

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RENAN ZANCANI

**PRODUÇÃO DE RESINAS POLIÉSTERES COM DIFERENTES MONÔMEROS
PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

PORTO ALEGRE

2018
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RENAN ZANCANI

**PRODUÇÃO DE RESINAS POLIÉSTERES COM DIFERENTES MONÔMEROS
PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Química Industrial.

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold - Orientador

PORTO ALEGRE

2018

RESUMO

Este trabalho visa obter compósitos de matriz de resina poliéster insaturada com fibra de vidro com propriedades térmicas e mecânicas semelhantes ao compósito de resina epóxi já consolidada no mercado. Resinas poliéster possuem valor comercial de até um terço do custo das resinas epóxi, porém tem sua aplicabilidade limitada em função da alta contração durante o processo de cura, que pode chegar a 10% do volume de peça. Neste trabalho, foi realizada a avaliação das propriedades da resina poliéster após a reação radicalar com diferentes monômeros como estireno e metacrilato de metila (MMA), com o intuito de avaliar uma possível substituição de compósitos epóxi empregados em áreas do mercado que exigem alto desempenho mecânico como a da aviação.

Palavras-chave: resina epóxi, poliéster, metacrilato de metila, estireno.

ABSTRACT

This work aims to obtain composites of unsaturated polyester matrices containing glass fiber with thermal and mechanical properties similar to a an already consolidated epoxy resin composite commercially available. Polyester resins usually cost up to a third of the price of epoxy resins, however they have limited applicability due to the high contraction during the curing process, which can reach 10% of the volume. The properties of the polyester resin were evaluated after the addition of different monomers such as styrene and methyl methacrylate in order to evaluate a possible replacement of epoxy composites used in applications that require high mechanical performance such as aviation.

Keywords: epoxy resin, polyester, methyl methacrylate, styrene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Planador feito com material compósito de fibra de vidro e resina epóxi. Fonte: Autor	12
Figura 2 - Carro de corrida da modalidade “endurance” com peças em materiais compósitos. Fonte: https://f1mania.lance.com.br/outros/enduro/ajr-65-e-o-pole-na-grande-final-do-endurance-brasil-em-taruma/	13
Figura 3 - Busca de patentes com as palavras "resina poliéster insaturada" para os monômeros de estireno e MMA.	13
Figura 4 – Busca de patentes com as palavras "resina poliéster insaturada e fibra de vidro" para os monômeros de estireno e MMA.	14
Figura 5 - Busca de patentes com as palavras "resina poliéster insaturada e (aviação ou avião ou aeroespacial)" para os monômeros de estireno e MMA.	14
Figura 6 - Equações das reações de esterificação do MSA. ¹¹	18
Figura 7 – Equações das reações de esterificação do PSA. ¹¹	18
Figura 8 - Reações envolvidas na síntese da resina poliéster. ¹¹	19
Figura 9 - Moléculas presentes no iniciador peróxido de metil etil cetona (Pmek ou Butanox – M50).	19
Figura 10 - Catalisador octanoato de cobalto.	19
Figura 11 - Cura de uma resina poliéster com a adição de monômeros de estireno. ¹¹	20
Figura 12 - Cura de uma resina poliéster com a adição de monômeros de MMA. ¹¹	21
Figura 13 - Moléculas que compõem o produto ARALDITE® LY 5052. ¹²	22
Figura 14 - Moléculas que compõem o produto ARALDITE® CH 5052.	22
Figura 15 - Mecanismo simplificado de reação de uma amina primária com grupos epóxi. ¹³	23
Figura 16 - Molde metálico passando por um pré-tratamento antes de receber os corpos de prova. Fonte: Autor.	24
Figura 17 - Molde metálico pronto para a laminação. Fonte: Autor	25
Figura 18 - Tecido de fibra de vidro biaxial e lâmina utilizada para o corte. Fonte: Autor	26
Figura 19 - Pincel utilizado para a impregnação do tecido com resina sobre uma chapa de metal. Fonte: Autor	27
Figura 20 - Equipamento utilizado na análise de TG - TGA Q50 TA Instruments. Fonte: Autor	28
Figura 21 - Equipamento utilizado na análise de DSC - Q20 – TA Instruments. Fonte: Autor	30
Figura 22 - Definição simplificada de E' e E". ¹⁹	31
Figura 23 - Modo de processamento flexão com três pontos. ¹⁶	32
Figura 24 - Paquímetro digital utilizado para medir as dimensões dos corpos de prova. Fonte: Autor	34
Figura 25 - Corpos de provas produzidos com MMA, resina epóxi e com estireno da esquerda para direita.	36
Figura 26 - Curva de TGA e DTG para o compósito com resina epóxi + fibra de vidro.	37
Figura 27 - Curva de TGA e DTG para o compósito da resina poliéster insaturada reticulada com estireno + fibra de vidro.	38
Figura 28 - Curva de TGA e DTG para o compósito resina poliéster insaturada reticulada com MMA + fibra de vidro.	39
Figura 29 - Curva de DSC para o compósito com resina epóxi.	40
Figura 30 - Gráfico dos resultados obtidos no teste de DSC para resina com estireno.	40

Figura 31 - Curva de DSC para o compósito da resina com MMA.	41
Figura 32 - Gráfico dos resultados obtidos no teste de DMTA para resina epóxi.	42
Figura 33 - Gráfico dos resultados obtidos no teste de DMTA para resina com estireno.	43
Figura 34 - Gráfico dos resultados obtidos no teste de DMTA para resina com MMA.	44
Figura 35 - Gráfico dos resultados obtidos em triplicata no teste de flexão para resina epóxi.	46
Figura 36 - - Gráfico dos resultados obtidos em triplicata no teste de flexão para resina com estireno.	46
Figura 37 - - Gráfico dos resultados obtidos em triplicata no teste de flexão para resina com MMA.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Etapas do procedimento realizado no aparelho de TG.....	28
Tabela 2 - Massas pesadas a partir dos corpos de prova.....	30
Tabela 3 - Etapas do procedimento realizado no aparelho de DSC.....	30
Tabela 4 - Medidas dos corpos de prova utilizados no DMTA.....	32
Tabela 5 - Etapas do procedimento realizado no aparelho de DMTA.....	33
Tabela 6 - Etapas do procedimento realizado no aparelho de DMTA para o teste de flexão.....	35
Tabela 7 - Massas pesadas durante a etapa experimental de produção dos materiais compósitos.	36
Tabela 8 - Comparação entre resultados obtidos elas técnicas DSC e DMTA.....	44
Tabela 9 - Medidas de comprimento e valores de inclinação da reta encontrados nos gráficos do teste de flexão, para os três materiais em triplicata.	47
Tabela 10 - Valores para os módulos de elasticidade dos materiais.....	48
Tabela 11 - Medidas das dimensões dos corpos de prova e suas respectivas massas.	48
Tabela 12 - Valores de densidade aparente encontrados para os corpos de prova testados.	49
Tabela 13 - Custo de aquisição de produtos para produção de 1 kg de resina poliester isaturada e sua cura, obtidos no site da empresa Sigma-Aldrich.	50
Tabela 14 - Resultados mais relevantes para os testes realizados neste estudo.	52

LISTA DE FÓRMULAS

Equação 1 - Diferença de temperatura entre dois corpos, sendo "Ta" a temperatura do corpo "a" e "Tb" a temperatura do corpo "b".	29
Equação 2 - Equação para cálculo do módulo de elasticidade, sendo "L" a distância entre os apoios, "m" inclinação da tangente da curva, "b" a largura do corpo de prova e "d" a profundidade do corpo de prova. ⁸	34
Equação 3 - Cálculo para encontrar o volume de um material.....	36
Equação 4 - Cálculo para encontrar a densidade aparente de um material.....	36
Equação 5 - Cálculo para encontrar a média aritmética simples, sendo "X" as massas dos corpos de prova e "N" o número de corpos de prova testados.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNC - Comando Numérico Computadorizado

DMTA - Análise térmica dinâmico-mecânica

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

LBA - Deutschen Luftfahrt-Bundesamt - Escritório federal de aviação alemã

MMA – Metacrilato de metila

MSA - Anidrido Maleico

PSA - Anidrido Ftálico

TG – Termogravimetria

Tg – Temperatura de transição vítrea

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Carla Miriam Zancani e Fernando Sachs Zancani por terem me proporcionado uma vida repleta de respeito, carinho, educação, amor e principalmente por tudo o que fizeram para eu estar me formando em Química industrial, o meu respeito, admiração e amor incondicional.

A minha namorada Bruna Salton que me acompanha a muitos anos, e sempre esteve ao meu lado com amor e compreensão inestimáveis. Pela conexão que criamos ao longo dos anos com muito respeito, empatia e amor, que me proporcionou grandes momentos de alegria e sem dúvidas me tornou uma pessoa melhor e mais apaixonada pela vida.

Ao meu irmão que já não mora mais na minha cidade, e que faz falta pelo convívio agradável e o espírito alegre que sempre trouxe para a nossa cara.

Aos meus avós e avos que deixaram saudades em meu coração.

Ao amigo Jailson Peixoto Oliveira que foi fundamental para o sucesso deste trabalho, me passando parte do conhecimento que tinha na área, e pela alegria que traz ao ambiente de trabalho no qual tenho o prazer de dividir com ele.

A Jessica Vargas colega de curso e coautora, que me recebeu de braços abertos, o meu mais sincero obrigado por todo tempo que dedicou me ensinando a mexer em equipamentos, preparando os materiais de bancada, me passando parte do conhecimento que tinha na área e que tornou este trabalho possível.

Ao professor e orientador Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold, pelo tempo que disponibilizou para me auxiliar, corrigir e ensinar ao longo desta caminhada. Que sempre me recebeu bem e disposto a conversar sobre o trabalho, meu muito obrigado por tudo.

Ao amigo Douglas Paixão pela parceria criada ao longo destes anos de faculdade, em que sempre se disponibilizou a me ajudar.

A professora Nádyá Pesce da Silveira por ter me proporcionado a oportunidade de ser seu aluno de iniciação científica por quase dois anos, e pelo privilégio de sua companhia sempre muito agradável.

SUMÁRIO

RESUMO.....	3
ABSTRACT	4
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE FÓRMULAS	6
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	7
AGRADECIMENTOS	8
SUMÁRIO.....	9
1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 O ESTADO DA ARTE	13
2 OBJETIVOS.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 TÉCNICA DE LAMINAÇÃO	16
3.2 REAÇÕES QUÍMICAS E MOLÉCULAS ENVOLVIDAS	17
4 METODOLOGIA	23
4.1 CORPOS DE PROVA.....	23
4.2 PREPARO DAS RESINAS	25
4.3 LAMINAÇÃO “HAND LAY UP”	26
4.4 TERMOGRAVIMETRIA - TG	28
4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC	29
4.6 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA - DMTA.....	31
4.7 TESTE DE FLEXÃO	33
4.8 DENSIDADE APARENTE.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 TERMOGRAVIMETRIA - TG	37
5.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC	39
5.3 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA - DMTA.....	41
5.5 TESTE DE FLEXÃO	45
5.6 DENSIDADE APARENTE.....	48
6 CONCLUSÃO	51
7 REFERÊNCIAS	54
ANEXO 1 – CURVAS DE DSC REFERENTES AO PRIMEIRO E SEGUNDO AQUECIMENTO.....	57

1 INTRODUÇÃO

Materiais compostos de fibra de vidro e resina polimérica surgiram para o mundo em 1942 quando o primeiro barco combinando estes materiais foi feito por Ray Greene. A indústria de materiais compósitos se desenvolveu de maneira significativa durante a segunda guerra mundial, época em que os militares buscavam diminuir o peso dos veículos marítimos e aéreos ao mesmo tempo que aumentavam sua força, durabilidade, resistência às condições climáticas e os efeitos corrosivos.¹

A palavra compósito sintetiza a ideia de que dois materiais combinados em escala macroscópica dão origem a um terceiro material com propriedades superiores. Atualmente, combinações de fibra de vidro e resinas conseguem atingir resistência mecânica similares ao aço, com até 70% a menos de peso. A substituição de peças em metal por materiais compósitos foi responsável por aumentar a performance de veículos assim como a autonomia, uma vez que menos combustível era necessário.²

Resinas termofixas são amplamente empregadas devido as suas propriedades como: estabilidade térmica, baixo custo, resistência química e facilidade demoldagem. Contudo, a baixa resistência à fratura torna necessário a combinação deste material com reforços de fibra de vidro. A matriz de fibra é responsável por mudanças positivas na resposta térmica e mecânica dos polímeros. Maiores teores de fibra de vidro acabam diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas, tornando o compósito mais resistente a esforços mecânicos e à temperatura.^{3,4}

Atualmente, resinas epóxi e poliéster vem sendo amplamente empregadas pela indústria automobilística, naval e aeronáutica. A escolha de uma resina depende das características desejadas para o produto final. Resinas epóxi são mais indicadas para aplicações de alto desempenho devido as suas propriedades mecânicas elevadas, como exemplo de aplicação temos a confecção de peças na área de aviação, em que os materiais são expostos a esforços mecânicos consideráveis e exigem alto padrão de qualidade (Figura 1).



Figura 1 – Planador feito com material compósito de fibra de vidro e resina epóxi. Fonte: Autor

Resinas epóxi costumam apresentar alto grau de reticulação, ótimas propriedades adesivas e tem como principal característica o baixo grau de contração pós cura.^{4,5} Apresentam como principal desvantagem o custo, que chega a ser até três vezes mais elevado do que o de resinas poliéster insaturada.⁴

Em contrapartida as resinas poliéster, são menos dispendiosas, porém apresentam um alto grau de contração quando comparadas às resinas epóxi.

Durante o processo de cura da resina poliéster insaturada, o estireno, além de ser o solvente da reação, funciona como agente de cura ao fazer ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas da resina poliéster. Assim como nas resinas epóxi a reação é exotérmica, porém a maior taxa de desprendimento de calor ocorre depois que a resina se estabelece, favorecendo a criação de tensões⁵.

Durante a passagem do estireno do estado líquido para o sólido, há uma contração no volume que pode chegar a 10% do volume da peça projetada.^{5,6} Materiais compósitos com tensões internas tendem a apresentar menor resistência quando expostos a esforços mecânicos e ainda exigem um superdimensionamento da peça projetada a fim de alcançar o tamanho desejado. Por ter estas características, as resinas poliéster acabam sendo empregadas em setores do mercado que produzem em grande escala, e que não exigem grandes esforços mecânicos dos materiais confeccionados, como por exemplo na produção de tubulações, tanques, na indústria naval e automotiva (Figura 2).



Figura 2 - Carro de corrida da modalidade “endurance” com peças em materiais compósitos.

Fonte: <https://f1mania.lance.com.br/outros/enduro/ajr-65-e-o-pole-na-grande-final-do-endurance-brasil-em-taruma/>

1.1 O ESTADO DA ARTE

Inicialmente foi realizado um levantamento de patentes no site Web of Science - Derwent Innovations Index com intuito de avaliar a relevância do tema abordado no presente estudo. Três diferentes temas foram pesquisados.

Para intervalos de 5 anos, no período de 1994 até 2018, foi feita a busca por patentes utilizando as seguintes expressões: “resina poliéster insaturada e estireno” e “resina poliéster insaturada e metacrilato de metila”. A coloração azul mostra os resultados para a pesquisa com o monômero MMA, e em verde para estireno (Figura 3).

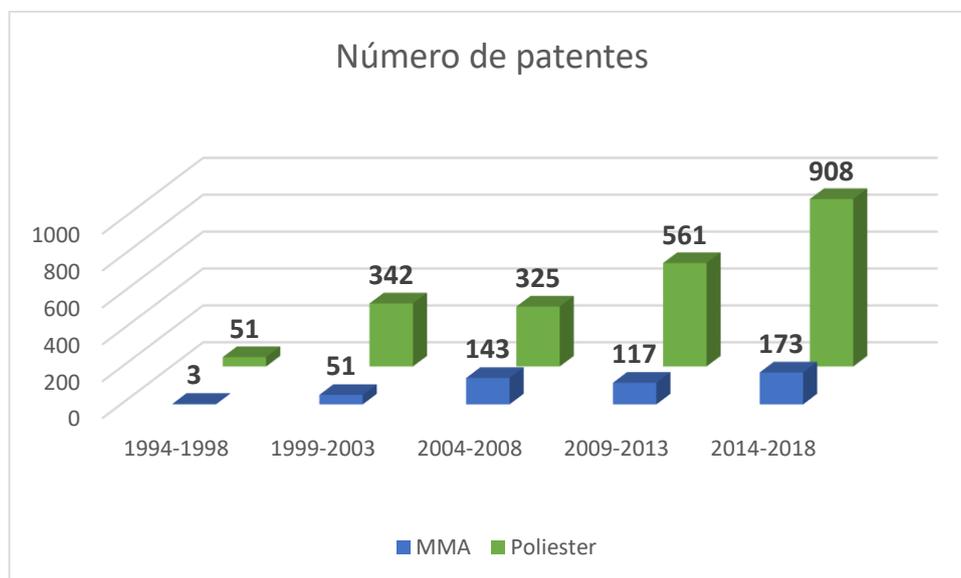


Figura 3 - Busca de patentes com as palavras “resina poliéster insaturada” para os monômeros de estireno e MMA.

Uma segunda pesquisa foi efetuada para o período de 1963 até 2018 com os mesmos termos utilizados anteriormente com acréscimo da expressão fibra de vidro a fim de avaliar a relevância da aplicação de resinas na produção de materiais compósitos com matriz de fibra de vidro: “resina poliéster insaturada e estireno e fibra de vidro” e “resina poliéster insaturada e metacrilato de metila e fibra de vidro” (Figura 4).

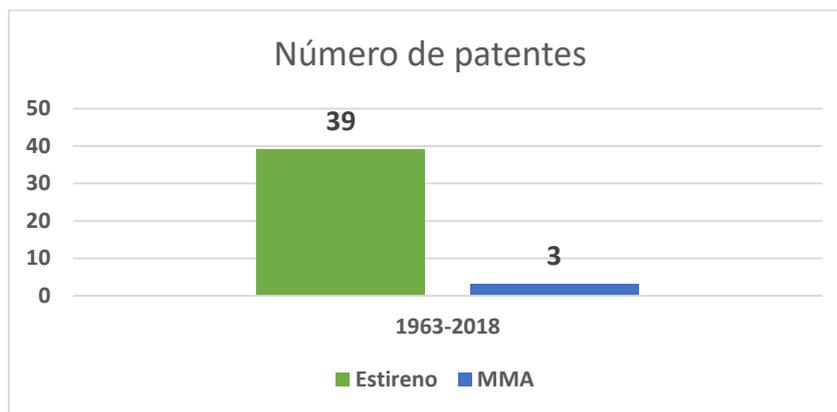


Figura 4 – Busca de patentes com as palavras "resina poliéster insaturada e fibra de vidro" para os monômeros de estireno e MMA.

A terceira busca por patentes inseriu mais termos buscando refinar a busca para aplicações na área de aviação, através das seguintes expressões: “resina poliéster insaturada e estireno e (aviação ou avião ou aeroespacial) ” e “resina poliéster insaturada e metacrilato de metila e (aviação ou avião ou aeroespacial) ” (Figura 5).

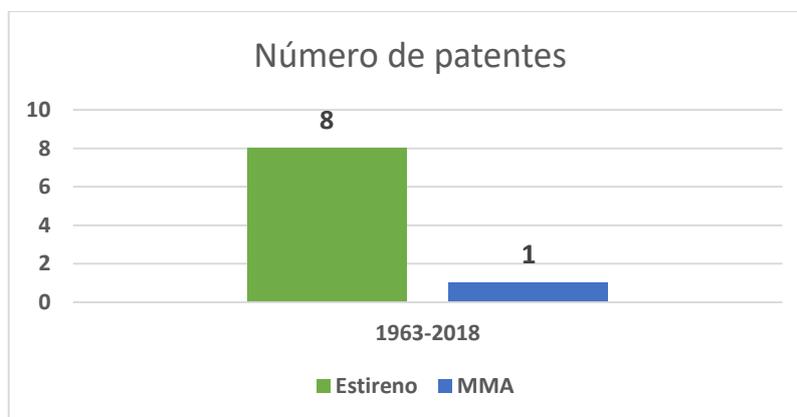


Figura 5 - Busca de patentes com as palavras "resina poliéster insaturada e (aviação ou avião ou aeroespacial)" para os monômeros de estireno e MMA.

O levantamento aponta que já existem pesquisas voltadas para a aplicação de materiais compósitos oriundos de resinas poliéster com monômeros de estireno, e para o MMA em menor número, porém na área de aviação não foram encontrados números expressivos, mostrando que é uma área que tem potencial para ser explorada. As patentes abordam temas como compósitos corta chamas, melhoria nas propriedades mecânicas e aplicação de metacrilatos na presença de resinas poliéster insaturadas.^{6,7,8}

A patente depositada com número KR1667336-B1 descreve a criação de um painel retardador de chama, produzido a partir de mistura entre resina e fibras de reforço que são laminadas pelo processo de moldagem por pressão térmica. À resina é adicionado do pó de grafite expandido, retardador de chama inorgânico e retardador de chama orgânico.⁶

A patente depositada com número CN105669920-A relata a criação de uma resina de poliéster de estireno com baixo encolhimento durante o processo de cura, buscando satisfazer exigências de produção industrial ao aumentar o desempenho mecânico do material e aplica-lo em áreas como naval, aviação e aeroespacial.⁷

A patente depositada com número EP2743313-A1 relata a criação de uma resina poliéster livre de estireno, utilizando metacrilato durante a reação de cura, visando alto alongamento de ruptura e módulo de armazenamento quando exposta a testes mecânicos.⁸

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a produção e avaliação de materiais compósitos de fibra de vidro em matriz de resina poliéster insaturada. Serão avaliadas as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos com uma resina poliéster previamente sintetizada, através da adição de monômeros de estireno e de MMA, confrontando-os com uma resina epóxi de alto desempenho homologada para a área de aviação. A avaliação dos resultados servirá para verificar se os monômeros MMA e estireno adicionados à resina base conferem à resina, propriedades mecânicas suficientemente interessantes para serem aplicados na indústria de aviação.

As resinas poliéster já apresentam valores baixos de aquisição quando comparada às resinas epóxi, melhorias em suas propriedades mecânicas são de alta relevância para o mercado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TÉCNICA DE LAMINAÇÃO

A fabricação de peças de forma manual (Hand Lay Up) é um dos métodos mais simples e antigos para fabricação de materiais compósitos. Este tipo de processo, não exige grandes investimentos em equipamentos, apresenta baixo custo e permite confecção de peças com geometria complexa.⁹

A técnica consiste na aplicação de uma matriz polimérica em um reforço de fibra de vidro, utilizando roletes para pressionar e remover bolhas de ar retidas nos interstícios do polímero. As camadas de fibra de vidro podem ser adicionadas uma sobre a outra desde que a resina não tenha passado pelo processo de cura. Uma vez curada, é necessário lixar a superfície para aumentar a irregularidade da mesma e promover uma melhor fixação entre as camadas. Devido a reação exotérmica evidenciado ao longo da reação de reticulação do material polimérico, é preciso atentar para o número de camadas de reforço de fibra de vidro que será adicionada sobre o molde, uma vez que um alto aquecimento pode entortar a peça, promover a queima e a volatilização do polímero.

Os equipamentos normalmente empregados no processo de laminação são roletes, espátulas, tesouras, pincéis, moldes, desmoldantes, dosadores, balanças, bandejas de pintura e misturadores mecânicos. O uso de rolos na laminação serve para pressionar o laminado, causando o desprendimento de bolhas de ar retidas nos interstícios do material.

O processo deve ser iniciado no centro da peça e só então prosseguir para as bordas do molde, do contrário a fibra de vidro poderia ficar contraída no centro do material, uma vez que é muito maleável.⁹

A espessura de peça laminada deve ser conferida antes da gelificação da resina. As peças podem ser curadas em temperatura ambiente ou em estufas,

dependendo do tipo de polímero empregado e da necessidade de entrega do produto.⁹

Rebarbas devem ser eliminadas com uma tesoura logo após a gelificação da resina, assim elimina-se o esforço de cortar o compósito já endurecido. Quando não for possível, pode-se fazer uso de lixadeiras ou serras de mão após a cura.⁹

A etapa de desmoldagem somente deve ter início após a total cura do polímero, do contrário há risco de danificar a peça e o molde. Um recurso comumente utilizado é a inserção de cunhas entre o molde e a peça. Peças com formatos mais complexos podem aderir mais facilmente ao molde devido a presença de cantos, quando disponível, um bico com ar comprimido pode ser utilizado para facilitar a desmoldagem.⁹

A laminação manual trata-se de um processo simples, não há restrição para o tamanho das peças, apresenta baixo investimento em equipamentos e moldes além de poder ser realizado em diferentes localizações, conforme interesse. Contudo, algumas desvantagens podem ser apontadas, o processo requer experiência do laminador, que precisa identificar erros e trabalhar com agilidade antes que a resina passe para o estado gelificado, a peça final apresenta bom acabamento no lado em contato com o molde, demandando acabamento na superfície aberta. Além disso há uma incidência alta de mão de obra dependendo das dimensões da peça, o que pode aumentar o custo de produção.⁹

3.2 REAÇÕES QUÍMICAS E MOLÉCULAS ENVOLVIDAS

Resina poliéster

A etapa de síntese não faz parte do desenvolvimento deste trabalho, que teve início com a adição de monômeros a uma resina poliéster previamente sintetizada. Dados como a massa molar foram informados a fim de auxiliar a compreensão dos resultados, e o valor fornecido foi de 3845 g/mol.

A resina que serviu como base deste estudo foi sintetizada na proporção de 1,0:0,5:0,5 em mol de propileno glicol, anidrido maleico e anidrido ftálico respectivamente, as reações que ocorrem durante a síntese são ilustradas nas

(Figura 6), (Figura 7) e (Figura 8).^{10,11} O processo de cura é iniciado com a adição de monômeros como estireno e MMA na presença de peróxido de metil etil cetona (Figura 9) e do catalisador etanoato de cobalto (Figura 10) que promovem o início da reação por via radicalar.

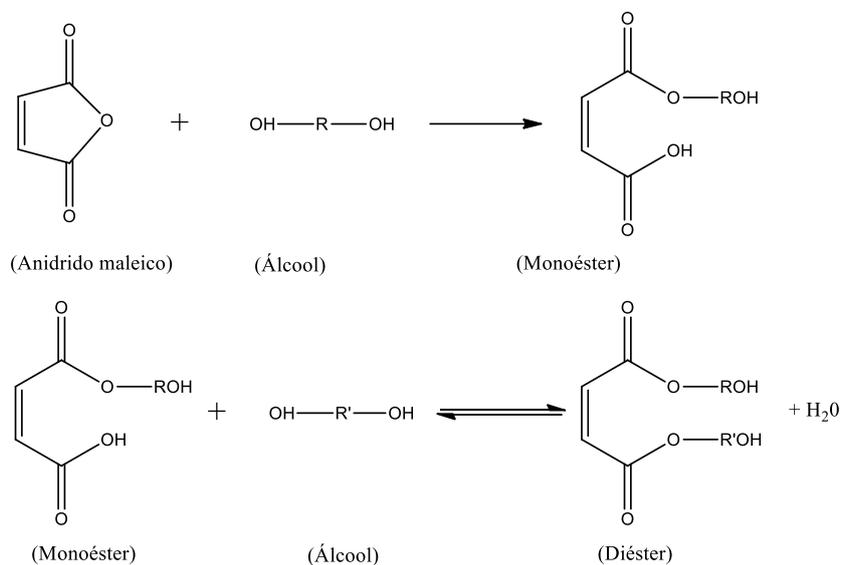


Figura 6 - Equações das reações de esterificação do MSA.¹¹

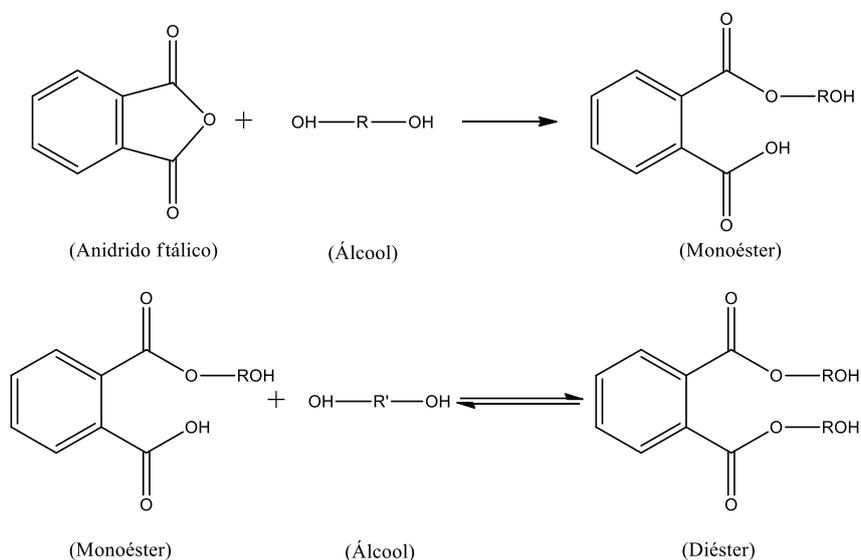


Figura 7 – Equações das reações de esterificação do PSA.¹¹

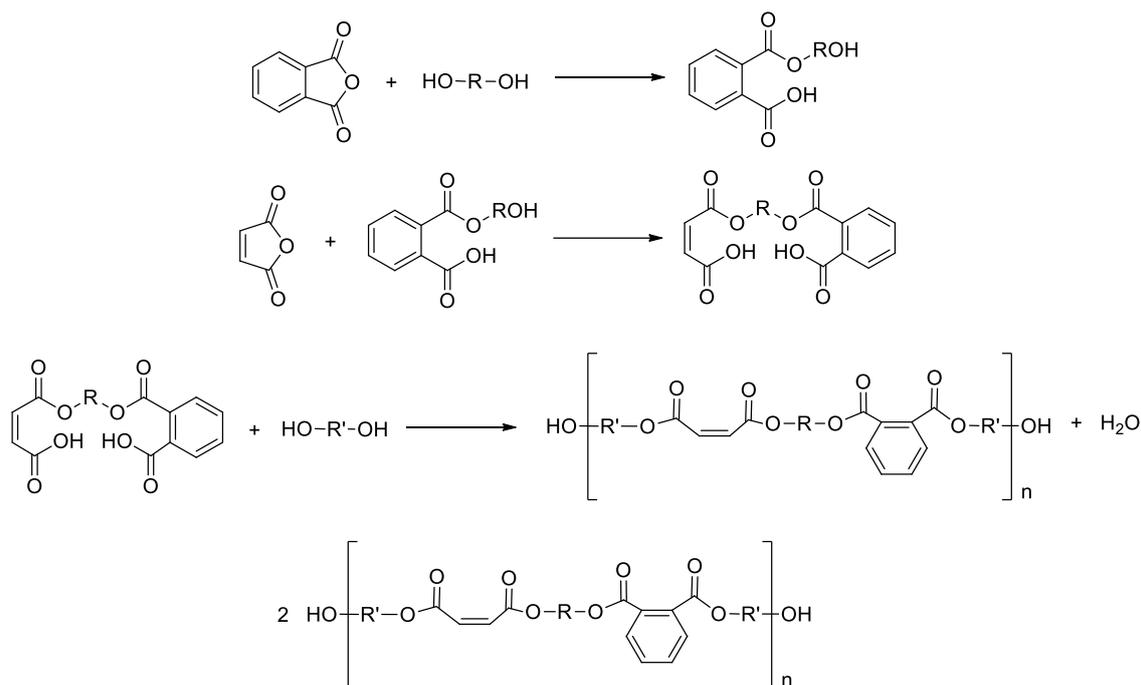


Figura 8 - Reações envolvidas na síntese da resina poliéster. ¹¹

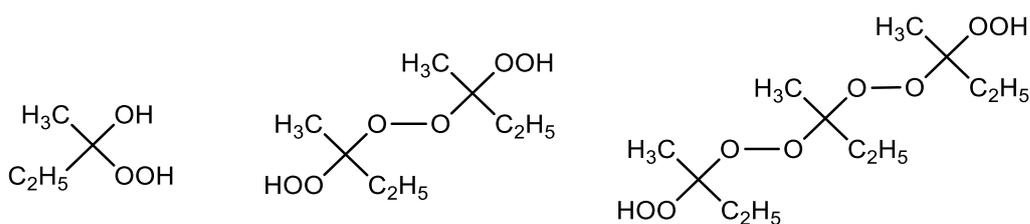


Figura 9 - Moléculas presentes no iniciador peróxido de metil etil cetona (Pmek ou Butanox - M50).

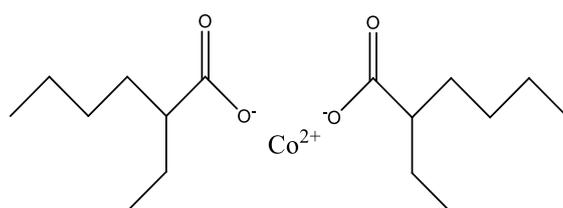


Figura 10 - Catalisador octanoato de cobalto.

Após a pesagem da resina base e dos monômero de estireno ou MMA, foram adicionados o iniciador e o catalisador da reação. Radicais livres são gerados pela decomposição redox do peróxido pelos sais do octanoato de cobalto e a reação de formação de ligações cruzadas ocorre conforme mostrado nas figuras 11,12.^{11,21,22}



(1)

Esquema 1 - Reação de formação de radicais de um hidroperóxido na presença de sais de octanoato de cobalto.

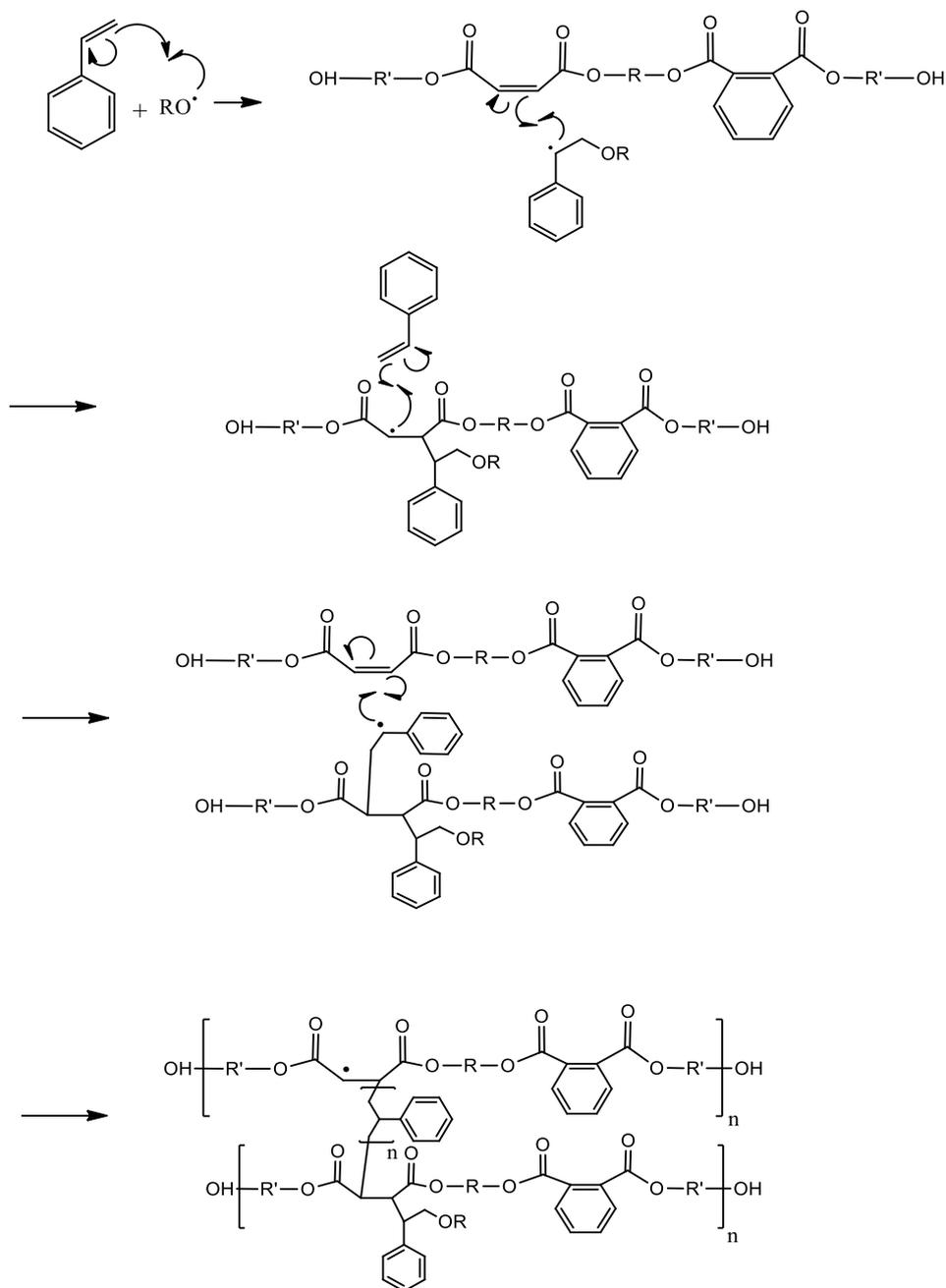


Figura 11 - Cura de uma resina poliéster com a adição de monômeros de estireno.¹¹

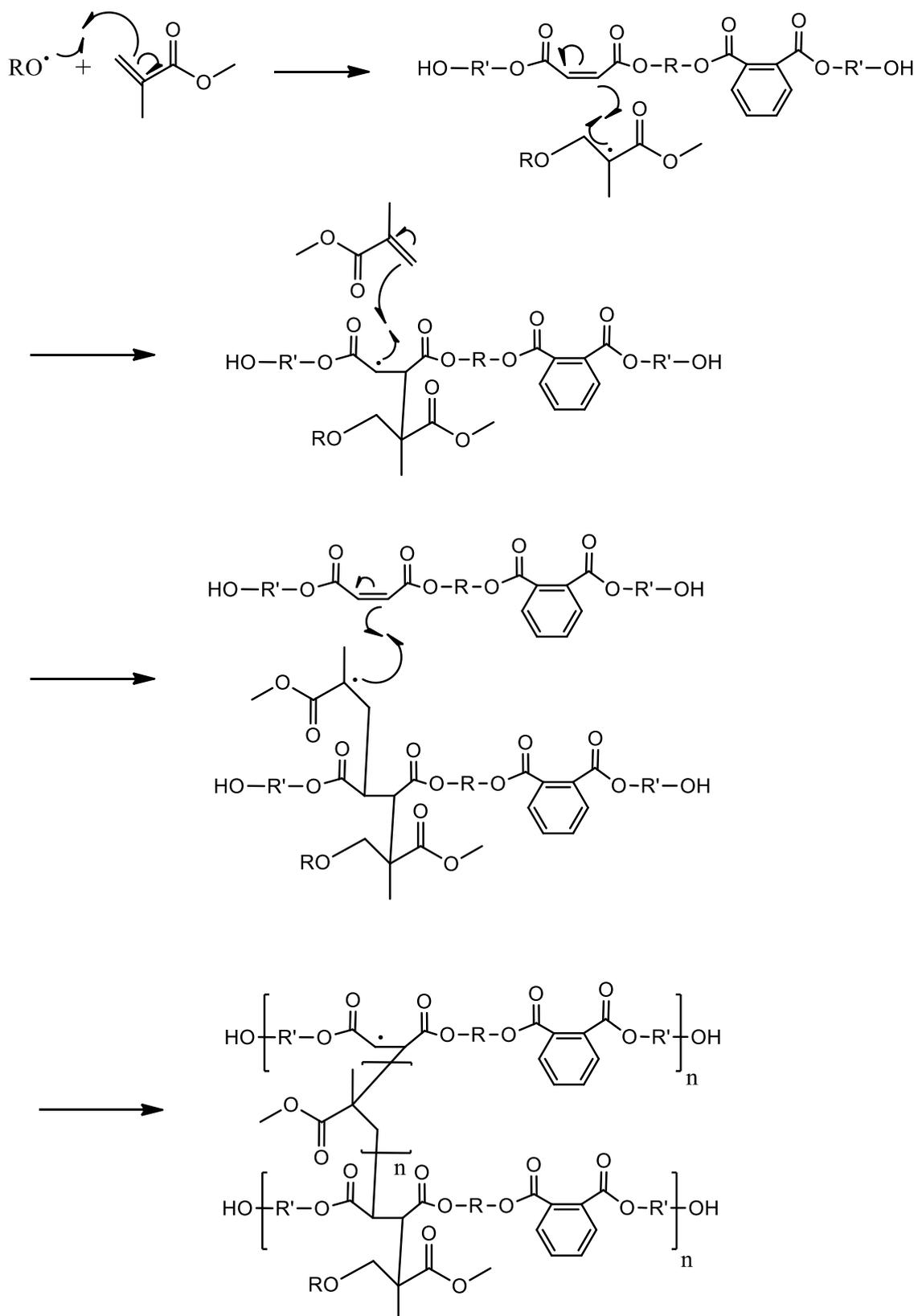
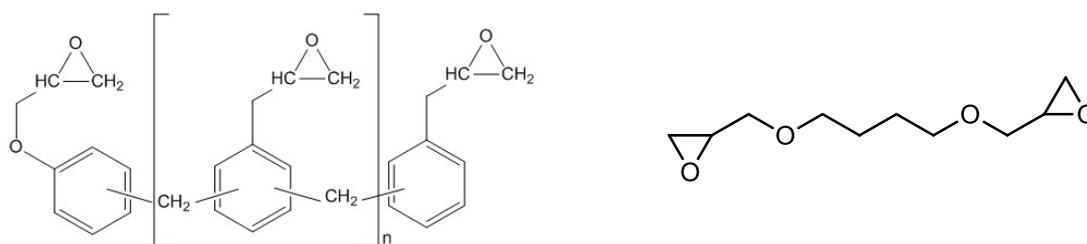


Figura 12 - Cura de uma resina poliéster com a adição de monômeros de MMA.¹¹

Resina epóxi

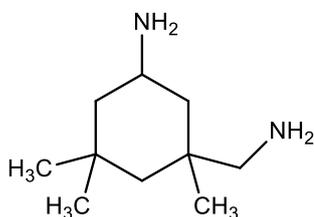
A resina epóxi que foi utilizada na confecção de materiais compósitos neste trabalho foi adquirida da Huntsman Química Brasil Ltda e tem como componentes o ARALDITE® LY 5052 (Figura 13) e ARADUR® CH 5052 (Figura 14). Trata-se de uma resina aprovada pela “Deutschen Luftfahrt-Bundesamt” (LBA) ou German Aircraft Authority.



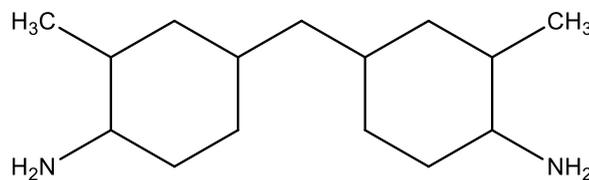
Resina Epoxifenol Novolac

Éter diglicídico do 1,4-butanodiol

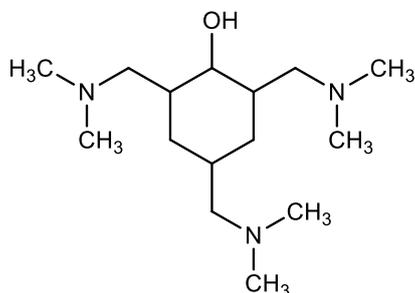
Figura 13 - Moléculas que compõem o produto ARALDITE® LY 5052. ¹²



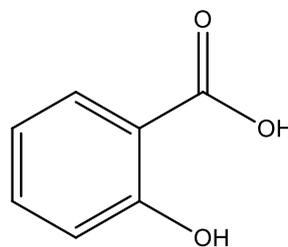
(Isoforonadiamina)



2,2'-dimetil-4,4'metilenobis(ciclohexilamina)



2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol



(Ácido salicílico)

Figura 14 - Moléculas que compõem o produto ARALDITE® CH 5052.

A reação de cura da resina epóxi tem início com a mistura da resina base com o endurecedor. O endurecedor é composto por aminas que reagem com os grupos epóxi presentes na resina, formando as ligações cruzadas. Por não ter solventes em sua composição, o processo de contração, evidenciado de forma mais expressiva em resinas poliéster, é minimizado e a contração normalmente fica na faixa de 2% em volume.^{4,5}

Importante observar a funcionalidade das aminas presentes no endurecedor, aminas secundárias formam uma ligação, enquanto aminas primárias são capazes de reagir duas vezes aumentando mais a reticulação do polímero (Figura 15).

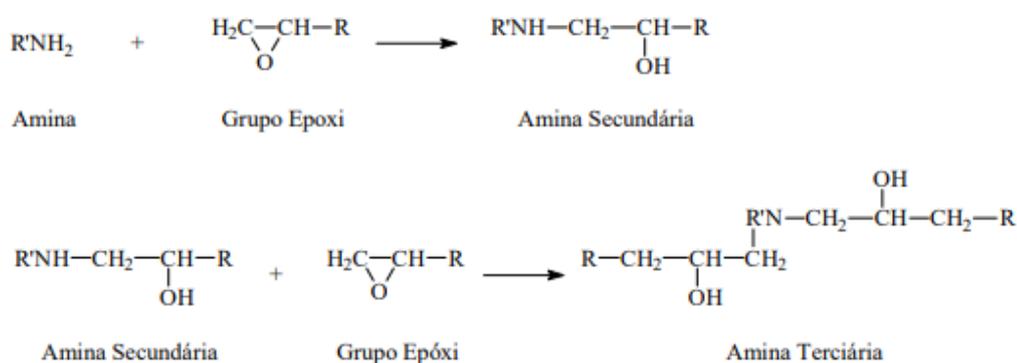


Figura 15 - Mecanismo simplificado de reação de uma amina primária com grupos epóxi. ¹³

4 METODOLOGIA

4.1 CORPOS DE PROVA

Antes de iniciar o processo de laminação manual dos corpos de prova, foi avaliada a possibilidade de se produzir uma peça maior e levá-la para uma máquina CNC (Comando Numérico Computadorizado) de usinagem, disponível na empresa Fly compósitos. O corte de corpos de prova retirados de uma peça maior tende a ter menos defeitos devido a uma distribuição mais uniforme dos tecidos de fibra de vidro no centro da peça quando comparada com as bordas.

Contudo a quantidade de resina disponível era limitada e optou-se pela utilização de um molde de metal que dispunha de cavidades já delimitadas e de dimensões suficientes para realizar as diversas análises.

Pré-tratamento do molde de metal

O molde de metal passou por uma etapa de limpeza com intuito deixá-lo em perfeitas condições para acomodar os materiais a serem testados.

Inicialmente a peça não estava em condições de uso, havia parafusos com o cabeçote destruído, resquícios de material polimérico na superfície e orifícios do molde. Foram soldados parafusos em cima dos parafusos cegos e feita a retirada dos mesmos. Os orifícios contaminados com resina foram desobstruídos com uma chave com o mesmo diâmetro da rosca (Figura 16).



Figura 16 - Molde metálico passando por um pré-tratamento antes de receber os corpos de prova. Fonte: Autor

Os parafusos foram embebidos em vaselina para facilitar a abertura da peça após o processo de moldagem, eventuais resquícios de materiais poliméricos foram removidos com uma espátula e então a peça foi parafusada.

Os parafusos foram cobertos com massa de modelar, assim não há risco de a resina penetrar na cabeça do parafuso e dificultar a etapa de desmoldagem. Para finalizar a etapa de pré-tratamento, foi utilizada a cera da marca Tec Glaze-N – MOLD RELEASE WAX, que contém cera de carnaúba, a qual dificulta a aderência do polímero na superfície do molde (Figura 17). A correta aplicação da cera desmoldante otimiza o processo, facilitando a etapa de limpeza entre moldagens e melhorando o acabamento final do corpo de prova.



Figura 17 - Molde metálico pronto para a laminação. Fonte: Autor

4.2 PREPARO DAS RESINAS

4.2.1 Resina epóxi

A resina Epóxi foi preparada conforme indicação Huntsman Química Brasil Ltda: 100 partes de ARALDITE® LY 5052 para 38 de ARADUR® CH 5052 em massa. Uma vez misturadas as duas partes, a resina está pronta para aplicação.

4.2.2 Resina poliéster

A resina poliéster sintetizada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul foi aquecida em banho de óleo em temperaturas acima de 100°C até ficar líquida. Com uma pipeta Pasteur foi retirada uma alíquota de aproximadamente 10g e, então, adicionado 60% em massa de monômero (estireno ou MMA). Uma vez adicionado o monômero, a tampa do recipiente foi vedada com filme plástico e o conjunto foi levado para um *shaker*, onde ficou sob agitação durante 24 horas, em temperatura de 40°C.

Transcorrido as 24 horas de agitação, o frasco foi retirado do *shaker* e acomodado no laboratório para pesagem de iniciador e catalisador. Foi utilizado o iniciador peróxido de metil etil cetona, comercializado com nome Butanox – M50 da empresa DISFIBRA INDÚSTRIA E COMERCIO DE FIBERGLASS LTDA. Ele é responsável por iniciar a reação de polimerização via radicalar. O Butanox – M50 foi adicionado na quantidade de 1% em massa.¹⁰

Em seguida foi adicionado octanoato de cobalto da marca Marquímica Indústria Química LTDA, responsável por acelerar a reação de iniciação

radicalar. A quantidade de catalisador foi 0,7% em massa inicialmente, porém a reação de cura da resina ocorreu em aproximadamente 3 minutos e inviabilizou a laminação dos corpos de prova.¹⁰ A nova quantidade de catalisador passou a ser 0,175% em massa.

4.3 LAMINAÇÃO “HAND LAY UP”

4.3.1 Fibra de vidro

O tecido usado na laminação foi o tecido biaxial (45/-45) de fibra de vidro de 600g/m² acoplado com manta costurada de 225g/m², resultando em uma gramatura de 825g/m². Este tipo de tecido é ideal para laminados de alta performance, tem baixa porosidade e proporciona a impregnação de maneira homogênea (Figura 18).

O molde que serve de base para os corpos de prova tem cavidades de 60mm de comprimento, 10mm de largura e 3,2 mm de profundidade. Há uma dificuldade em trabalhar com fibra de vidro nestas proporções, o tecido entrelaçado quando cortado passa a desfiar, com isso a peça passa a não ter uma distribuição uniforme da fibra e suas propriedades mecânicas podem ficar fragilizadas. Diversos tecidos foram testados e o tecido biaxial de 825g/m² foi o que trouxe melhores resultados, a presença de uma linha de costura ajudou a manter o tecido intacto sem desfiar.

Foi cortado um pedaço do tecido de fibra de vidro com comprimento de 60mm para que a partir dele se cortassem tiras de 10mm de largura. Ainda tentando minimizar a desorganização do tecido ao passar pela etapa de corte, foi optado por embebe-lo em resina antes de se cortar as tiras que seriam moldadas. O tecido quando impregnado pela resina tende a desfiar menos.



Figura 18 - Tecido de fibra de vidro biaxial e lâmina utilizada para o corte. Fonte: Autor

4.3.2 Laminação

Por se tratar de uma peça de volume pequeno, foi usado um pincel para laminação. Em cima de uma placa de metal, com auxílio do pincel, foi molhada uma área próxima ao tamanho da tira de tecido. Este procedimento facilita a impregnação do tecido que ao ser apoiado no metal já passa a ser impregnado pela resina. Com auxílio do pincel, mais resina foi aplicada na face superior do tecido com cuidado para não danificar a fibra (Figura 19). Uma peça com tamanho idêntico ao do molde foi apoiada em cima do tecido e com auxílio da lamina de cortar, tiras foram cortadas.



Figura 19 - Pincel utilizado para a impregnação do tecido com resina sobre uma chapa de metal. Fonte: Autor

O molde de metal foi molhado com resina e recebeu duas tiras de tecido de fibra de vidro. Para finalizar, um pequeno excesso de resina foi adicionado ao molde. Uma placa com desmoldante já aplicado foi apoiada na superfície superior do molde e um peso de metal foi adicionado em cima do conjunto. Desta maneira a superfície do corpo de prova já estará com acabamento na parte superior e com a profundidade adequada assim que curar.

4.3.3 Desmoldagem

A desmoldagem dos corpos de prova foi realizada pelo menos dois dias após a laminação. Foi feita a retirada da massa de modelar que estava nos parafusos, e com o auxílio de uma espátula, a chapa de metal que estava fixa no molde maior pode ser facilmente retirada. Por ter sido aplicado desmoldante, os corpos de prova foram facilmente retirados e estavam prontos para seguir para análise.

4.4 TERMOGRAVIMETRIA - TG

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica na qual é possível determinar o ganho ou perda de massa de um material que passa por uma rampa controlada de aquecimento. O material de interesse é colocado em uma balança dentro de um forno e a variação de massa passa a ser registrada conforme a temperatura varia. Em materiais compósitos é de suma importância saber em que faixa de temperatura a composição química começa a se alterar.¹⁴

Neste trabalho fez-se uso da análise termogravimétrica dinâmica, em que a amostra é aquecida em um ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada, de preferência à razão de aquecimento linear.

Para a análise de Termogravimetria (TG), foi utilizado o equipamento TGA Q50 TA Instruments (Figura 20). Cerca de 15 mg de amostras foram retiradas dos corpos de provas produzidos com os diferentes materiais compósitos. Após a calibração do equipamento, ele foi programado para realizar uma rampa de aquecimento de 20°C/min de 40 a 800°C, temperatura na qual se espera já ter atingido a decomposição dos polímeros.

A seguir segue o procedimento de análise instrumental utilizado:

Tabela 1 - Etapas do procedimento realizado no aparelho de TG.

Etapas	Procedimento de análise instrumental
1º	Armazenamento de dados: ativado
2º	Rampa de aquecimento de 20,00 °C/min até 800,00 ° C
3º	Fim do método



Figura 20 - Equipamento utilizado na análise de TG - TGA Q50 TA Instruments. Fonte: Autor

4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC

O DSC de fluxo de calor é uma técnica que mede a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência.⁶

$$\Delta T = T_a - T_b \quad (1)$$

Equação 1 - Diferença de temperatura entre dois corpos, sendo "Ta" a temperatura do corpo "a" e "Tb" a temperatura do corpo "b".

O princípio da técnica está em aquecer uma amostra e um material de referência por uma única fonte de calor. As amostras são alocadas dentro de cápsulas idênticas e passam por um aquecimento dentro de um forno. Ao detectar que a amostra e o material de referência estão em temperaturas diferentes, o equipamento relaciona a diferença de temperatura com a entalpia, capacidade calorífica e a resistência térmica do material de interesse.¹⁵

Os eventos térmicos que podem ser notados em uma curva de DSC são transições de primeira e de segunda ordem. As variações de primeira ordem apresentam variação na entalpia e geram picos endotérmicos ou exotérmicos. Em polímeros temos como exemplos de variações de primeira ordem endotérmicos a fusão, a ebulição, dessorção e reações de redução.¹⁵

Já eventos exotérmicos temos a cristalização, cura, oxidação, adsorção entre outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica do material analisado, contudo, sem variações na entalpia. Desta maneira, transições deste tipo não geram picos, e sim um deslocamento na linha base em forma de "S".¹⁵

O presente estudo fez uso desta técnica justamente para observar o fenômeno de segunda ordem, a transição vítrea. A temperatura de transição vítrea (Tg) é aquela na qual se inicia o movimento de segmentos da cadeia polimérica. A passagem do estado vítreo (mais rígido) para o estado de borracha" (mais flexível) é uma transição de segunda ordem, portanto um processo acompanhado de variação de capacidade calorífica da amostra, que se manifesta com a variação da linha base da curva DSC. A Tg é influenciada principalmente pela estrutura molecular e forças intermoleculares¹⁵

Para a análise de calorimetria exploratória diferencial foram preparadas três cápsulas contendo amostras dos corpos de prova que foram pesados em uma balança com precisão de 5 casas decimais.

Tabela 2 - Massas pesadas a partir dos corpos de prova.

	Epóxi	Estireno	MMA
Massa (mg)	10,46	11,56	11,30

O equipamento DSC Q20 – TA Instruments (Figura 21) foi calibrado com o material de referência padrão e o experimento foi programado para realizar dois ciclos de aquecimento e resfriamento, passando por períodos com temperatura isotérmica para estabilizar. A seguir, o procedimento de análise instrumental utilizado no aparelho:

Tabela 3 - Etapas do procedimento realizado no aparelho de DSC.

Etapas	Procedimento de análise instrumental
1º	Rampa de aquecimento de 20.00°C/min até 250.00°C
2º	Manter isotérmico por 1.00 min
3º	Marcar final do ciclo 1
4º	Rampa de resfriamento de 20.00°C/min até -20.00°C
5º	Manter isotérmico por 1.00 min
6º	Marcar final do ciclo 2
7º	Rampa de aquecimento de 20.00°C/min até 250.00°C
8º	Marcar fim do ciclo 0
9º	Equilibrar temperatura em 40.00°C
10º	Fim da análise



Figura 21 - Equipamento utilizado na análise de DSC - Q20 – TA Instruments. Fonte: Autor

4.6 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA - DMTA

Esta técnica é amplamente usada para caracterização de polímeros através da detecção de processos como relaxação macroscópica ou molecular. Uma das grandes vantagens deste tipo de análise é a sensibilidade, sendo até três ordens de grandeza mais sensível do que técnicas convencionais de análise térmica, entre elas DSC e TMA.¹⁶

Análise térmica dinâmico-mecânica fornece informações sobre o módulo elástico (E'), módulo de dissipação viscosa (E'') e o amortecimento mecânico ($\tan\delta = E''/E'$) de um material, (Figura 22). A interpretação de um diagrama contendo essas variáveis possibilita a caracterização de um material quanto às suas propriedades físicas como rigidez, grau de vulcanização (cura), grau de tensões internas congeladas em peças moldadas e tenacidade.^{16,17}

O módulo de armazenamento E' é definido como a tensão em fase com a deformação senoidal dividida pela deformação, é a medida de energia armazenada e recuperada por ciclo quando sistemas diferentes são comparados na mesma amplitude de deformação.¹⁸

O módulo E'' é definido como a tensão 90° fora de fase em relação a solicitação dividido pela deformação, é a medida de energia dissipada ou perdida em forma de calor por ciclo senoidal de deformação, quando diferentes sistemas são comparados na mesma amplitude de deformação.¹⁸

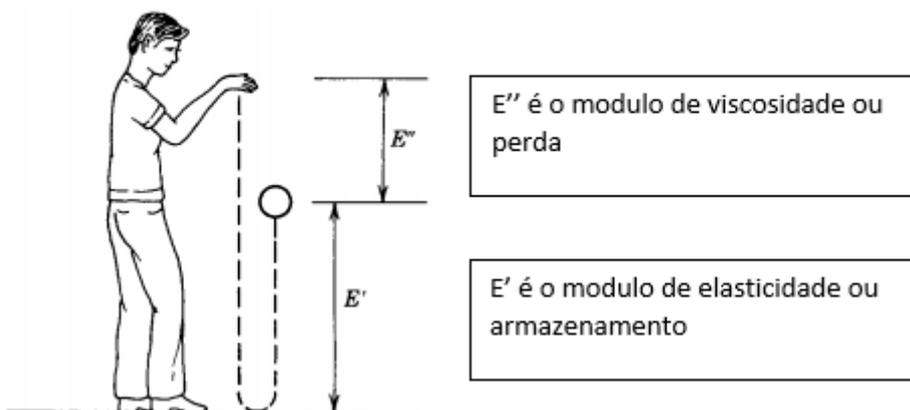


Figura 22- Definição simplificada de E' e E'' .¹⁹

Entre os diversos modos de medida para flexão disponíveis, um dos mais comuns e utilizado neste estudo é o de flexão em três pontos com solicitação forçada e frequência mantida constante. O corpo de prova é fixado nas suas laterais e sofre força na área central (Figura 23).^{16,20}

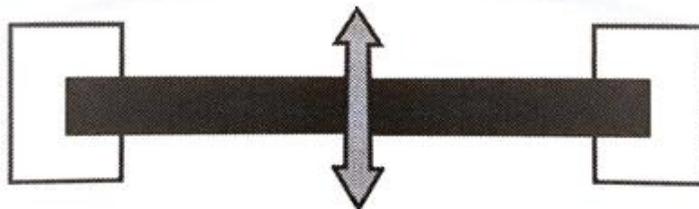


Figura 2311 - Modo de processamento flexão com três pontos.¹⁶

Para a análise térmica dinâmico-mecânica foi utilizado o equipamento DMA 2980 TA Instruments. Para a análise, os corpos de prova foram fixados no suporte de dois pontos. Seguindo o manual do equipamento, a pressão de aperto dos parafusos foi de 1,02 N·m, para chegar a este valor foi utilizado uma chave allen com regulagem de força.

O comportamento dinâmico-mecânico do material foi medido mantendo a solicitação forçada e quantidade de ciclos oscilatórios por segundo fixas. A frequência utilizada foi de 1 Hz e o material foi exposto a uma rampa de aquecimento de 3°C/min entre 25°C e 150°C.

Com auxílio de um paquímetro digital da marca Mitytoy (0,01 – 150mm), determinou-se a distância entre o ponto de fixação e o apoio móvel, a largura e a espessura do corpo de prova para então dar entrada dos dados no software do equipamento. As medidas dos três diferentes materiais testados assim como o procedimento de análise instrumental realizado pelo equipamento se encontram nas tabelas abaixo:

Tabela 4 - Medidas dos corpos de prova utilizados no DMTA.

	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)
Epóxi	17,59	9,98	3,29
Estireno	17,82	9,90	3,03
MMA	17,83	9,96	3,33

Tabela 5 - Etapas do procedimento realizado no aparelho de DMTA.

Etapas	Procedimento de análise instrumental
1º	Armazenamento de dados: ativado
2º	Equilibrar temperatura em 25.00°C
3º	Manter isotérmico por for 10.00 min
4º	Rampa de aquecimento de 3.00°C/min até 150.00°C
5º	Fim do método

4.7 TESTE DE FLEXÃO

Propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande importância, há uma série de requisitos e exigências que devem ser atendidas para que se possa aplicar este tipo de material. O teste de flexão permite avaliar o comportamento de um corpo de prova que é submetido a uma força axial e traz informações relevantes para avaliar a aplicabilidade do material em produtos ou peças.²⁰ Assim como no teste de DMTA, o ensaio foi realizado em modo de processamento de três pontos.

No tratamento dos dados gerados pelo equipamento, é possível gerar um gráfico de tensão por deformação e plotar a inclinação da tangente da curva (m), necessária para o cálculo de módulo de elasticidade (E_f) dos distintos materiais testados, uma importante informação para a avaliação da aplicabilidade do compósito.²¹

“O módulo de elasticidade é a razão, dentro do limite de elasticidade entre a tensão de deflexão e a deformação correspondente”.²⁰

Uma vez que o comportamento inicial de um gráfico de tensão por deformação é linear, pode-se afirmar que o material estava dentro do limite de elasticidade (tensão máxima que um material elástico pode suportar sem sofrer deformações permanentes), o que torna possível determinar o módulo de elasticidade tangente segundo a seguinte equação:

$$E_f = L^3 m / 4 x b d^3 \quad (2)$$

Equação 2 - Equação para cálculo do módulo de elasticidade, sendo "L" a distância entre os apoios, "m" inclinação da tangente da curva, "b" a largura do corpo de prova e "d" a espessura do corpo de prova.²⁰

Para o teste de flexão foi utilizado o modo de solitação em dois pontos (Figura 22). O procedimento de análise executado no mesmo equipamento, DMA 2980 TA Instruments. Os corpos de prova foram ajustados em um apoio fixo lateral, para que o carregamento fosse realizado por meio do apoio central móvel. A rampa de força foi configurada para ir até o limite do equipamento que é de 18N.

Por fim, foram tomadas as medidas dos corpos de prova com o paquímetro Mitytoy (0,01 – 150mm) (Figura 24), e o equipamento foi configurado para plotar os resultados em função da tensão de deformação em Megapascal (MPa) e a deformação axial da peça em micrometros. Essas informações servirão como base para o cálculo do módulo de elasticidade tangente.



Figura 24 - Paquímetro digital utilizado para medir as dimensões dos corpos de prova. Fonte: Autor

Tabela 6 - Etapas do procedimento realizado no aparelho de DMTA para o teste de flexão.

Etapas	Procedimento de análise instrumental
1º	Armazenamento de dados: ativado
2º	Equilibrar a temperatura em 35,00 ° C
3º	Manter isotérmico por 1,00 min
4º	Força de rampa 1.000 N / min a 18.000 N
5º	Fim do método

4.8 DENSIDADE APARENTE

Atualmente é possível encontrar peças com materiais compósitos nas mais diversas áreas da indústria como a da aviação, naval e automobilística. Peças produzidas com misturas de resina e fibra de vidro ganharam mercado por apresentarem uma elevada resistência mecânica associada a um baixo peso. Fatores como performance e economia de combustível estão diretamente relacionados com o peso do produto final.^{4,5} Visando avaliar esta propriedade dos materiais compósitos produzidos, foi feito um estudo sobre a densidade aparente.

Após a produção dos corpos de prova dos três diferentes polímeros testados, eles foram pesados em uma balança da marca SHIMADZU com precisão de cinco casas decimais com o intuito de verificar a densidade aparente dos materiais. Importante observar que a densidade aparente desconsidera a presença de ar que eventualmente permeou o corpo de prova, servindo como uma medida prática do peso real que o material apresentou.

As determinações de massa foram realizadas para os três materiais testados e em triplicata, então foi calculada a média aritmética simples para fins de comparação.

Medidas de comprimento, largura e profundidade das peças foram tomadas com paquímetro e a densidade aparente dos corpos de prova foi determinado através da divisão entre a massa pesada e o volume aparente calculado.

Para cálculo do volume, densidade e média foram usadas as seguintes relações, respectivamente:

$$\text{Volume} = \text{Comprimento (mm)} \times \text{Largura (mm)} \times \text{Espessura (mm)} \quad (3)$$

Equação 3 - Cálculo para encontrar o volume de um material.

$$\text{Densidade aparente} = \text{Massa (g)} / \text{Volume (mm}^3\text{)} \quad (4)$$

Equação 4 - Cálculo para encontrar a densidade aparente de um material.

$$\text{Média aritmética simples} = \Sigma X/N \quad (5)$$

Equação 5 - Cálculo para encontrar a média aritmética simples, sendo "X" as massas dos corpos de prova e "N" o número de corpos de prova testados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão ilustradas as massas dos reagentes utilizados ao longo das etapas de preparo da resina poliéster insaturada.

Tabela 7 - Massas pesadas durante a etapa experimental de produção dos materiais compósitos.

Espécies	Resina base (g)	Monômero (60%)* (g)	Butanox (1%)* (g)	Octanoato de cobalto (0,175%)* (g)
Estireno	12,179	18,265	0,2938	0,045
MMA	11,5434	17,3722	0,2908	0,0635

* Porcentagem em massa

Os corpos de provas dos compósitos produzidos de acordo com o procedimento experimental estão ilustrados na Figura 25.



Figura 12 - Corpos de provas produzidos com MMA, resina epóxi e com estireno da esquerda para direita.

5.1 TERMOGRAVIMETRIA - TG

É possível avaliar a temperatura de degradação do material polimérico na faixa de temperatura escolhida sem interferência da fibra de vidro, que tem ponto de fusão próximo a 1260°C. Os dados das análises de termogravimetria foram tratados com o software “TA Universal Analysis”, e as curvas referentes a cada um dos materiais compósitos testados são mostradas nas figuras 27-29.

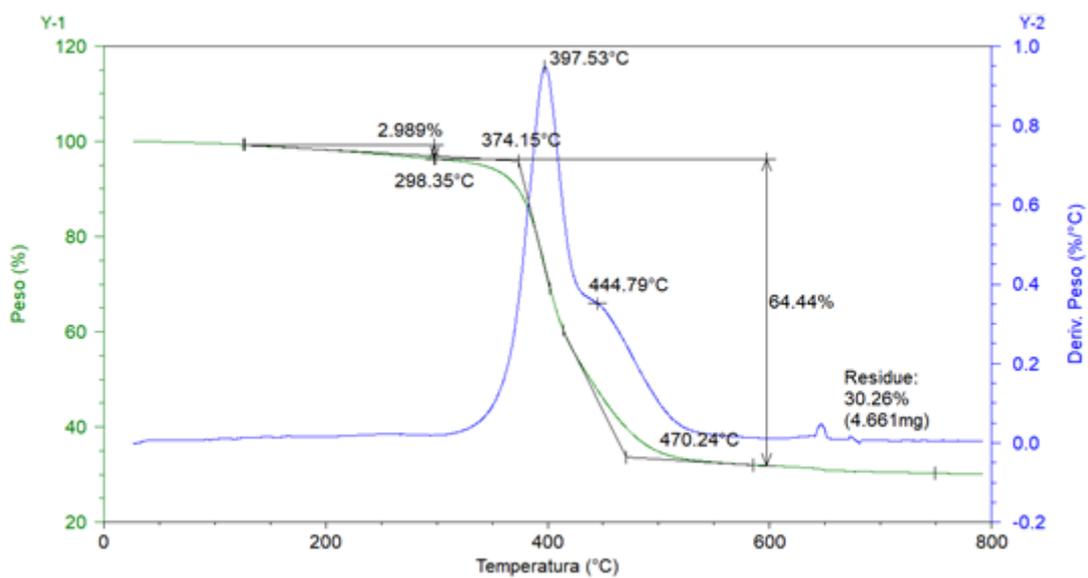


Figura 13 - Curva de TGA e DTG para o compósito com resina epóxi + fibra de vidro.

O corpo de prova contendo resina epóxi e fibra de vidro apresenta uma pequena perda de massa abaixo de 300°C possivelmente por parte dos reagentes de partida não ter reagido completamente com o endurecedor (Figura 27).

Em 374,15°C observa-se a T_{onset} , que está relacionada com o início extrapolado do evento térmico de degradação do material polimérico o qual termina em torno de 500°C. A curva derivada da perda de massa do material (linha azul), mostra a temperatura de 397.53°C, como o valor máximo da derivada e ilustra a temperatura na qual há a maior taxa de perda de produto volátil.

Uma segunda perda de massa é observada em 444,79°C causado pela degradação de algum dos componentes da resina que precisou de maiores temperaturas para degradar.

Por fim, foi possível quantificar a massa de resina utilizada na laminação dos corpos de prova contendo fibra de vidro, 30,26% (4,661mg) do material compósito era referente a fibra de vidro e 64,44% à resina epóxi, desconsiderando a parcela de voláteis observada em temperaturas abaixo da T_{onset} .

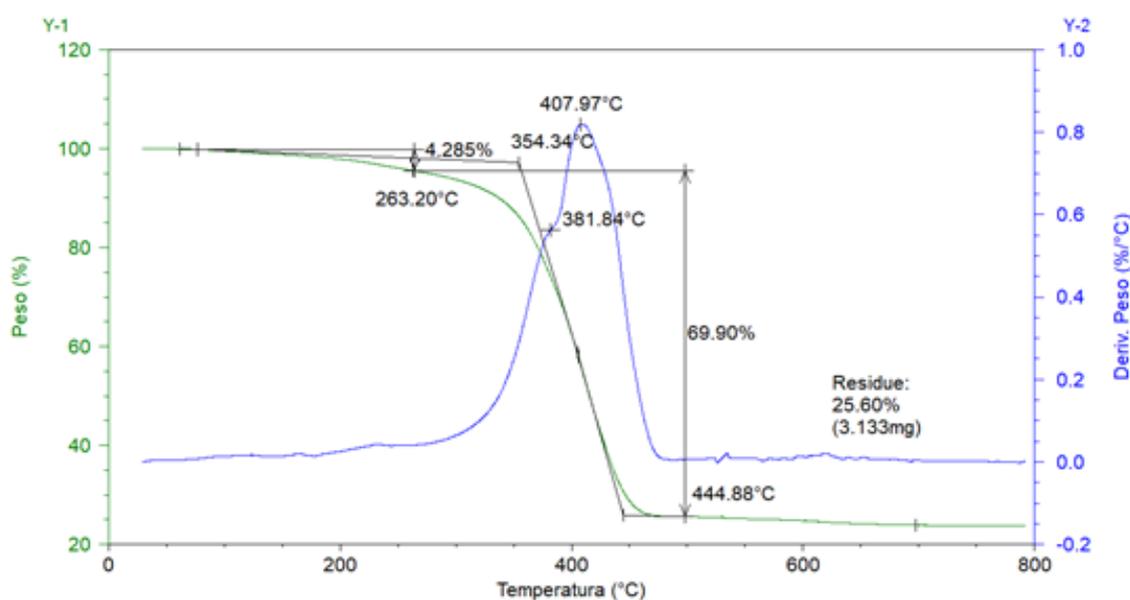


Figura 14 - Curva de TGA e DTG para o compósito da resina poliéster insaturada reticulada com estireno + fibra de vidro.

De forma análoga, o corpo de prova contendo a resina poliéster sintetizada com o monômero estireno apresentou perda de massa de 4,285% no início do aquecimento até a temperatura de 263,20 °C. Possivelmente esse comportamento surgiu devido aos monômeros que não reagiram completamente e volatilizaram (Figura 27).

Entre 354,34°C e 444,88°C observa-se a principal perda de massa referente à degradação da cadeia carbônica da matriz do compósito com a temperatura máxima de degradação em 407,97°C. Foi igualmente avaliada a perda de massa do corpo de prova, sendo 25,60% em massa referente à fibra de vidro e 69,90% ao polímero.

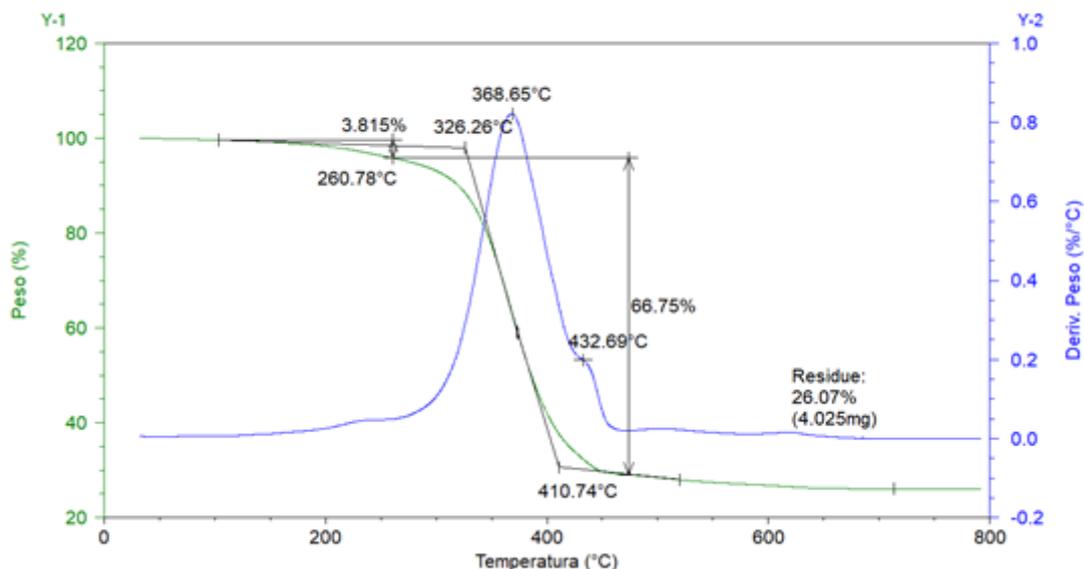


Figura 15 - Curva de TGA e DTG para o compósito resina poliéster insaturada reticulada com MMA + fibra de vidro.

Da mesma forma, o corpo de prova contendo a resina poliéster sintetizada com o monômero MMA apresentou perda de massa de 3,815% no início do aquecimento até a temperatura de 260,78 °C, devido aos monômeros que não reagiram completamente e volatilizaram e degradação da cadeia polimérica é observada entre 326,26°C e 410,74°C (Figura 28).

A temperatura máxima de degradação ocorreu em 368,65°C. No final do experimento foi possível quantificar a composição mássica do corpo de prova, sendo 26,07% em massa referente a fibra de vidro e 66,75% ao polímero.

5.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC

Esta técnica foi utilizada para a determinação da temperatura de transição vítrea e investigação sobre a reação de cura dos materiais. A técnica de calorimetria exploratória diferencial identifica a transição vítrea através da variação na capacidade calorífica do material, que se manifesta como a variação da linha base da curva gerada na técnica.

Com auxílio do software TA Universal Analysis, foi possível determinar a temperatura em que o evento térmico teve início (T_{onset}), a temperatura em que o evento termina (T_{endset}) e, conseqüentemente, a transição de segunda ordem

T_g, que pode ser observada entre as duas temperaturas. As curvas referentes a cada um dos materiais compósitos testados são mostradas nas figuras 29-31.

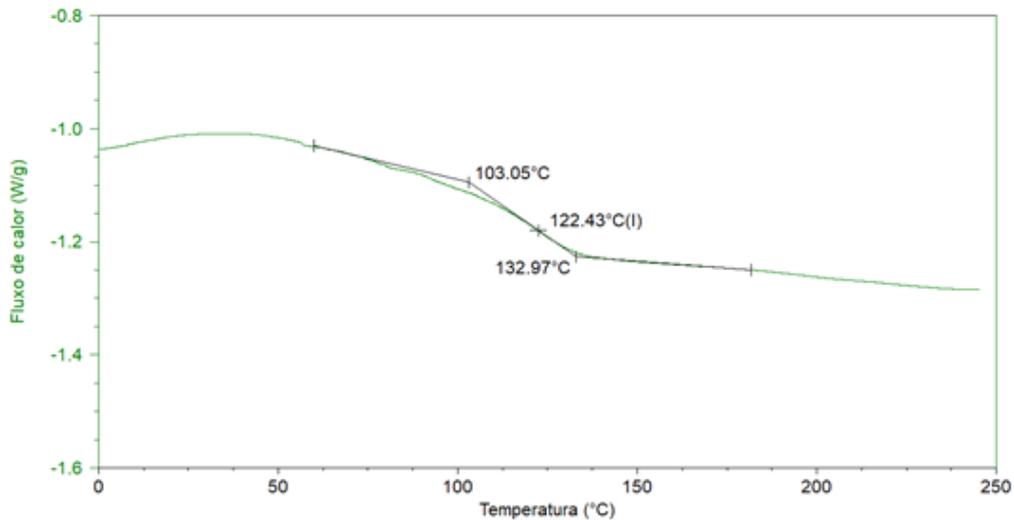


Figura 16 - Curva de DSC para o compósito com resina epóxi.

Para o corpo de prova produzido com resina epóxi e fibra de vidro, a T_g do material foi de 122,43°C.

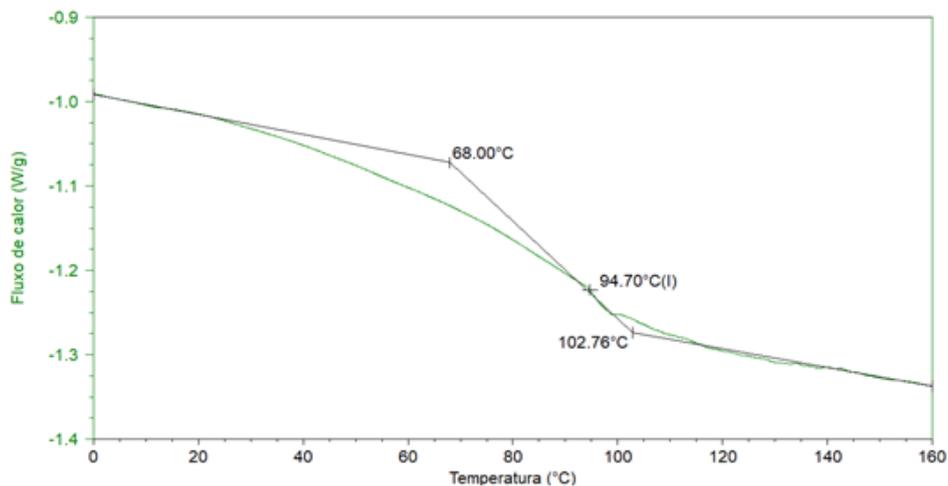


Figura 17 - Gráfico dos resultados obtidos no teste de DSC para resina com estireno.

Para o corpo de prova produzido com resina poliéster e monômero estireno, a T_g foi de 94,70°C e a transição vítrea ocorreu num grande intervalo de temperatura. Comparando com os resultados de DMTA (serão mostrados

posteriormente) foi possível concluir que o alargamento é devido a uma segunda Tg que não pode ser distinguida pela técnica de DSC.

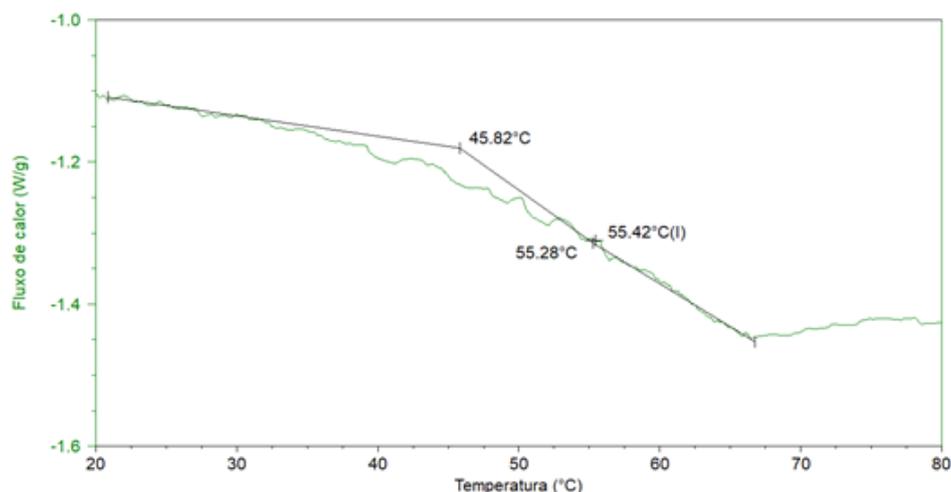


Figura 18 - Curva de DSC para o composto da resina com MMA.

Para o corpo de prova produzido com resina poliéster e monômero MMA, a Tg observada foi de 55,28°C.

Com base nos resultados de Tg pode-se inferir que o composto com resina epóxi apresenta maior grau de reticulação (maior Tg) seguida pela resina obtida com estireno e a curada com MMA. Nas curvas de DSC do 1º aquecimento todos os compostos apresentaram um sinal exotérmico indicando uma reação não completa nas condições de cura empregadas. Contudo a intensidade dos picos foi diferente, as resinas poliéster obtidas com estireno e MMA apresentaram um pico relativamente maior frente à resina epóxi. As curvas de DSC para o primeiro e segundo aquecimento constam no ANEXO – 1.

5.3 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA - DMTA

O comportamento apresentado pelos três diferentes materiais submetidos ao teste de análise térmica dinâmico-mecânica foi analisado com auxílio do software TA Universal Analysis. Os gráficos apresentam o módulo de armazenamento, módulo de perda e a $\tan\delta$ dos materiais compostos (Figuras 32-34).

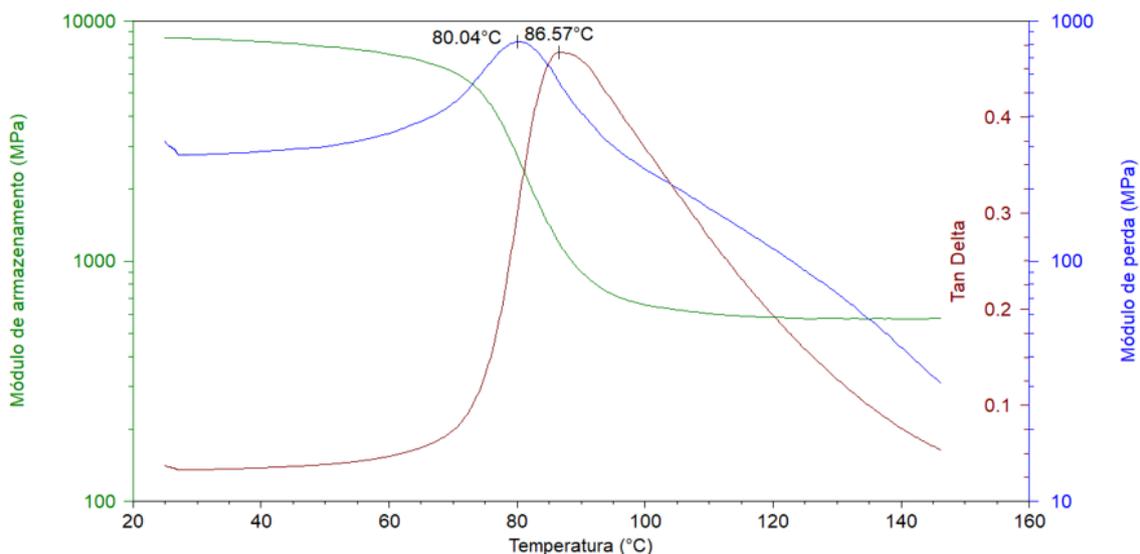


Figura 19 - Gráfico dos resultados obtidos no teste de DMTA para resina epóxi.

Nas análises de DMTA o compositivo com resina epóxi apresentou um comportamento mais bem definido, com E' , E'' e $\tan \delta$ usuais. Até 60°C o material começou a apresentar uma pequena redução no seu módulo de armazenamento, isto significa que ainda apresentava uma alta capacidade de absorver energia e devolvê-la ao sistema, ou seja, o comportamento estava mais próximo de uma resposta elástica do que viscosa. Após ocorreu uma queda abrupta do módulo indicando a região de transição vítrea seguida pelo platô elástico. A região de fluxo viscoso não foi observada, o que é característico de um polímero reticulado.

Já o aumento do módulo de perda com máximo em 80,04°C, evidencia que o material passa a ter um comportamento viscoso e a maior parte da energia envolvida na solitação mecânica é dissipada principalmente na forma de calor.

A curva de $\tan \delta$ representa o fator de amortecimento interno, e o seu valor máximo observado na temperatura de 86,57°C pode ser considerado como a transição vítrea do material, onde há o início do movimento dos segmentos de cadeia polimérica. ^{16,17}

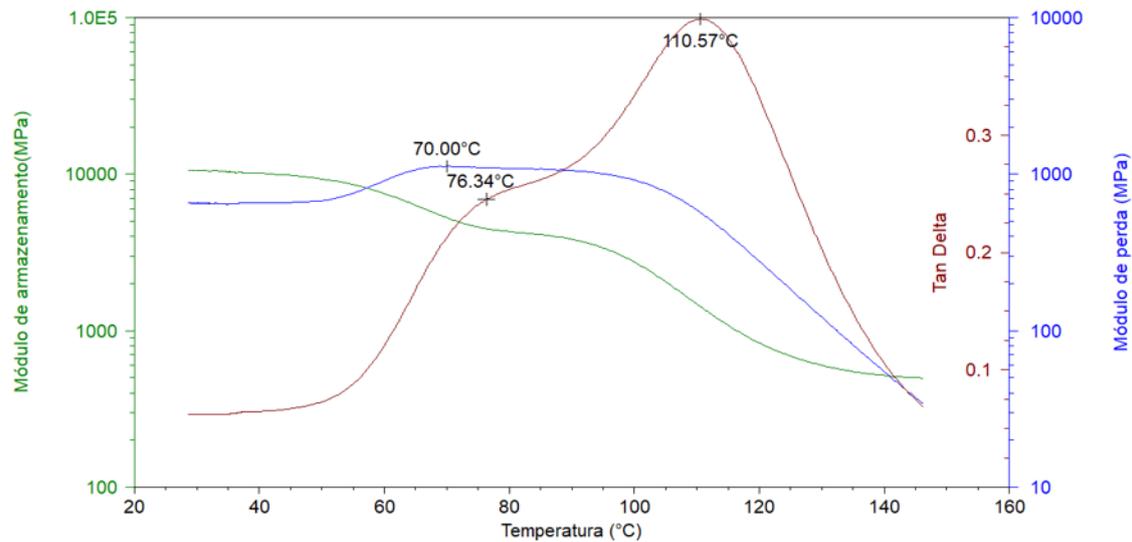


Figura 20 - Gráfico dos resultados obtidos no teste de DMTA para resina com estireno.

A análise do corpo de prova produzido com resina poliéster a partir do estireno e fibra de vidro apresentou um comportamento atípico. O módulo de armazenamento apresenta uma queda expressiva para temperaturas a partir de 40°C.

O máximo valor na curva do módulo de perda (70,00°C) evidencia o instante em que o compósito passa a dissipar a maior parte da energia recebida pela solicitação mecânica. Aqui há outra diferença de comportamento quando comparado com o compósito de epóxi, o material não diminui o módulo de perda instantaneamente. Após o pico máximo no módulo de perda, normalmente os materiais passam a perder a capacidade de dissipação de energia, pois há um maior distanciamento entre os segmentos amorfos, o que diminui o atrito interno.

Porém a curva da $\tan\delta$ apresentou dois picos, referentes a duas transições vítreas que ajudam a compreender o decaimento menos acentuado do módulo de perda. É possível observar que o processo de cura se deu de forma heterogênea, diferentes regiões apresentaram graus de reticulação distintos, com possível formação de homo poliestireno nos interstícios do material. Assim o compósito apresentou duas temperaturas de transição vítrea, 76,34°C e 110,57°C. ^{10,23}

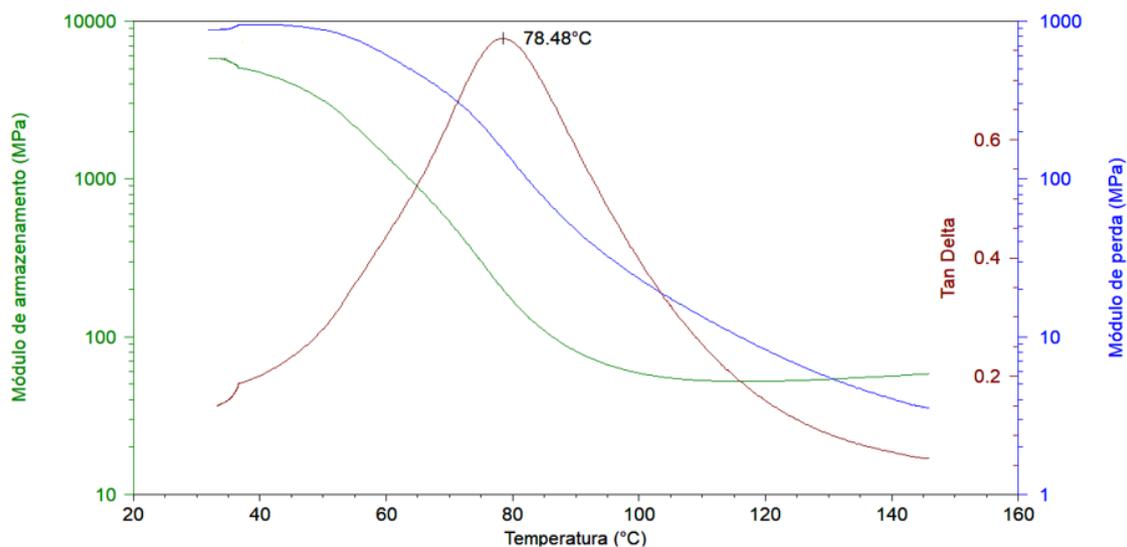


Figura 21 - Gráfico dos resultados obtidos no teste de DMTA para resina com MMA.

O compósito com MMA demonstrou perda no módulo de armazenamento logo no início do aquecimento. Isso significa que capacidade de absorver energia e devolvê-la ao sistema já decai para temperaturas baixas, quando comparado com os outros materiais testados.

Para a faixa de temperatura avaliada, não foi possível observar o início do aumento do módulo de perda, indicando que o compósito passa a dissipar parte da energia recebida pela solicitação mecânica de forma significativa em temperaturas próximas a 40°C.

O valor máximo encontrado no pico da curva $\tan\delta$ indica que a temperatura de transição vítrea do material foi de 78,48 °C.

5.4 análise comparativa entre DSC – DMTA

Tabela 8 - Comparação entre resultados obtidos pelas técnicas DSC e DMTA.

	Transição vítrea (°C) – DSC 20°C/min	Transição vítrea (°C) – DMTA 3°C/min
Epóxi	122,4	86,6
Poliéster	94,7	76,3 - 110,6
MMA	55,3	78,5

A determinação da Tg pela técnica de DSC, é baseada na variação da capacidade calorífica do material. É uma técnica amplamente usada, porém a

sensibilidade é menor, pois é uma transição termodinâmica de segunda ordem. Já no DMTA, a variação do módulo de armazenamento entre o estado vítreo e o estado elástico é de 2-3 ordens de grandeza, o que torna a técnica mais sensível para determinação da Tg.

É importante também observar que a técnica DSC é sensível a massa de amostra pesada e que essa continha fibra de vidro na sua estrutura, o que torna a massa efetiva de resina a ser caracterizada pela técnica ainda menor e pode justificar as transições vítreas não aparecerem de forma mais evidente.

Apesar de encontrar diferentes valores de Tg, ambas as técnicas apontam para uma maior fragilidade do compósito de MMA. Tanto no DSC, quanto no DMTA o material apresentou a menor Tg.

Considerando que o compósito de estireno apresentou uma primeira Tg em 76,3°C, é justificável concluir que o compósito epóxi possui a cadeia mais rígida. Uma vez que a Tg do material tende a aumentar com o aumento de ligações cruzadas, é provável que o compósito de resina epóxi tenha formado um maior número de ligações cruzadas, principalmente devido a presença de aminas primárias em sua formulação.

5.5 TESTE DE FLEXÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos pelo teste de flexão para os três compósitos testados. Os materiais produzidos com resina epóxi, MMA e estireno foram analisados em triplicata a fim de se obter uma média aritmética simples entre os resultados e minimizar os desvios gerados por erros experimentais.

Os gráficos, assim como a inclinação da reta (m) foram produzidos com auxílio do software TA Universal Analysis (Figuras 35-37).

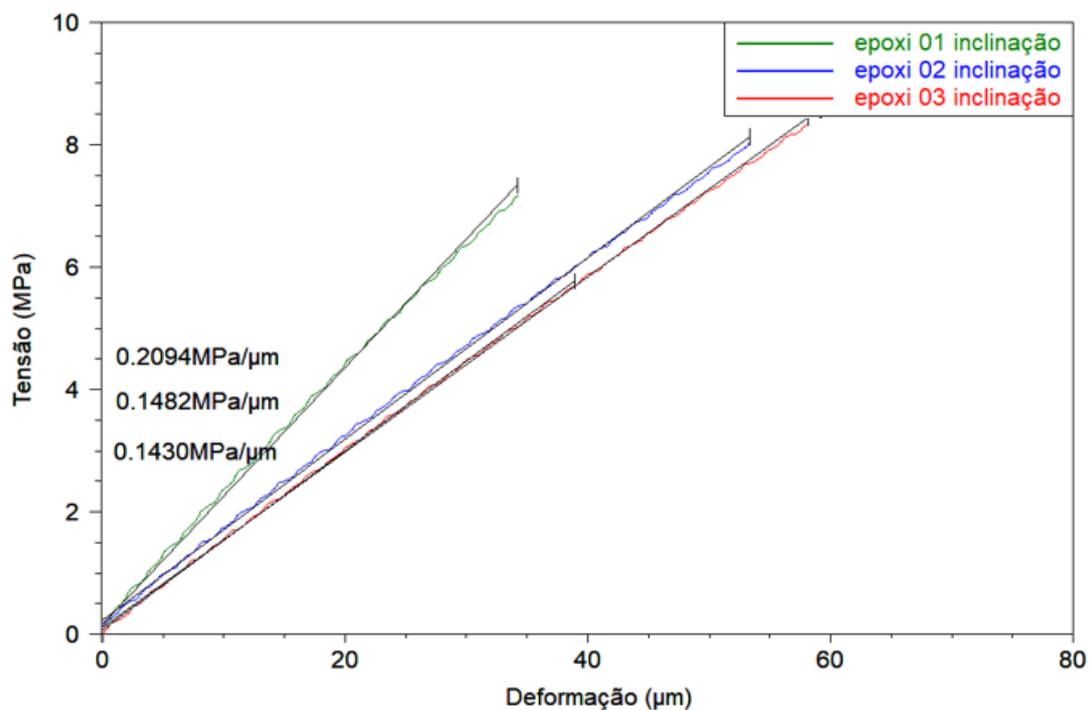


Figura 22 - Gráfico dos resultados obtidos em triplicata no teste de flexão para resina epóxi.

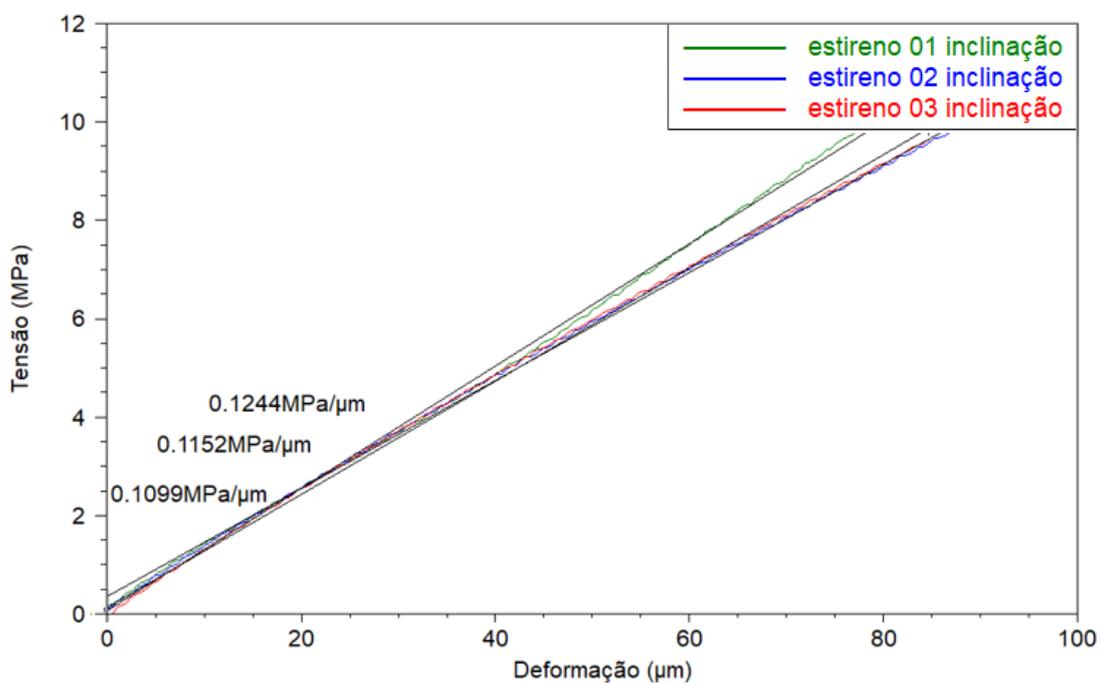


Figura 23 - - Gráfico dos resultados obtidos em triplicata no teste de flexão para resina com estireno.

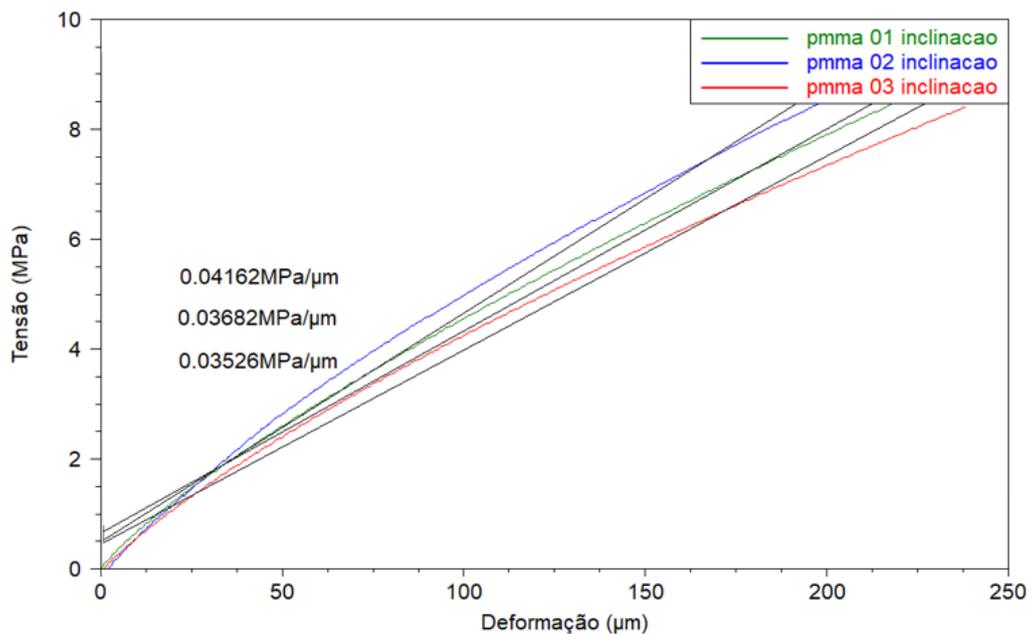


Figura 24 - - Gráfico dos resultados obtidos em triplicata no teste de flexão para resina com MMA.

As dimensões dos corpos de prova assim como os valores da inclinação da reta (m) são ilustradas nas tabelas 9 e 10.

Tabela 9 - Medidas de comprimento e valores de inclinação da reta encontrados nos gráficos do teste de flexão, para os três materiais em triplicata.

Medidas	Epóxi			Estireno			MMA		
	corpo 1	corpo 2	corpo 3	corpo 1	corpo 2	corpo 3	corpo 1	corpo 2	corpo 3
Comprimento (mm)	17,82	17,89	17,81	17,66	17,72	17,63	17,85	17,7	17,74
Largura (mm)	10,17	10,14	10,13	9,85	9,85	9,84	9,99	9,96	9,96
Espessura (mm)	3,31	3,33	3,29	3,01	3,05	3	3,23	3,1	3,3
Inclinação* (MPa/mm)	209,4	148,2	143	115,2	124,4	109,9	36,82	41,62	35,26
Inclinação (MPa/μm)	0,21	0,15	0,14	0,12	0,12	0,11	0,04	0,04	0,03526

*Conversão da inclinação obtida em MPa/μm para MPa/mm foi realizada para fins de cálculo.

Através da equação (2) foi possível construir a Tabela 10:

Tabela 10 - Valores para os módulos de elasticidade dos materiais.

Módulo elasticidade Mpa/mm ²	Epoxi	Estireno	MMA
corpo 1	803,22	590,51	155,51
corpo 2	566,56	619,18	194,45
corpo 3	559,85	566,68	137,49
Média	643,21	592,12	162,49

A interpretação dos resultados permite afirmar que o material compósito oriundo da resina epóxi tem maior rigidez, ou seja tende a deformar menos que os outros corpos de prova testados, fato evidenciado pelo maior valor no módulo de elasticidade que foi de 643,21 MPa/mm².

O compósito produzido com estireno apresentou comportamento similar ao material com resina epóxi, o módulo de elasticidade foi de 592,12 MPa/mm².

Já os corpos de prova com MMA se diferenciaram expressivamente dos demais, revelando um módulo de elasticidade de 162,48 MPa/mm², valor bem abaixo quando comparado com outros materiais. Esse resultado sinaliza que o compósito de MMA tem menor resistência à deformação e maior ductilidade, tendendo a se alongar com maior facilidade quando comparado com os demais materiais testados.

5.6 DENSIDADE APARENTE

Relacionando a massa pesada, com o volume encontrado para cada peça, foi possível calcular a densidade aparente para cada material.

Tabela 11 - Medidas das dimensões dos corpos de prova e suas respectivas massas.

Medidas	Epóxi			Estireno			MMA		
	corpo 1	corpo 2	corpo 3	corpo 1	corpo 2	corpo 3	corpo 1	corpo 2	corpo 3
Comprimento (mm)	59,75	59,51	60,07	59,8	59,58	59,77	59,98	59,86	60,1

Largura (mm)	10,21	9,99	10,01	9,85	9,9	9,89	10	9,97	9,98
Espessura (mm)	3,36	3,38	3,35	3,01	3,18	3,05	3,15	3,09	3,29
Massa (g)	2,8197	2,7514	2,8139	2,4523	2,5786	2,4742	2,5921	2,5411	2,7356

Tabela 12 - Valores de densidade aparente encontrados para os corpos de prova testados.

Medidas	Epóxi			MMA			Estireno		
	Corpo 1	Corpo 2	Corpo 3	Corpo 1	Corpo 2	Corpo 3	Corpo 1	Corpo 2	Corpo 3
d (g/mL)	1,376	1,369	1,397	1,372	1,378	1,386	1,383	1,375	1,372
Média d (g/mL)	1,38059			1,37871			1,37673		

Analisando os resultados, é possível afirmar que todos os três materiais apresentaram valores próximos de densidade aparente, porém em peças de tamanho maiores esta diferença se torna mais significativa. De modo geral, as resinas com estireno e MMA apresentaram resultados mais interessantes sobre o ponto de vista do peso, porém cabe salientar que o teor de fibra de vidro nestes compósitos também é menor, conforme o teste de TG .

LEVANTAMENTO FINANCEIRO

Foi feito um levantamento sobre valores de mercado para resinas epóxi e poliéster. Existem inúmeras variações de composição dentro de cada grupo de resina e seus endurecedores, sendo possível encontrar os mais variados valores, de modo geral, resinas epóxi custam três vezes mais do que resinas poliéster.⁴

A resina epóxi utilizada para produção dos corpos de prova avaliados neste estudo é da Huntsman Química Brasil Ltda. Foi feito um orçamento com a empresa MAXEPOXI de São Paulo que revende este material. Os componentes ARALDITE LY 5052 e ARADUR® CH 5052 custam respectivamente R\$ 113,60

e R\$ 185,60 por kg. Como a proporção de mistura é de 100 parte de ARALDITE LY 5052 para 38 de ARADUR® CH 5052, o valor total do produto por kg é de R\$ 196,86.

Já resina poliéster utilizada neste estudo foi sintetizada na própria universidade. Foi feito um levantamento no site da empresa Sigma-Aldrich, para avaliar o custo para produção de 1 kg de resina poliéster insaturada e sua cura com monômeros de estireno e MMA. Para a síntese da resina poliéster foi considerada a proporção de 1,0:0,5:0,5 em mol de propileno glicol, anidrido maleico e anidrido ftálico respectivamente, 1% em massa de iniciador Pmek, 0,175% em massa de octanoato de cobalto, e 60% em massa de monômero de estireno ou MMA. Com os dados encontrados no site da empresa foi construída a Tabela 13.

Tabela 13 - Custo de aquisição de produtos para produção de 1 kg de resina poliéster insaturada e sua cura, obtidos no site da empresa Sigma-Aldrich.

	Anidrido ftálico (99%)	Anidrido maleico (99%)	Propileno glicol	Pmek	Octanoato de cobalto	Estireno (99%)	MMA (99%)
Preço por kg (R\$)	151,0	332,0	212,0	4333,3	3343,3	161,7	382,0
Massa molecular (g/mol)	148,12	98,06	76,09	210,2	345,34	104,15	100,12
Quantidade para 1 kg de resina curada (kg)	0,1487	0,0985	0,1527	0,01	0,00175	0,6	0,6
Custo para 1 kg de resina	22,5	32,7	32,4	43,3	5,9	97,0	229,2
Custo total para cada monômero (R\$)						233,7	365,9

O custo para produzir 1 kg de resina poliéster insaturada curada com monômeros de estireno e MAA é de aproximadamente R\$ 233,7 e R\$ 365,9 respectivamente.

A fim de estabelecer uma comparação, foi feita a cotação com a empresa FIBERGLASS de Porto Alegre referente a uma resina poliéster insaturada com

composição similar. A resina poliéster ARAZYN 50502 tem valor de R\$ 22,80 por kg de produto, e o catalisador para 1 kg de resina custa R\$ 7,00. O valor total do produto é de R\$ 29,80.

Alguns aspectos ajudam a compreender a diferença de preço encontrada entre a resina poliéster insaturada sintetizada em laboratório e a encontrada no mercado. Os reagentes encontrados no site da empresa Sigma-Aldrich têm pureza elevada e foram cotados em quantidades pequenas, o que pode justificar a grande diferença de valor.

Uma quarta cotação foi realizada na empresa FIBERGLASS de Porto Alegre para avaliar o custo de uma resina epóxi não certificada para área de aviação. A resina ARALDITE GY custa R\$ 44,00 por kg e catalisador ARADUR 2963 para esta quantidade de resina custa R\$ 48,00. O valor total do produto é de R\$ 92,00 por kg.

É possível notar uma diferença expressiva entre a resina epóxi homologada para área de aviação quando comparada com as demais. Entre a resina poliéster e a resina epóxi não homologada a diferença de preço ficou próxima da tendência de mercado, em que resinas epóxi costumam apresentar valores três vezes mais altos.

A fibra de vidro biaxial utilizada ao longo do trabalho tem valor aproximado de R\$ 10,00/m². Visto que foram utilizadas quantidades iguais de tecido em todos materiais compósitos produzidos, este valor não foi considerado relevante.

Com este levantamento é possível constatar que alterações nas propriedades da resina poliéster testada são de grande relevância para o mercado, uma vez que o material é comercializado a valores relativamente baixos e se tornaria ainda mais atrativo.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou as propriedades mecânicas e térmicas de três resinas diferentes quando aplicadas sobre uma mesma matriz, contendo duas camadas de fibra de vidro biaxial de 825g/m². As técnicas de DSC, DMTA, Termogravimetria e teste de flexão tornaram possível comparar informações importantes como transição vítrea, temperatura de decomposição e

comportamento sobre tensão dos materiais testados. Com estes resultados, é possível avaliar a aplicabilidade dos materiais compósitos e suas limitações.

Foi elaborada uma tabela relacionando os resultados mais importantes referente aos materiais testados, a fim de facilitar a comparação entre eles.

Tabela 14 - Resultados mais relevantes para os testes realizados neste estudo.

	Teor de sólidos (% massa)	T _{onset} (°C)	Tg DMTA	E _f (Mpa/mm ²)	Densidade (g/mL)	Custo* (R\$/kg)
Epóxi	30,26	374,15	86,57	643,21	1,38059	196,86
Estireno	25,6	354,34	76,34-110,57	592,12	1,37871	29,80
MMA	26,07	326,26	78,48	162,49	1,37673	

*Valores de custo são referentes a cotação realizada para a resina epóxi da marca Huntsman assim como a resina poliéster com composição similar a utilizada no presente estudo encontrada no mercado.

A resina epóxi já consolidada no mercado de aviação, apresentou resultados expressivos, justificando o valor de mercado superior quando comparado com resinas poliéster. Apresenta uma Tg de 86,57°C, devido ao maior grau de reticulação da resina em comparação as demais. O módulo de elasticidade aponta para uma menor deformação quando exposto as mesmas condições de força aplicadas nos corpos de prova de resina poliéster, evidenciando uma maior rigidez, contudo não foi possível avaliar a tensão de ruptura devido a limitação do equipamento. Ao expor o compósito de epóxi ao aquecimento, o material deu início a sua decomposição térmica somente a 374,15°C, valor superior aos demais materiais, que passaram a degradar em temperaturas mais baixas.

Os compósitos com resina poliéster e MMA apresentarem menor Tg, menor módulo de elasticidade e temperaturas mais baixas de decomposição térmica.

Os compósitos com resina poliéster e estireno apresentaram dois valores para Tg no DMTA, evidenciando uma cura heterogênea, ou seja, regiões com maior e menor grau de reticulação. Nos testes que avaliam propriedades mecânicas dos compósitos, o material com estireno apresentou resultados

próximos do composto de epóxi, contudo é importante salientar que devido à dificuldade de trabalhar com moldes pequenos, houve uma diferença significativa na quantidade de fibra de vidro presente em cada corpo de prova, (25,60% em massa para o estireno e 30,26% para o epóxi), o que pode ter favorecido o compósito com epóxi, devido a fibra de vidro diminuir a mobilidade das cadeias do polímero e torná-lo mais resistente.

Após uma análise de todos dados levantados neste trabalho, é possível afirmar que nas condições testadas, o compósito com resina epóxi foi o que apresentou resultados mais expressivos e dificilmente poderia ser substituído em aplicações na área de aviação, que tem alto grau de exigência quanto a propriedades como estabilidade térmica e comportamento sob estresse mecânico.

Algumas alterações podem vir a trazer melhorias aos materiais produzidos com resina poliéster e estireno. É possível promover a cura da resina em temperaturas maiores que a ambiente ou ajustes na quantidade de catalisador e homogeneização do meio reacional, com intuito de promover uma cura mais eficiente do material, proporcionando uma maior densidade de ligações cruzadas. Ainda na etapa de síntese, a obtenção de maiores massas molares da resina poliéster pode afetar positivamente a resposta do polímero aos testes realizados.

Por fim, é importante observar que o valor de aquisição de resinas poliéster é relativamente baixo, estudos visando aproximar o desempenho mecânico deste material com os resultados observados nas resinas epóxi tornariam possível diminuir o custo envolvido na produção de veículos náuticos, terrestres e da área de aviação em valores significativos.

7 REFERÊNCIAS

1. NEWTON. E. D. **The New Chemistry**: Chemistry of New Materials. 1. Ed. Nova York. Facts on File. 2007. 212 p.
2. JONES. ROBERT M. **Mechanics of composite materials**. 2 ed. Virginia. Taylor & Francis, Inc., 1999. 519 p.
3. Ornaghi, H. L et al. Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding. J. Appl. Polym. Sci. 2010. 118: 887-896. Doi:10.1002/app.32388
4. NASSEH. J. RESINAS. In: **Manual de construção de barcos**. Nasseh. J.4. Ed. Rio de Janeiro. Booklook, 2011. Cap. 5, p. 93-125.
5. MAYS. C. G., HUTCHINSON. R. A. Adhesive classification and properties. In: Mays. C. G., Hutchinson. R. A. **Adhesives in Civil Engineering**. 1. Ed. Cambridge. Cambridge University. 1992. Cap 2 p.30-50
6. PARK S H. PARK S H. **Fireproof reinforcement panel useful for repairing reinforcement structure of concrete and tunnel and in interior decoration, comprises flame retardant panel, and fiber bundle formed on one side of flame retardant panel in projecting shape**. KR1667336-B1. 11 maio. 2016.
7. UNIV WUHAN TECHNOLOGY. Q. LIU. et al. **Low-shrinkage unsaturated polyester resin used in ship, wind power, aviation and spaceflight area comprises unsaturated polyester resin, poly vinyl acetate, polystyrene, styrene and methyl ethyl ketone**. CN105669920-A; CN105669920-B. 31 mar 2016.
8. DSM IP ASSETS. HAVEMAN et al. **Radically curable, thermosetting resin composition used to prepare cured objects used e.g. in roofing, comprises telechelic urethane methacrylate functional polyester resin, unsaturated polyester resin and methacrylate containing compound**. EP2743313-A1. 17 Dez 2012.
9. NASSEH. J. **Técnica e prática de Laminação em composites**. 1 ed. Rio de Janeiro. Jorge Naseeh. 2008. 249 p.
10. L. VILAS J. et al. **Unsaturated polyester resins cure: Kinetic, rheologic, and mechanical dynamical analysis. II. The glass transition in the mechanical dynamical spectrum of polyester networks**. Disponível em:

[https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20010101\)39:1<146::AID-POLB130>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20010101)39:1<146::AID-POLB130>3.0.CO;2-A). Acesso em: 13 de novembro de 2018.

11. SILVA, J P S F. **Optimização das Condições de Produção de Resinas de Poliéster Insaturado**: Caracterização da Situação Actual Optimização à Escala Industrial das Condições Existentes. 2008. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Técnica de Lisboa. 2008. Dissertação (Doutorado em Engenharia mecânica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. 2008.
12. PHAM. H. Q. MARKS, M. J. (2004). **Epoxy Resins**. In **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst119>
13. COSTA. L .M. et al. **Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi**. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v9n2/7935.pdf>. Acesso em: 19 de novembro de 2018.
14. MATOS. R. JIVALDO.; MACHADO. B.D. LUCI. Análise térmica: Termogravimetria. In: JR CANEVAROLO V. SEBASTIÃO. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 2. Ed. São Paulo. Artliber, 2007. Cap. 11, p. 209-208.
15. MATOS. R. JIVALDO.; MACHADO. B.D. LUCI. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: JR CANEVAROLO V. SEBASTIÃO. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 2. Ed. São Paulo. Artliber, 2007. Cap. 12, p. 229-262.
16. JR CANEVAROLO V. SEBASTIÃO. Análise térmica dinâmico-mecânica. In: JR CANEVAROLO V. SEBASTIÃO. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 2. Ed. São Paulo. Artliber, 2007. Cap. 13, p. 263-284.
17. LORANDI. P. NATÁLIA et al. **Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos**. Disponível em: http://www.uces.br/etc/revistas/index.php/scientiacumindustria/article/viewFile/4136/pdf_561. Acesso em: 13 de novembro de 2018.
18. FERRY. D. J, **Viscoelastic Properties of Polymer**. 2. Ed. Chichester, British Polymer Journal. 1980. 641 p.
19. SPERLING, L.H (2006), **Introduction to Physical Polymer Science**. 4 Ed, Pennsylvania. 2006. pág. 364

20. CANTO. B. L.; PESSAN. A. L. Resistência a tração, flexão e compressão. In: JR CANEVAROLO V. SEBASTIÃO. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 2. Ed. São Paulo. Artliber, 2007. Cap. 18, p. 341-360.
21. LIBA. D. A. **CONTROIE DA FINALIZAÇÃO DA REAÇÃO DE RESINA DE POLIÉSTER INSATURADO VIA NIR**. 2004. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.
22. ODIAN. G. **PRINCIPLES OF POLYMERIZATION**. 4. Ed. New York. Wiley Interscience. 2004. 812 p.
23. KOJI TANAK. **The Transition Phenomenon of Unsaturated Polyester Resin**. Disponível em: <https://www.journal.csj.jp/doi/pdf/10.1246/bcsj.33.1702>. Acesso em: 13 de novembro de 2018.

ANEXO 1 – CURVAS DE DSC REFERENTES AO PRIMEIRO E SEGUNDO AQUECIMENTO.

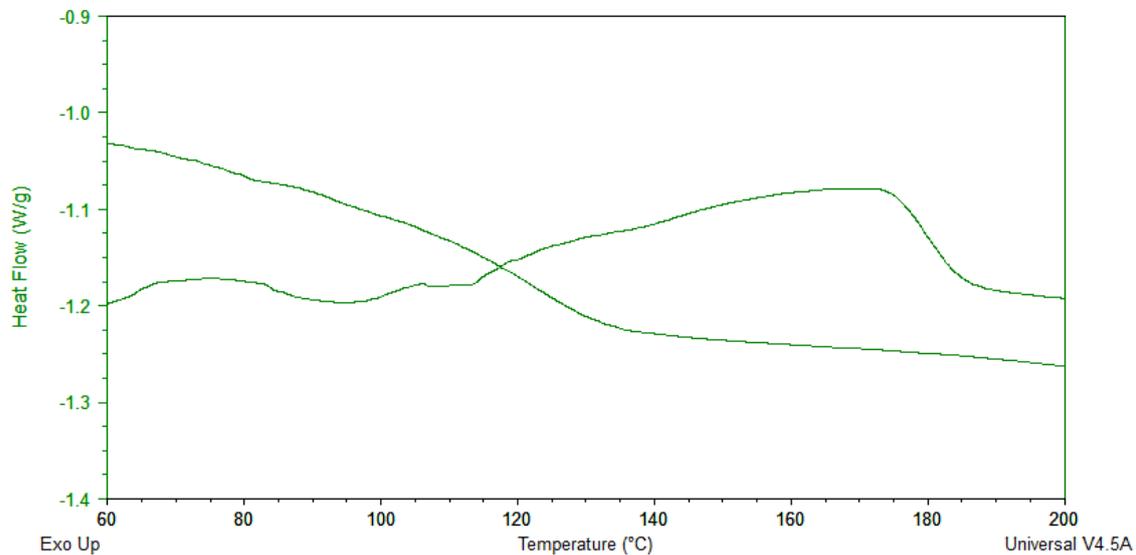


Figura anexa 1 - Curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento do compósito com resina epóxi.

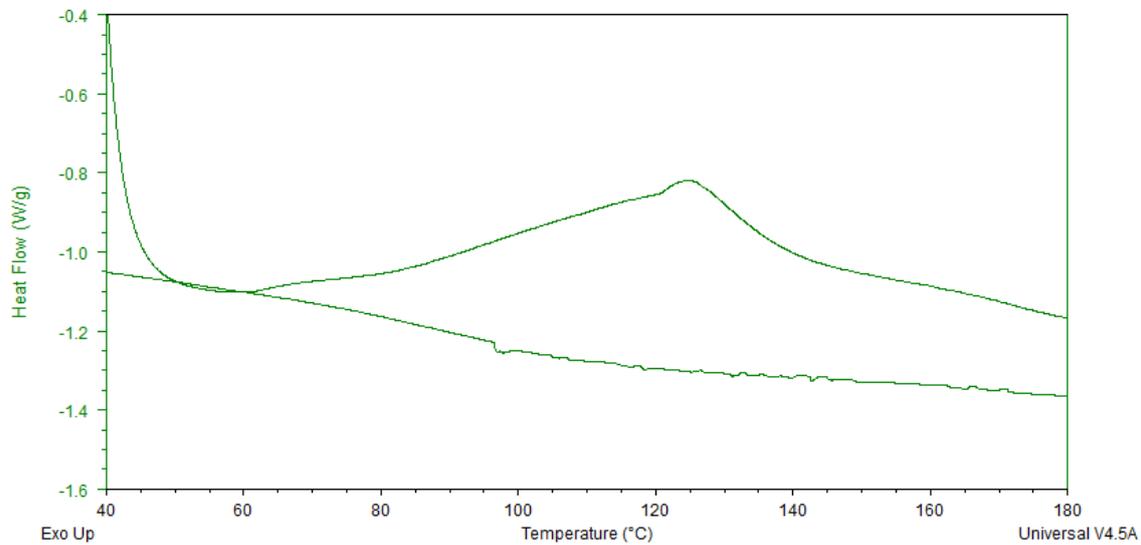


Figura anexa 2 - Curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento do compósito com resina poliéster e estireno.

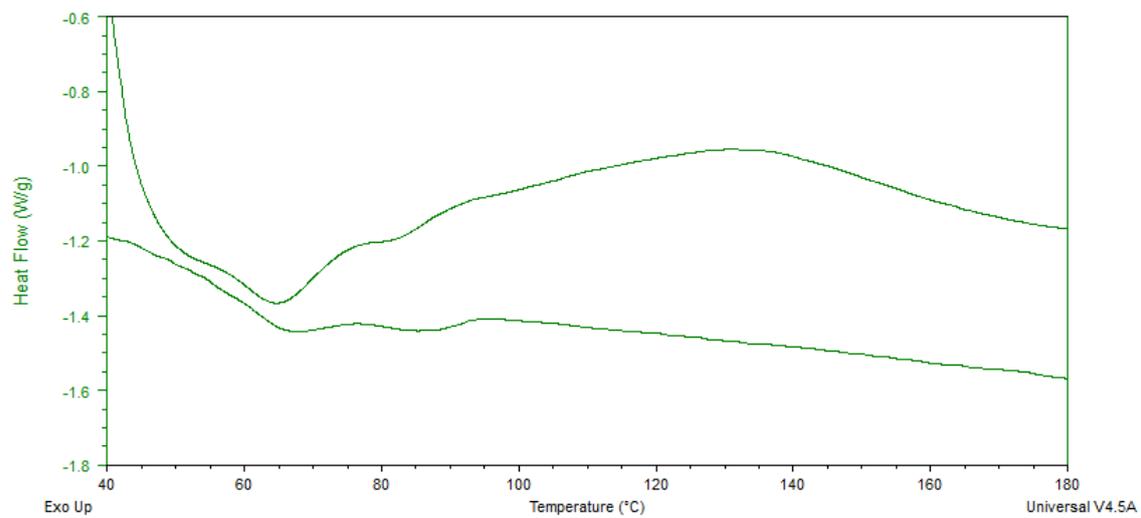


Figura anexa 3 - Curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento do compósito com resina poliéster e MMA.