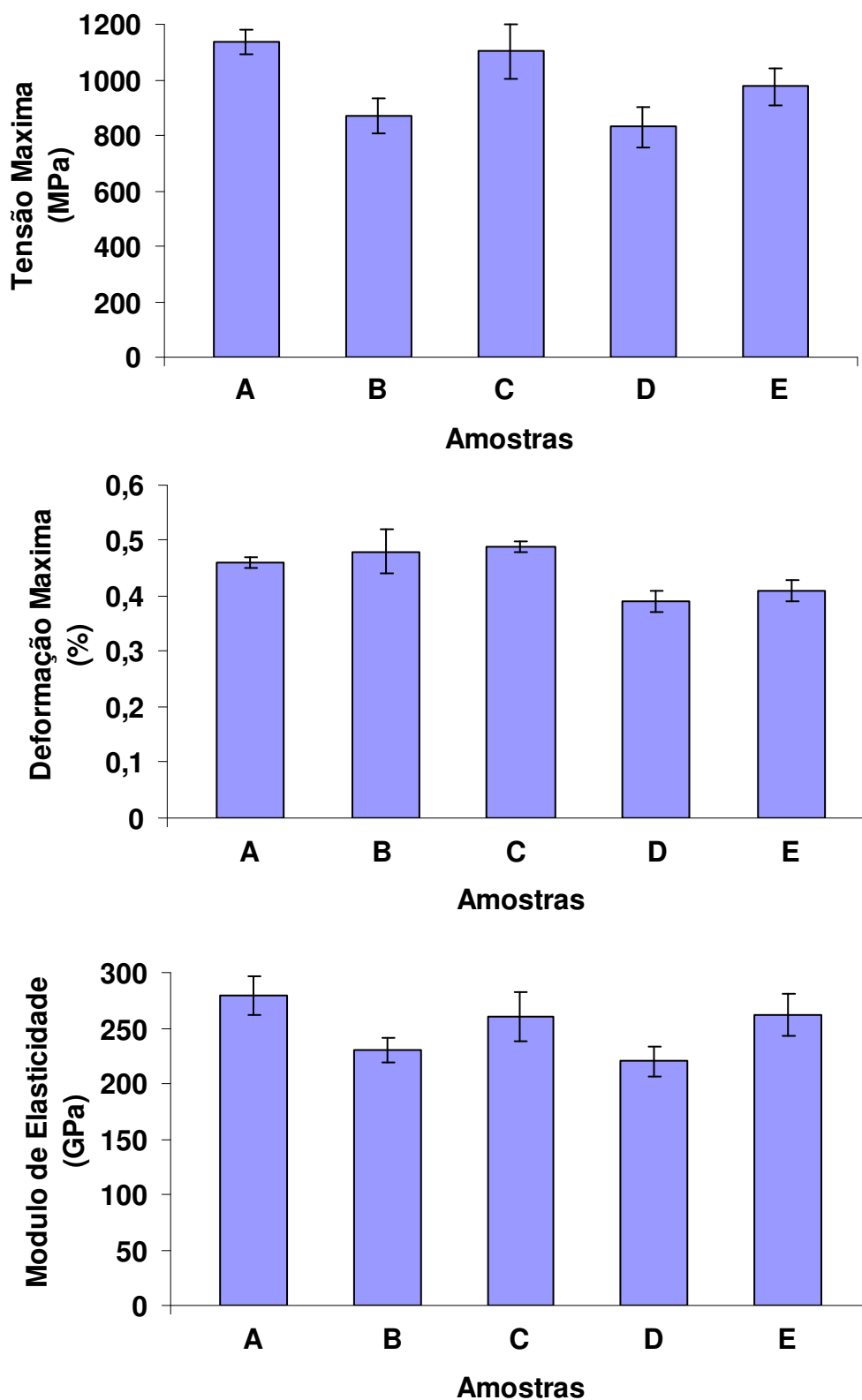


Figura 57 – Resultados de tensão máxima, deformação máxima e módulo de elasticidade (ensaio de flexão): A) CRE; B) CRPE/10; C) CRPEO/10 e D) CRPES/10 e E) CRPESO/10.

Observou-se que os resultados do ensaio de flexão para os compósitos não foram melhores para as matrizes modificadas, sendo que as matrizes de resina epoxídica não modificadas apresentaram maior valor de módulo de elasticidade. Durante a confecção dos compósitos, observou-se que mesmo utilizando os diluentes para diminuir a viscosidade das matrizes, houve diferenças nas viscosidades dos sistemas de matrizes para os compósitos (ver item 5.3), sendo que durante a laminação as matrizes modificadas apresentaram maior quantidade de bolhas na superfície do tecido de fibras. Por esse motivo, deduz-se que os compósitos confeccionados com matrizes modificadas apresentaram maiores números de defeitos, os vazios gerados pelas bolhas e então, para o ensaio de flexão isso foi crítico para a diminuição da resistência sobre este tipo de carregamento.

6 – CONCLUSÕES

- Através dos resultados de FTIR foi possível concluir a eficiência da funcionalização dos polióis com grupos isocianato para a formação de copolímero em bloco;
- Através dos resultados de reologia foi possível concluir que a introdução de agente modificador poliéster no sistema termorrígido de resina epoxídica influenciou no tempo gel das amostras. A presença de 10phr de PES não funcionalizado retardou o tempo de geleificação. Já para as amostras com 10phr de PES funcionalizado com grupos isocianatos acarretou em uma diminuição do tempo gel do sistema;
- A utilização de isocianato como agente de acoplamento entre o poliéter e a resina epoxídica melhorou a compatibilidade entre as fases, possibilitando maior resistência de impacto e tração;
- As amostras de resina epoxídica modificadas com 10phr de poliéter funcionalizado com grupos isocianatos (RPEO) apresentaram maior valor de módulo de elasticidade em carregamento de tração. Já no caso da modificação com poliéster o maior valor foi obtido com 20 phr de modificador;
- O desempenho mecânico sob carregamento de impacto das amostras de matrizes modificadas com poliéter e poliéster foi melhor quando se utilizou a funcionalização destes com NCO. A modificação do sistema epoxídico com poliéter funcionalizado foi mais eficiente, apresentando maior resistência de impacto quando comparado com o poliéster;
- A concentração de agente modificador afeta os resultados de resistência ao impacto, sendo que em menor concentração (5phr) de poliéster modificado quimicamente (PE-NCO) obteve-se um aumento considerável na resistência quando comparado com as demais amostras analisadas. Esses resultados podem estar relacionados com o tamanho de partículas obtidas durante a polimerização, em menor concentração obtêm-se partículas menores e assim é

possível uma interface mais eficiente para transferir a tensão durante o carregamento mecânico.

- As modificações da matriz epoxídica com polióis para a fabricação dos compósitos com fibra de carbono, possibilitaram aumento na resistência de impacto quando comparadas com compósitos com matriz epoxídica não modificada.

7 – SUGESTÕES

- Modificar o sistema epoxídico com poliéter (RPE e RPEO) e poliéster (RPES e RPESO) em concentrações variando de 3,0 a 8,0 phr;
- Realização de ensaios de impacto com queda de peso para os materiais compósitos, com o objetivo de determinação da delaminação das amostras;
- Utilização de ensaio de dobramento em três pontos com amostras entalhadas, de forma a possibilitar o cálculo do parâmetro de fratura do material (KIC, GIC);
- Analisar as amostras de matrizes através de microscopia de força atômica (AFM) para determinar o tamanho das partículas dispersas, haja vista que algumas amostras não apresentaram separação de fases na análise de MEV;
- Realizar envelhecimento dos compósitos em água e óleo com variação de temperatura, com o objetivo de avaliar o comportamento mecânico desses materiais nessas condições;
- Otimizar o processo de confecção dos compósitos de resina epoxídica modificada com polióis e fibra de carbono utilizando o método de “vacuum bag” e comparar os resultados de desempenho mecânico com os obtidos através da laminação manual realizada nesta Dissertação;

8 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

AFAGHI-KHATIBI, A.; YE, L; MAI, Y.W. Effective crack growth and residual strength of composite laminates with a sharp notch. **Journal of Composite Material** v.30, p. 333-357, 1996.

APICELLA, A.; NICOLAIS, L.; LANNONE, M.; PASSENINI, P. Thermokinetics and chemorheology of the cure reactions of the tetraglycidyl diamino diphenyl methane-diamino diphenyl sulfone epoxy systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, p. 2083-2096, 1984

ASTM D-256-03 – Standard test methods for Determining the izod pendulum impact resistance of plastics. American society for testing material, Pennsylvania, Estados Unidos, 2003.

ASTM D-638-99 – Standard test methods for tensile properties of plastics. Annual Book of ASTM, Philadelphia, Pa, 1999.

BARCIA, F. L. **Modificação de resina epoxídica com polibutadieno líquido hidroxilado**. 2003. Tese de doutorado, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1999.

BARCIA, F. L.; ABRAHÃO, M. A.; SOARES, B. G. Modification of epoxy resin by isocyanate-terminated polybutadiene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p. 838-849, 2002.

BARRA, G. “Compósitos Poliméricos EMC 5706”. UFSC, Santa Catarina, RS, s.d.

BASTIAN, L.F.; CAMINHA, H.M; MORAES, M. Apostila: Mecânica de fratura. UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, s.d.

BEBER, A. J. **Avaliação do desempenho de vigas de concreto armado reforçadas com lâminas de fibra de carbono**. 1999. Dissertação de Mestrado, CPGEC/UFRGS, Porto Alegre, RS, 1999.

BLACKKETTER, D.M.; UPADHYAYA, D.; KING, T.R. Micromechanics prediction of the transverse tensile strength of carbon fiber/epoxy composites: the influence of the matrix and interface. **Polymer Composite** v. 14, p. 437–446, 1993.

BORDIN, F. C. **Compatibilização interfacial reativa e não reativa na tenacificação de blendas poliméricas de poliestireno/borrachas estireno (etileno-butadieno) estireno**. 1997. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de materiais, UFSCar, São Carlos, SP, 1997.

BUCKNALL, C. B. **Toughened plastics**. Londres: Applied Science publishers LTD, 1977.

BUCKNALL, C. B. **Deformation Mechanisms in Rubber-toughened Polymers** in “Polymer Blends”, Paul, D.R. e Bucknall, C.B. (eds.). Nova Iorque: John Wiley & Sons, v. 2, 2000.

BUCKNALL, C. B., HEATHER, P.S.; LAZZERI, A. Rubber toughening of plastics: Part 12 Deformation mechanisms in toughened nylon 6,6. **Journal of Materials Science**, v. 16, p. 2255-2261, 1989.

CABRAL, L.C. **Blendas de Poli(metacrilato de metila) (PMMA) e Polietileno Linear de Baixa Densidade(PELBD)**. 2001, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 2001.

CAHN, R.W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. **Materials Science and Technology**. Cambridge: VCH, v. 13, 1993.

CALLISTER, W. D. **Materials science and Engineering : an introduction**. 6° ed. New York: John Wiley & Sons. 2003.

D'ALMEIDA, J. R. M. **Propriedades mecânicas de compósitos poliméricos decorrentes da variação física e processamento de matriz**. 1994. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1994.

DILSIZ, N. & WIGHTMAN, J. P. Surface analysis of unsized and sized carbon fibers. **Carbon**, v. 37, p. 1105-1114, 1999.

DOW CHEMICAL COMPANY. **Dow Liquid Epoxy Resins**, Technical Catalogue, 1999.

DRZAL, L.T.; HERRERA-FRANCO, P.J.; HO, H. Fiber–matrix interface tests. In: Kelly A, Zweben C, editors. **Comprehensive Composite Materials**, v. 5. Amsterdam: Elsevier, 2000.

EMMONS, P.H.; VAYSBURD, A.M.; THOMAS, J. Strengthening concrete structures, part I”; Concrete International, Detroit, ACI, v.20, n 3, p. 53-58. 1998.

FITZER, E. **Carbon fibres and their composites**. New York: Springer-Verlag, 1983.

FRIGIONE, M. E.; MASCIA, L.; ACIERNO, D. Oligomeric and polymeric modifiers for toughening of epoxy resins. **Europe Polymer Journal**, v. 31, p. 1021-1029, 1995.

FUKUI, T.; KIKUCHI, Y.; INOUE, T. Elastic-plastic analysis of the toughening mechanism in rubber-modified nylon: matrix yielding and cavitation. **Polymer**, vol. 32, p. 2367-2371, 1991.

GILLHAM, J.K.; BENCI, J.A. Isothermal transitions of a thermosetting system"; **Journal of Applied Polymer Science**, v. 18, p. 951-961, 1974.

GOMEZ, C.M.; BUCKNALL, C.B. Blends of poly(methyl methacrylate) with epoxy resin and an aliphatic amine hardener. **Polymer**, v. 34, p. 2111-2117, 1993.

GONIS, J.; SIMON, G.P, COOD, W.D. Cure properties of epoxies with varying chain length as studied by DSC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 72, p. 1479-1488, 1999.

GUIMARÃES, M.J.O.C.; ROCHA, M.C.G.; COUTINHO, F.M.B. Polietileno de Alta Densidade Tenacificado com Elastômero Metalocênico: 1. Propriedades Mecânicas e Características Morfológicas. **Polímeros**, v. 12, p. 76-84, 2002.

HANDBOOK OF COMPOSITES. Ed.: S.T. Peters. London: Chapman & Hall, 1998.

HANDBOOK OF TERMOSET PLASTICS. New Jersey: Noyes, 1998.

HOBBIEBRUNKEN, T.; HOJO, M.; ADACHI, T.; JONG, C.D.; FIEDLER, B. Evaluation of interfacial strength in CF/epoxies using FEM and in-situ experiments. **Composite: Part A : Applied Science and Manufacturing**, In Press, Corrected Proof, 2006.

HORNG, T.J.; WOO, E.M. Effects of network segment structure on the phase homogeneity of crosslinked poly(ethylene oxide)/epoxy networks. **Polymer**, v. 39, p. 4115-4122, 1998.

HSEIH, H.K.; WOO, E. M.; HSEIH, H. K. Morphology development in epoxy/polymer systems: thermosetting epoxy micro particles with a thermoplastic shell. **Polymer**, v. 39, p. 7-13, 1998.

HU, L.; LÜ, H.; ZHENG, S. Effect of crosslinking on intermolecular interactions in thermosetting blends of epoxy resin with poly (ethylene oxide). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, p. 2567-2575, 2004.

HUANG, Y.; HUNSTON, D.L.; KINLOCH, A.J.; RIEW, C.K. **Toughened Plastics I: Science and Engineering**. Washington: C.K. Riew, 1993.

HUANG, Y.; KINLOCH, A.J. The role of plastic void growth in the fracture of rubber-toughened epoxy polymers. **Journal Materials Science Letter**, v. 11, p. 484-487, 1992.

KAR, S.; BANTHIA, A.K. Amine-randomised poly(2-ethylhexyl acrylate) as impact and adhesive modifier for epoxy resin. **Pigment & Resin Technology**, v. 32, p. 69-77, 2003.

KAR, S.; BANTHIA, A.K. Synthesis and evaluation of liquid amine-terminated polybutadiene rubber and its role in epoxy toughening. **Journal of Applied Polymer**

Science, v. 96, p. 2446-2453, 2005.

KAYNAK, C.; ORGUN, O.; TEOMAN, T. Matriz and interface modification of short carbon fiber-reinforced epoxy. **Polymer Testing**, v. 24, p. 455-462, 2005.

KHASHABA, U.A. Fracture behavior of woven composites containing various cracks geometry. **Journal of Composite Materials**, v. 37, p. 5-20, 2003.

KHASHABA, U.A.; ALI-ELDIN, S.S. **Behavior of unidirectional GFR/epoxy composite under tension-torsion biaxial loading**. In: Proceedings of the seventh int. conf. On Prod. Eng., design and control, vol.3, pp.1977-1993, Alexandria University, Egypt, 2001.

KIM, J.K.; DIM, D.S.; TAKEDA, N. Notched strength and fracture criterion in fabric composite plats containing a circular hole. **Journal of Composite Materials**, v. 29, p. 982-998, 1995.

LANGE, J.; ALTMANN, N.; KELLY, C.T.; HALLEY, P.J. Understanding vitrification during cure of epoxy resins using dynamic scanning calorimetry and rheological techniques. **Polymer**, v. 41, p. 5949-5955, 2000.

LATAILLADE, J. L; CAYSSIALS, F. Viscoelastic relaxations in poly e poxide joints related to the strenght of bonded structure at impact rate shear loading. **Polymer Engineering Science**, v. 37, p.1655-1663, 1997.

LAZA, J.M.; JULIAN, C.A.; LARRAURI, E.; RODRIGUEZ, M.; LEON, L.M. Thermal scanning rheometer analysis of curing kinetic of an epoxy resin: 2. An amine as curing agent. **Polymer**, v. 40, p. 35-45, 1998.

LEWIS, C. - Mat. Eng., 106, p.37-40, 1989.

LI, H.; ZHANG, Z.B.; HU, C.P.; WU, S.S.; YING, S.K. Surface composition and property of film prepared with aqueous dispersion of polyurethaneurea-acrylate including fluorinated block copolymer. **Europe Polymer Journal**, v. 40, p. 2195-2201, 2004.

LONGUET, L. B.; BONNET, A.; PICHOT, C. Epoxy networks toughened by core-shell particles: Influence of the particles structure and size on the rheological and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 72, p. 849-858, 1999.

LUO, X.; ZHENG, S.; ZHANG, N.; MA, D. Miscibility of epoxy resins/poly(ethylene oxide) blends cured with phthalic anhydride. **Polymer**, v. 35, p. 2619-2623, 1994.

MACKINNON A. J. ; PETHRICK R. A.; JENKINS S. D. ; MCGRAIL P. T. Investigation of thermoplastic-modified thermosets : positron annihilation and related studies of an amine-cured expoxy resin. **Polymer**, v..35, p. 5319-5326, 1994.

MADHUKAR, M.S.; DRZAL, L.T. Fiber–matrix adhesion and its effect on Composite mechanical properties: II. Longitudinal (0°) and transverse (90°) tensile and flexure behavior of graphite/epoxy composites. **Journal of Composite Materials**, v. 25, p. 958–991, 1991.

MARISSSEN, R.; BROUWER, H.R.; LINSEN, J. Notched Strength of Thermoplastic Woven fabric composites. **Journal of Composite Materials**, v. 29, p. 1544-1580, 1995.

McGARRY, F. J.; WILLNER, A. M. **Org. Coating Plastics Chemical**, v. 28, p. 512-525, 1968.

MERZ, E. H.; CLAVER, G. C.; BAER, M. Studies on heterogeneous polymeric systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 21, p. 325-341, 1956.

NEWMAN S, STRELLA S. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 9, p. 2297, 1965.

OSTROMISLENKY, I. I. - Patente Americana 1,613,673, 1927.

OTHMEN, K. **Composite material to detergency**. Encyclopedia of Chemical Technology. v. 7., 4^a ed. New York: Wiley, 1993.

OZTURK, A.; KAYNAK, C.; TINCER, T. Effect of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin. **Europe Polymer Journal**, v. 37, p. 2353-2363, 2001.

PEARSON, R.A.; YEE, A. F. J. Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies. **Journal Materials Science**, v. 26, p. 3828-3844, 1991.

PIGGOTT, M.R. Why interface testing by single-fibre methods can be misleading. **Composite Science and Technology**, v. 57, p. 965–974, 1997.

PODGAIZ, R.; RICCARDI, C.C.; WILLIAMS, R.J. Cure of epoxy resins containing epoxidized polyols. **Polymer Engineering Science**. v. 32, p. 836-840, 1992.

QIPENG, G.; XINSHENG, P.; ZHIJI, W. Phase separation during crosslinking of epoxy resin/poly (ethylene oxide)blends. **Polymer bulletin**, v. 21, p.593-598, 1989.

QIPENG, G.; XINSHENG, P.; ZHIJI, W. The miscibility and morphology of epoxy resin/poly(ethylene oxide) blends. **Polymer**, v.32, p.53-57, 1991.

RAMOS, V. D.; DA COSTA, H.M.; SOARES, V.L.P.; NASCIMENTO, R.S.V. Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer. **Polymer**

Testing, v. 24, p. 387-394, 2005.

RIEW, C. K; ROWE, E. H.; SIEBERT, A. R. **Adv. Chem. Ser.**, v. 154, p. 326, 1976.

RUSSEL, B.; CHARTOFF, R. The influence of cure conditions on the morphology and phase distribution in a rubber-modified epoxy resin using scanning electron microscopy and atomic force microscopy. **Polymer**, v. 46, p. 785-798, 2005.

SMITH, W.F. **Principles of Materials Science and Engineering**, Second Edition, Mc. Graw Hill, 1990.

SU, C.C.; WOO, E. M. Cure kinetics and morphology of amine-cured tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane epoxy blends with poly(ether imide). **Polymer** v. 36, p. 2883-2894, 1995.

SU, C.C.; WOO, E. M.; GUO, Q. Effect of curing agent on the phase behaviour of epoxy resin/phenoxy blends. **Polymer**, v. 36, p. 4753-4760, 1995.

SULTAN, J. N.; MCGARRY, F. Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy. **Journal Polymer Engineering Science**, v. 13, p. 29-34, 1973.

TUNG, C.Y.M.; DYNES, P.J. Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 569-574, 1982.

VISCONTI, S.; MARCHESSAULT, R. H. Small Angle Light Scattering by Elastomer-Reinforced Epoxy Resins. **Macromolecules**, v. 7, p. 913-917, 1974.

WADDOUPS, M.E.; EISENMANN, J.R.; KAMINSKI, B.E. Macroscopic fracture mechanics of advanced composite materials. **Journal of Composite Materials**, v. 5, p. 446-454, 1971.

WISE, C.W.; COOK, W.D.; GOODWIN, A. A. CTBN rubber phase precipitation in model epoxy resin. **Polymer**, v. 41, p. 4625-4633, 2000.

ZHENG, S.; LU, H.; CHEN, C.; GUO, Q.; NIE, K. Epoxy resin/poly(ethylene oxide) (PEO) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) blends cured with 1,3,5-trihydroxybenzene: miscibility and intermolecular interactions. **Colloid and Polymer Science**, v. 281, p. 1015- 1024, 2003.

ZHENG, S.; ZHANG, N.; LUO, X.; MA, D. Epoxy resin/poly(ethylene oxide) blends cured with aromatic amine. **Polymer**, v. 36, p. 3609-3613, 1995.

Apêndice – G' e G'' em função do tempo de reação.

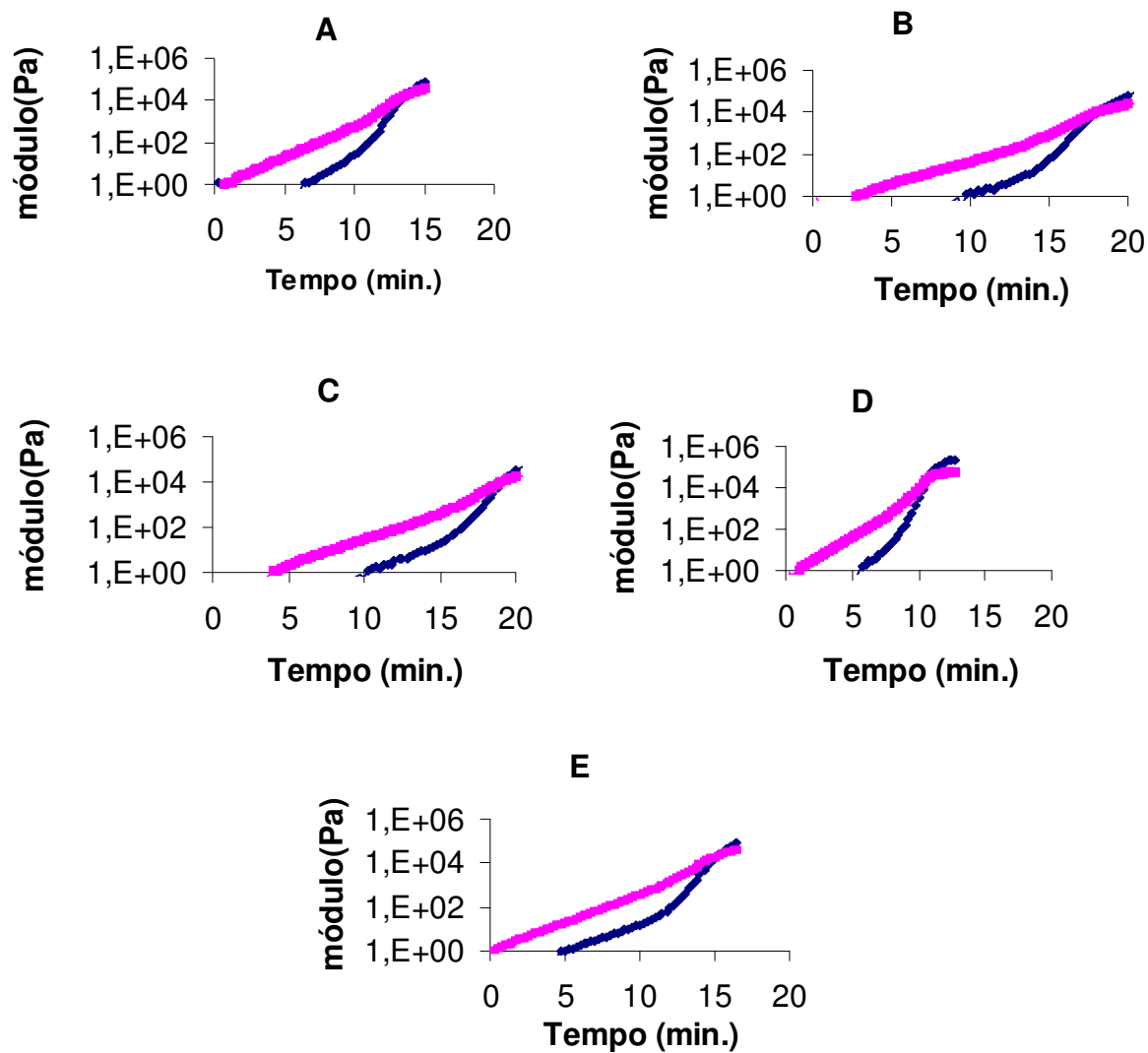


Figura 1- Gráfico de módulo elástico (—●—) e viscoso (—■—) em função do tempo de reação: A)RE; B)RPES/10; C)RPES/20; D)RPESO/10 e E)RPESO/20.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)