

# Influência da temperatura e tempo de cura na transição vítrea da resina epóxi

Alexandre Mendes Castro\*, Edson Francisquetti†, Alexandre Luís Gasparin\*\*

## Resumo

O presente estudo determinou a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de uma resina epóxi utilizada como matriz de material compósito com tecido de fibra de carbono. Foram utilizados dois métodos distintos de cura, com o objetivo de obter uma  $T_g$  mínima e uma cura sem bolhas ou vazios internos. A aplicação dessa resina será como matriz de um compósito laminado de fibra de carbono. Para tal dois métodos de cura foram propostos, o método A e B. O método A consistiu em curar a resina em estufa com uma temperatura de cura e pós-cura mais elevadas, porém por um tempo menor do que o método B. O método A resultou em temperaturas de transição vítrea em três das cinco amostras acima dos 100°C; porém, houveram defeitos internos nas amostras no momento da cura em temperatura elevada. O método B consistiu em curar 4 amostras em temperatura mais baixa (na faixa dos 23 °C), por um período de tempo maior (24, 96, 168, 240 h). Após esse processo, submeteu-se a uma pós-cura em estufa com uma temperatura mais elevada (55 °C ou 80 °C) por 4 horas, e avaliou-se a sua  $T_g$  antes e depois do processo de pós-cura. O método B obteve todas as amostras livres de defeitos tanto no processo de cura quanto no processo de pós-cura, e apresentou uma amostra com  $T_g$  logo acima dos 90 °C após o processo de pós-cura. A aplicação do material compósito em estrutura aeronáutica será submetida a temperaturas de no máximo 80 °C. O método B foi escolhido por satisfazer os critérios de isenção de defeitos internos e uma  $T_g$  acima dos 80 °C.

## Palavras-chave

Temperatura de transição vítrea, DSC, Compósito de matriz epóxi, Processo de fabricação de material compósito, Cura de resina epóxi.

# Influence of temperature and cure time in the glass transition of epoxy resin

## Abstract

The present study aims to determine the glass transition temperature ( $T_g$ ) of an epoxy resin used as composite matrix with carbon fiber fabric, according to two different curing methods, in order to obtain a minimum  $T_g$  and one cure without bubbles or internal vacuum. The application of this resin will be as matrix of a carbon fiber laminate composite. For these two cure methods, the method A and method B were proposed. The method A consisted in curing the resin in a furnace with higher cure temperature and post-cure, but for a shorter time than method B. The method A resulted in glass transition temperatures in three of the five samples above 100 °C; however, there were internal defects in the samples at the time of curing with elevated temperature. The method B consisted of curing 4 samples at a lower temperature (about 23°C) for a longer time (24, 96, 168, 240 h). After this process, it was subjected to a cure in a post-cure oven with higher temperature (55°C or 80°C) for 4 hours and its  $T_g$  was evaluated before and after the post-cure process. The Method B obtained all samples free from defects in the curing process and in the post-cure process, and presented a sample with  $T_g$  above 90 °C after the post-cure process. The application of the composite material in aeronautical structure will be submitted to temperatures of maximum 80 °C. The method B was chosen because it met the criteria for exemption from internal defects and a  $T_g$  above 80 °C.

## Keywords

Glass transition temperature, DSC, Epoxy matrix composite, Composite material manufacturing process, Epoxy resin curing.

## I. INTRODUÇÃO

Cada vez mais o desenvolvimento de novos materiais, processos e aplicação em determinadas situações e um fator limitante para o avanço tecnológico em determinadas áreas. Entre essas áreas está a indústria aeronáutica que desde a década de 70 investe fortemente no desenvolvimento de novos

materiais. Isso porque, trata-se de um meio de transporte com alto grau de responsabilidade e com uma exigência de altos níveis de segurança e de desempenho estrutural. A seleção do material, assim como o método de fabricação de aeronaves depende do processo, da geometria e principalmente da função

\*Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Tecnologia e Engenharia de Materiais – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul; † Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - Campus Farroupilha; \*\*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul -Campus Caxias do Sul.

E-mails: alexandre.mcastro@hotmail.com, edson.francisquetti@farroupilha.ifrs.edu.br, alexandre.gasparin@caxias.ifrs.edu.br

estrutural, essa está associada aos mais variados níveis de carregamento [1].

Com o objetivo de substituir os tradicionais materiais metálicos na indústria aeronáutica e aeroespacial, os materiais compósitos permitem que seu emprego seja em grande escala. A combinação que eles proporcionam é uma baixa massa específica associada com altos valores de resistência mecânica e rigidez torna seu uso apropriado para o setor [2].

Os compósitos são produzidos quando dois ou mais materiais (ou fases) são utilizados juntos para resultar em uma combinação de propriedades que não podem ser obtidas com os materiais ou fases isoladamente. Os compósitos apresentam propriedades superiores às dos seus componentes quando analisados em separado, isto é, atuam em sinergia [3], [4].

Muitos materiais compósitos são formados por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa [4].

Os materiais compósitos com matriz polimérica consistem em uma resina como a fase matriz e fibras como meio de reforço. Esses materiais são usados na mais ampla diversidade de aplicações dos compósitos, bem como nas maiores quantidades, em vista de suas propriedades à temperatura ambiente, de sua facilidade de fabricação e de seu custo [4].

Os polímeros que derivam de plantas e animais têm sido usados por muitos séculos, esses materiais incluem a madeira, a borracha, o algodão, a lã, o couro e a seda. Outros polímeros naturais, como as proteínas, as enzimas, os amidos e a celulose, são importantes em processos biológicos e fisiológicos, nas plantas e nos animais [4].

Já os polímeros sintéticos podem ser produzidos de maneira barata, e as suas propriedades podem ser administradas num nível em que muitas delas são superiores às suas contrapartes naturais [4].

Entre os polímeros sintéticos a classificação mais simples se dá em função do ponto de amolecimento. Alguns polímeros podem ser amolecidos, dessa maneira são classificados como termoplásticos e, outros não possuem o ponto de amolecimento, então são classificados em termofixos ou termorrígidos [5]. Entre os termorrígidos se encontra o epóxi.

Particularmente, as resinas do tipo epóxi apresentam boas propriedades mecânicas, resistência química, baixa absorção de umidade, baixa porcentagem de contração e fácil processamento. As propriedades adequadas desse tipo de resina para o setor aeronáutico têm ampliado a sua aplicação no processamento de compósitos estruturais [6].

Resinas epóxis são amplamente usadas em diversas aplicações incluindo revestimentos de superfície, placas de circuito impressas, o envasamento de componentes, espumas rígidas e reforços de compósitos com fibras [5], [7]. Em especial o sistema epóxi, marca Araldite® código LY 5052, foi especialmente desenvolvido para atender às seguintes aplicações na construção de aviões (aprovado pela LBA - Deutschen Luftfahrt-Bundesamt), veículos, barcos, equipamentos esportivos e componentes industriais [8].

As reações de cura da resina epóxi envolvem a abertura do anel epóxido seguido por reação de homopolimerização com mais epóxido, ou reação com outras espécies para formar produtos de adição. Entre os agentes de cura de maior importância tecnológica estão os anidridos de ácido

policarboxílico, poliaminas e catalisadores aniônicos ou catiônicos [7].

Um importante aspecto da resina epóxi além das suas propriedades mecânicas (tração, compressão, cisalhamento, entre outras), é a verificação da sua temperatura máxima de serviço, baseando-se no conhecimento da temperatura de transição vítrea [9], [10].

A temperatura de transição vítrea é um comportamento típico dos polímeros semicristalinos e amorfos onde o material não apresenta uma temperatura de fusão e sim uma mudança de um estado vítreo (rígido e frágil) para um estado borrachoso (flexível e dúctil) [4].

Durante o processo o grau de cura e a taxa de reação afeta fortemente o processamento e as propriedades físicas das resinas epóxi curadas [11]. A sua  $T_g$  aumenta como consequência do aumento da densidade de reticulação. Temperatura e/ou tempo de cura insuficiente resultarão em uma  $T_g$  menor em virtude de um menor grau de reticulação da cadeia polimérica [7], [12].

Outro fator importante que afeta consideravelmente a  $T_g$  é a umidade, um teor de umidade elevado pode baixar consideravelmente essa temperatura, devido ao efeito plastificante que a água provoca entre as cadeias poliméricas do epóxi. É por isso que é importante monitorar o processo de cura, bem como controlar o ambiente de produção [13], [14] e [15].

Para controlar a  $T_g$  algumas técnicas de análise podem ser aplicadas, como calorimetria exploratória diferencial (DSC), TMA, entre outras [16]. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a mais técnica útil na compreensão da cinética de cura e parâmetros do processo [17] sendo que uma das principais aplicações do DSC é a medição da temperatura de transição vítrea [18].

No método de análise DSC, a amostra é colocada na célula DSC em temperatura ambiente e a temperatura é então aumentada a uma velocidade controlada para a temperatura desejada. Pequenas amostras são usadas para garantir que a temperatura da amostra permaneça próximo do valor requerido. A linha de base é geralmente tomada como uma assíntota do sinal de estado estacionário final, até o ponto de interseção com a curva, tomado como o tempo inicial da reação [7]. Para polímeros totalmente curados, uma inflexão endotérmica na curva obtida por varredura a uma determinada taxa de aquecimento, pode caracterizar a transição vítrea [19]. A Figura 1 ilustra uma representação do fluxo de calor em um experimento de DSC no modo isotérmico para uma reação exotérmica.

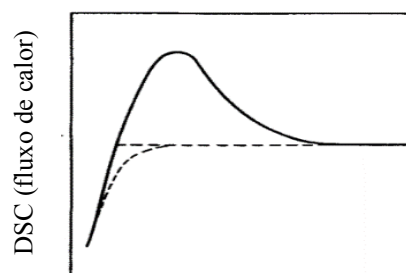


Fig. 1: Representação do fluxo de calor DSC no modo isotérmico [7].

Na ausência de reações endotérmicas ou exotérmicas, o fluxo de calor de saída do DSC é proporcional à capacidade de calor da amostra, e a  $T_g$  pode ser determinada da descontinuidade característica na capacidade de calor [7].

Devido às relaxações estruturais decorrentes do processo de envelhecimento físico, isto é, condições de temperatura e tempo, a entalpia do sistema amorfo diminui e consequentemente a variação de entalpia relacionada com o processo de relaxação aumenta [20].

A relação entre a relaxação de entalpia às mudanças nas propriedades mecânicas da estrutura do epóxi, é uma consequência do envelhecimento em temperaturas abaixo da  $T_g$ . Desta forma, é atribuído o pico endotérmico, nas amostras analisadas, à separação de fase entre regiões de alta e baixa densidades de reticulação. A posição e intensidade do pico endotérmico dependem das condições de envelhecimento. A extensão dos processos de relaxação entálpica em resinas parcialmente curadas depende do grau de conversão e, subsequentemente, da densidade de reticulação da matriz polimérica [21][22].

A determinação dos tempos de cura fora e dentro do forno, juntamente com as análises dos termogramas do DSC para a formação de uma matriz de epóxi livre de defeitos e com  $T_g$  acima dos 80 °C, requisito de projetos de estrutura de fuselagem de aeronave são o foco do trabalho.

Os procedimentos experimentais propostos neste trabalho visam identificar a influência da temperatura e tempo de cura e pós-cura na transição vítrea, visto que é um fator determinante nas propriedades mecânicas do polímero e compósitos que utilizem esta resina. Devido ao fato da qualidade das peças influenciarem diretamente nas propriedades mecânicas. Foram propostos dois métodos (A e B) de produção das amostras objetivando alcançar uma  $T_g$  superior a 80 °C e uma melhor qualidade das amostras. Com isso, um método adequado à cura do epóxi deverá ser apresentado no final.

## II. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo descreve todos os materiais e métodos utilizados ao longo deste estudo.

### II.1 Material utilizado

A Resina epóxi escolhida foi da marca Araldite® código LY5052, fabricado pela Huntsman®, uma das 3 maiores produtoras mundiais de epóxi [23], e distribuída pelo fornecedor Arasul produtos químicos Ltda®.

Para a realização das análises foram feitos 5 ciclos de cura diferentes com 5 amostras em cada ciclo.

### II.2 Produção das amostras método A

Todas as amostras foram preparadas seguindo as recomendações do fabricante quanto à proporção de resina e endurecedor, conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Proporção resina/endurecedor [1].

Componentes	Partes em peso		Partes em volume	
	[g]		[ml]	
Araldite				
LY5052	100		100	
Aradur 5052CH	38		47	

As proporções de resina e endurecedor foram pesadas utilizando uma balança de precisão marca Ohaus Explorer® modelo EX224/AD. A Figura 2A ilustra a pesagem da resina epóxi e a Figura 2B, a pesagem do endurecedor.

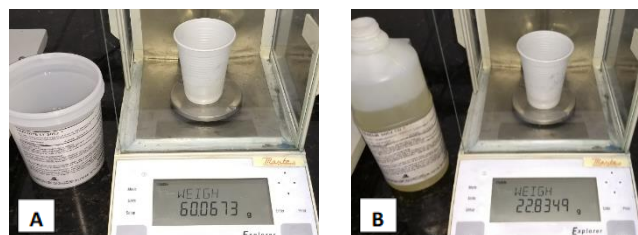


Fig. 2: Pesagem da resina e endurecedor.

Após a pesagem, resina e endurecedor foram misturados e submetidos a um processo a vácuo para a retirada das bolhas de ar presentes na mistura durante a homogeneização. Este período foi de aproximadamente 15 minutos à temperatura de laboratório (23,5°C) e umidade controlada (60%) utilizando uma bomba de vácuo marca New Pump®, vácuo máximo de 35,5kPa, potência de 186W, e um dessecador a vácuo.

O vácuo empregado para retirada das bolhas de ar foi de 75kPa. A Figura 3 mostra o processo de extração das bolhas de ar nas amostras. Da direita para a esquerda: a amostra 1 sem o processo de vácuo, com muitas bolhas; a amostra 2 com 5 minutos de vácuo; a amostra 3 com 10 minutos de vácuo; a amostra 4 com 12 minutos de vácuo e a amostra 5 com 15 minutos de vácuo, sem bolhas.



Fig. 3: Processo de extração das bolhas das amostras.

A mistura resina e endurecedor foi vazada em moldes para testes de tração e impacto, seguindo as dimensões determinadas pela norma ASTM D638 [24]. Os corpos de prova foram submetidos a ensaios mecânicos para avaliar a resistência da resina em outro estudo, sendo que neste apenas a  $T_g$  foi avaliada.

O molde foi confeccionado em polietileno tereftalato (PET), pela técnica de termoformagem. Utilizou-se um modelo (macho) com as medidas determinadas pela norma para servir

de padrão para a matriz. A Figura 4 mostra a matriz de PET após o processo de termoformagem.



Fig. 4: Matriz dos corpos de prova.

Antes de vazarem a mistura na matriz foi necessário aplicar um desmoldante para facilitar a retirada das amostras da matriz

Tabela 2: Ciclos de cura das amostras método A.

Amostras	Tempo de cura [h]	Temperatura de cura [°C]	Tempo de pós cura [h]	Temperatura de Pós Cura [°C]
A	4	40	15	50
B	4	50	15	60
C	4	60	15	80
D*	4	60	15	80
E	Temperatura de laboratório (23,5°C)			

\* Processo de cura a vácuo

O processo de cura e pós-cura foi realizado em uma estufa (com exceção da amostra “E” que foi curada em laboratório com temperatura de 23,5°C). Após o processo de cura e pós-cura as amostras foram retiradas da estufa, desmoldadas e preparadas para análise.

### II.2.1 Produção das amostras grupo D

Com o objetivo de eliminar defeitos do processo, o grupo de amostras D foi submetido ao mesmo ciclo de cura das amostras do grupo C, porém em um ambiente à vácuo.

Para a realização deste experimento, após a retirada das bolhas de ar da mistura resina e endurecedor a mesma foi vazada no molde e colocado em um dessecador a vácuo dentro do forno. A ideia com esse teste foi de eliminar as bolhas de ar que surgissem durante o ciclo de cura.

### II.2.2 Análise de dados DSC método A

Para análise de DSC foram utilizados os corpos de prova ilustrados na Tabela 2 acima, com seus respectivos ciclos de cura. Cada corpo de prova foi desmoldado e limpo superficialmente com dimetilcetona, para retirar qualquer resíduo do desmoldante da amostra e evitar fatores externos influenciarem na análise do equipamento.

Os corpos de prova foram quebrados e uma amostra da parte central foi retirada, para evitar contaminação da amostra. A figura 5 ilustra a posição central onde foi retirada a amostra para realização da análise.

[5], para esta finalidade, foi utilizada uma cera automotiva marca Grand Prix®. Após aplicar o desmoldante, a mistura foi vazada na matriz e posto em forno com temperatura controlada para iniciar o processo de cura.

Foram feitos 5 ciclos de cura diferentes, para verificar a influência da temperatura no processo de reticulação da amostra, o que se espera é que o aumento da temperatura de cura gere uma mobilidade maior das cadeias poliméricas, este fator aumenta a quantidade de ligações cruzadas geradas entre as moléculas adjacentes da cadeia polimérica [4]. Uma vez que as ligações cruzadas impedem o movimento de vibração e rotação das moléculas mesmo em temperaturas elevadas, um aumento na  $T_g$  é esperado. A Tabela 2 mostra as temperaturas de cura e pós-cura das amostras e os devidos tempos.

Todo o manuseio da amostra foi feito com o auxílio de uma pinça. Após a pesagem, a amostra foi armazenada em um cadinho de alumínio próprio para análise DSC. Este cadinho foi tampado, prensado e colocado no equipamento.

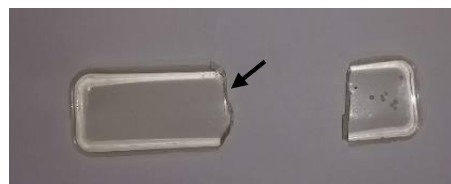


Fig. 5: Posição de retirada da amostra do corpo de provas.

O equipamento utilizado para realização da análise foi o modelo DSC 6000 da empresa Perkin Elmer®. O processo se iniciou com uma curva isotérmica por 1 minuto com temperatura de 30°C, seguido de um aquecimento dinâmico a uma taxa de 50°C/minuto até uma temperatura de 180°C, em atmosfera inerte de nitrogênio (99,999%). Durante este aquecimento em uma determinada faixa de temperatura, a amostra absorve uma maior quantidade de calor, gerando um pico e alterando a linearidade da curva; neste ponto, ocorre a transição vítrea do polímero, podendo esta temperatura ser localizada no gráfico e ser determinada.

### II.3 Método de Cura Alternativo

O método de cura alternativo proposto consistiu em curar a resina por um determinado tempo em temperatura e condições de laboratório (23°C) e, na sequência a um processo de pós-cura em estufa, a fim de alcançar uma  $T_g$  acima dos 80 °C, com uma amostra isenta de defeitos.

Salienta-se que os materiais utilizados para produção das amostras do método B foram os mesmos utilizados no método A, conforme descritos no subitem II.1.

### II.3.1 Produção das amostras método B

Para realizar o novo processo de cura, a proporção de resina e endurecedor seguiu novamente a recomendação do fornecedor descrito na Tabela 1. Dessa maneira, a preparação da mistura assim como a extração das bolhas de ar em processo de vácuo seguiu o mesmo padrão descrito no subitem II.2.

Foi utilizado um molde redondo em material polimérico de polietileno tereftalato (PET). E foram feitos 4 grupos de amostras para a realização do novo processo de cura. A Figura 6 ilustra o modelo do molde e a divisão dos grupos de amostras.

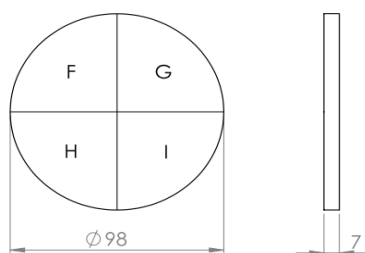


Fig. 6: Molde para preparação das amostras.

A Tabela 3 mostra os ciclos de cura e pós-cura das amostras com as devidas temperaturas e tempos aplicados.

Tabela 3: Ciclo de cura e pós-cura das amostras pelo método B.

Amostras	Tempo de cura [h]	Temperatura de cura [°C]	Tempo de pós cura [h]	Temperatura de pós cura [°C]
F	24	23	4	55
G	96	23	4	55
H	168	23	4	55
I	240	23	4	55
J	240	23	4	80

No grupo de amostras F, G, H e I foi mantido um ciclo de cura com as mesmas temperaturas, afim de verificar a influência do tempo de cura no grau de reticulação da resina. Já a amostra J foi submetida a uma faixa de temperatura de pós-cura superior as demais amostras, com o objetivo de verificar o quanto a temperatura de pós-cura interfere no grau de reticulação e na temperatura de transição vítrea da resina. O objetivo foi tentar diminuir o tempo de estufa, avaliando os resultados e ter uma opção mais próxima ao processo A, no que se refere a temperatura de transição vítrea sem os defeitos gerados pelas temperaturas de cura em estufa.

### II.3.2 Análise de DSC método B

Diferente das análises feitas pelo método A, onde cada amostra gerava um grupo, neste caso as amostras F, G, H e I geraram 2 grupos de análise, uma antes do processo de pós-cura e outra após o processo de pós-cura. Apenas a amostra J gerou um grupo de análise, pois o tempo de cura foi o mesmo utilizado no grupo I. O objetivo foi a verificação do processo de pós-cura e se haveria influência na transição vítrea do polímero, sem causar os efeitos como porosidades de ar aprisionado na amostra durante o processo de cura e pós-cura.

## III. RESULTADOS

### III.1 Resultados de qualidade das amostras método A

Após a realização do ciclo de cura observou-se o surgimento de vazios no interior dos corpos de prova, mesmo estando isentos no início do processo de cura.

À medida que se elevava a temperatura do ciclo de cura uma maior quantidade de vazios surgiam nos corpos de prova. A maior concentração desses defeitos surgiu no ciclo de cura das amostras C. Uma tentativa de minimizar esses efeitos foi submeter um grupo de amostras a um processo de cura a vácuo (grupo D), com as mesmas condições de temperatura e tempo das amostras C. A Figura 7 ilustra os corpos de prova do grupo D antes do processo de cura (a) e após o ciclo de cura (b).

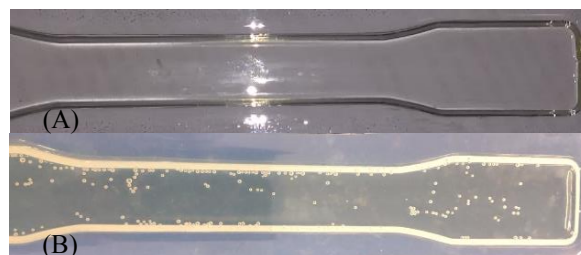


Fig. 7: Corpo de prova D antes e depois do ciclo de cura.

#### III.1.1 Resultados das análises DSC pelo método A

As Figuras 8, 9, 10, 11 e 12 ilustram os gráficos de transição vítrea das respectivas amostras dos grupos A, B, C, D, E apresentadas abaixo.

A Tabela 4 mostra as temperaturas de transição vítrea das amostras A, B, C, D, E.

Tabela 4:  $T_g$  das amostras.

Amostras	Massa da amostra [mg]	Temperatura de cura/pós cura [°C]	$T_g$ [°C]	Temperatura de relaxação [°C]
A	5	40/50	154	97
B	5,7	50/60	115	XXX
C	5,6	60/80	112	XXX
D*	6,3	60/80	119	XXX
E	5,8	23,5	83	61

\*Processo de cura a vácuo

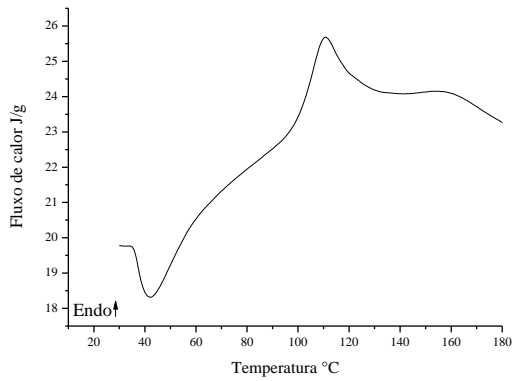


Fig. 8: Gráfico de análise DSC da amostra A.

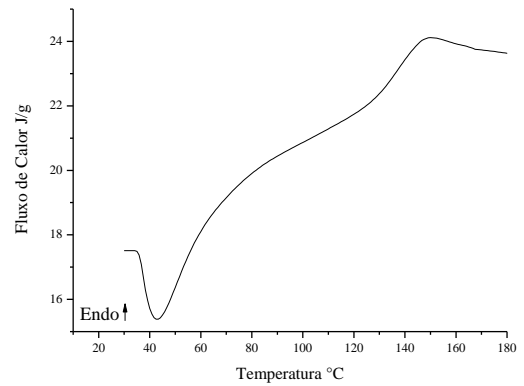


Fig. 11: Gráfico de análise DSC da amostra D.

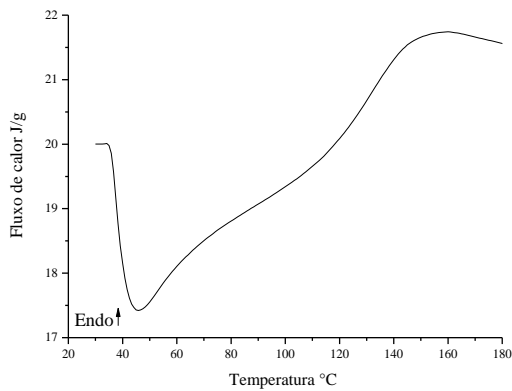


Fig. 9: Gráfico de análise DSC da amostra B.

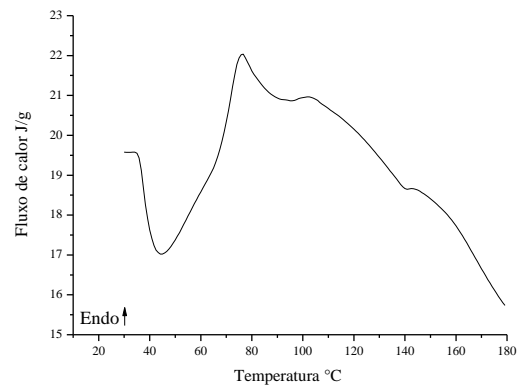


Fig. 12: Gráfico de análise DSC da amostra E.

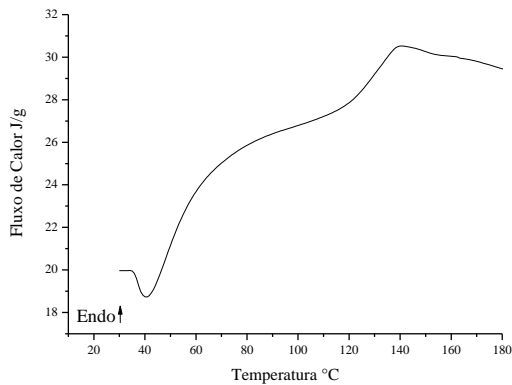


Fig. 10: Gráfico de análise DSC da amostra C.

As amostras B, C e D apresentaram uma  $T_g$  superior aos 100 °C sem a relaxação da entalpia presente nas amostras E e A, o que representa que as amostras B, C e D foram completamente curadas [20]. Entretanto, todas as amostras curadas em estufa, até mesmo o grupo D que foi submetido a uma cura a vácuo, apresentaram um excesso de vazios em sua estrutura provenientes do processo, comprometendo as propriedades mecânicas do material [25].

A amostra E se apresentou isenta de vazios, porém apresentou um pico endotérmico proveniente da separação das regiões de alta e baixa densidade de reticulação [20], sendo assim, considerada inadequada para a aplicação proposta para o epóxi. Por esses motivos, foi proposto e avaliado um novo método de cura.

### III.2 Resultados de qualidade das amostras método B

Após o primeiro ciclo de cura, a amostra foi desmoldada e inspecionada para verificar a existência de vazios antes do processo de pós cura. A Figura 13 ilustra a amostra antes (A) e depois (B) das primeiras 24 horas iniciais do processo.



Fig. 13: Resina epóxi após o processo de cura.

Pode-se verificar, pela Figura 13, que a amostra obtida no processo B encontra-se com uma qualidade superior à amostra obtida no processo A ilustrada na Figura 7. Visualmente a amostra da Figura 13 se apresenta isenta de vazios e com um bom acabamento superficial. Entre as amostras do mesmo

grupo nenhuma diferença foi detectada analisando-as antes e depois do processo de pós-cura. Concluindo que após o processo de cura nenhuma mudança na questão da porosidade é percebida nas amostras.

### III.2.1 Resultados das análises DSC pelo método B

A tabela 5 apresenta os resultados das análises do ensaio de DSC nas amostras F, G, H, I e J. Os resultados foram avaliados em 2 momentos distintos, antes e após o processo de pós cura. Todas as amostras foram curadas em temperatura de 23°C com os seus devidos tempos, em um segundo momento as amostras foram submetidas a um processo de pós cura em estufa com temperatura controlada por 4 horas, e a  $T_g$  foi novamente avaliada.

Tabela 5: Temperatura de transição vítrea das amostras pelo método B.

Amostras	Tempo de cura [h]	$T_g$ antes do processo de pós cura [°C]	Temperatura de pós cura [°C]	Temperatura de relaxação pós cura [°C]	$T_g$ após o processo de pós cura [°C]
F	24	83	55	92	150
G	96	80	55	99	164
H	168	158	55	101	157
I	240	155	55	104	151
J	240	XX	80	133	92

As figuras 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 e 22 ilustram os gráficos de DSC de todas as amostras antes e depois dos processos de pós-cura em estufa.

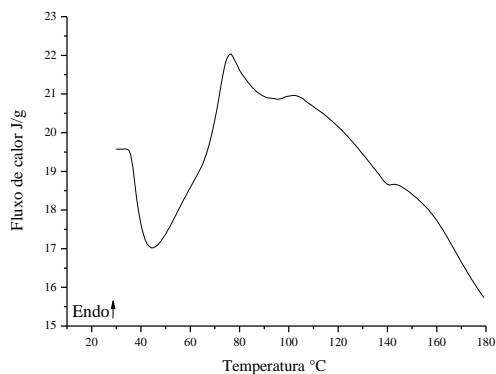


Fig. 14: Gráfico de análise DSC da amostra F.

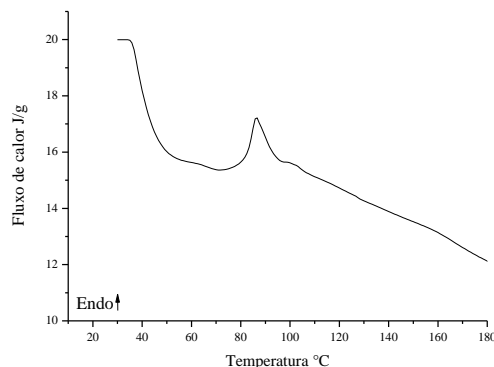


Fig. 15: Gráfico de análise DSC da amostra F pós-cura.

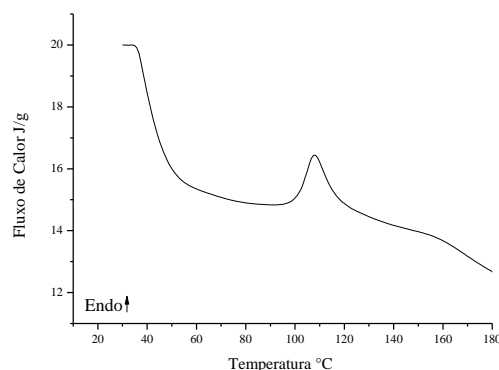


Fig. 16: Gráfico de análise DSC da amostra G.

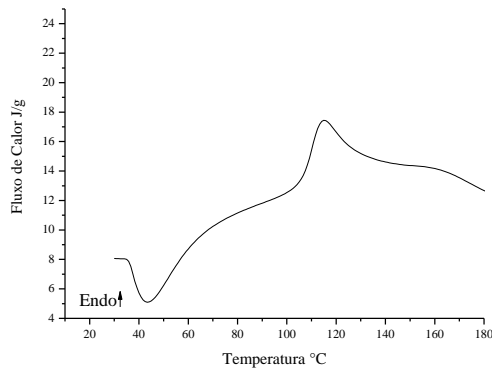


Fig. 17: Gráfico de análise DSC da amostra G pós-cura.

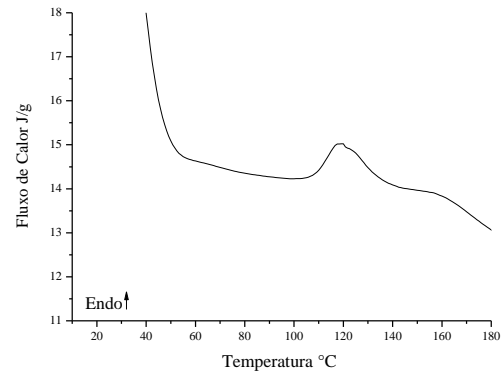


Fig. 21: Gráfico de análise DSC da amostra I pós-cura.

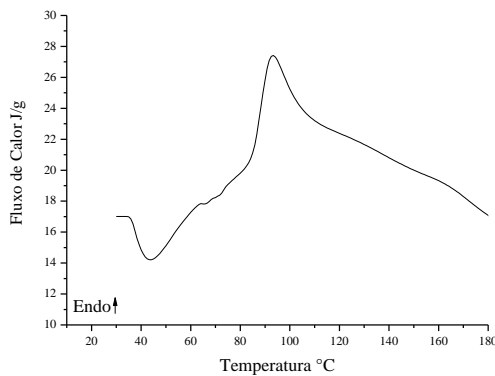


Fig. 18: Gráfico de análise DSC da amostra H.

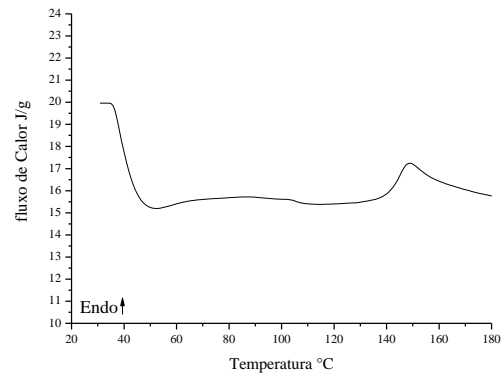


Fig. 22: Gráfico de análise DSC da amostra J pós-cura.

#### IV. CONCLUSÕES

O presente estudo foi de extrema importância para o processo de laminação do material compósito no qual será aplicado a resina epóxi, o conhecimento da temperatura de transição vítrea e a sua relação com o tempo e a temperatura, imprescindíveis para obter um produto final com excelentes propriedades mecânicas.

O método de processamento B, que diminuiu o gasto com o tempo de estufa e eliminou as falhas internas da amostra foi o maior ganho desse trabalho. A amostra final, amostra J, apresentou ainda uma temperatura de transição vítrea dentro dos parâmetros estipulados como objetivo do trabalho, sem o pico de relaxação dentro dessa faixa de temperatura. Embora o método B gaste mais tempo de cura, ele foi o escolhido para a laminação com compósito de tecido de fibra de carbono, utilizando os parâmetros de cura e pós cura da amostra J.

Notou-se que quanto maior era a temperatura de cura para as amostras (método A), maior a quantidade de vazios gerados pela reação de cura. Mesmo submetendo a amostra, amostra D, a um processo de cura a vácuo dentro da estufa, o mesmo não foi eficaz na eliminação dos vazios, devido aos efeitos de transferência de calor, a camada superficial da amostra é a primeira a se solidificar, impedindo que o método de extração a vácuo seja eficiente.

Por outro lado, o método de cura B se mostrou bastante eficiente no quesito de eliminação da porosidade das amostras durante a cura. Porém, foi necessário após o período de cura, submeter as amostras a um processo de pós-cura em temperatura elevada na estufa, para obter o ciclo completo de

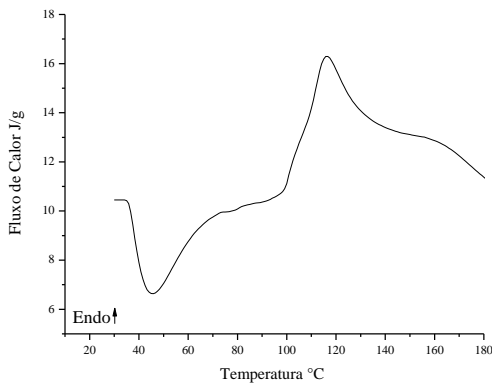


Fig. 19: Gráfico de análise DSC da amostra H pós-cura.

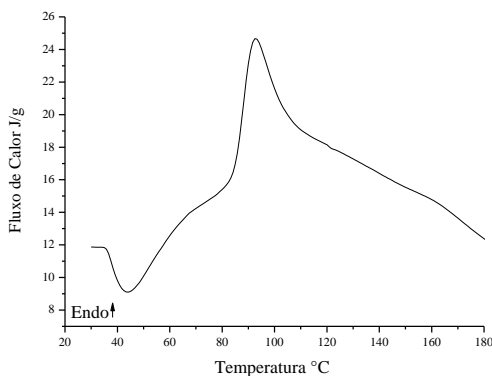


Fig. 20: Gráfico de análise DSC da amostra I.



cura nas amostras e alcançar uma transição vítrea mais elevada.

Por fim, o método de análise de DSC se mostrou bastante eficiente e prático para obter o comportamento térmico e o ciclo de cura do material. E a observação, a análise e a aplicação de um novo processo foi satisfatória para a utilização dessa resina epóxi como matriz de material compósito com tecido de fibra de carbono.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul e em especial ao professor Vagner Grison à frente do projeto do *Aerodesing* pelo apoio.

#### V. BIBLIOGRAFIA

- [1] D. L. Gomes and I. Bento, “a Melhoria Do Desempenho No Setor Aeroespacial : Processos E Seleção,” vol. 22, no. 12, pp. 15–24, 2016.
- [2] A. R. M. Gualberto, M. C. A. Gatt, and J. R. Tarpani, “Resistência e tolerância a impacto transversal de baixa energia de um laminado híbrido metal/fibra,” *Revista Materia*, vol. 14, no. 2, pp. 795–813, 2009.
- [3] D. R. Askeland, *Ciência e Engenharia dos Materiais*. São Paulo SP, 2012.
- [4] W. D. J. Callister, *Ciência e Engenharia dos Materiais*, 5<sup>o</sup>. 2008.
- [5] P. de T. Mendonça, *Materiais Compostos e estruturas-sanduiche: Projeto e Análise*, 1<sup>o</sup>. Barueri -SP, 2005.
- [6] J. M. F. De Paiva, S. Mayer, G. M. Cândido, and M. C. Rezende, “Avaliação da temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos reparados de uso aeronáutico,” *Polímeros*, vol. 16, no. 1, pp. 79–87, 2006.
- [7] J. Barton, *The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions*, vol. 72. 1985.
- [8] Huntsman, “Araldite® LY 5052 / Aradur® 5052 \*,” 2007.
- [9] Y. Tomita and K. Morioka, “Effect of lay-up sequence on mechanical properties and fracture behaviour of advanced CFRP laminate composite,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 234–236, pp. 778–781, 1997.
- [10] B. S. Hayes, E. N. Gilbert, and J. C. Seferis, “Scaling complications of dual temperature cure resin prepreg systems in airplane part manufacture,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 31, no. 7, pp. 717–725, 2000.
- [11] G. Francucci, F. Cardona, and N. W. Manthey, “Cure kinetics of an acrylated epoxidized hemp oil-based bioresin system,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128, no. 3, pp. 2030–2037, 2013.
- [12] F. Fraga, C. Castro-Díaz, E. Rodríguez-Núñez, and J. M. Martínez-Ageitos, “Physical aging for an epoxy network diglycidyl ether of bisphenol A/m-xylylenediamine,” *Polymer*, vol. 44, no. 19, pp. 5779–5784, 2003.
- [13] D. D. L. Chung, “Processing-structure-property relationships of continuous carbon fiber polymer-matrix composites,” *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 113, pp. 1–29, 2017.
- [14] H. S. Choi, K. J. Ahn, J. Nam, and H. J. Chun, “Hygroscopic aspects of epoxy / carbon fiber composite laminates in aircraft environments,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, pp. 709–720, 2001.
- [15] Q. Tao, G. Pinter, and T. Krivec, “Influence of cooling rate and annealing on the DSC  $T_g$  of an epoxy resin,” *Microelectronics Reliability*, vol. 78, pp. 396–400, 2017.
- [16] D. Kersting, “Caracterização de resinas epóxi para compósitos curadas através de irradiação de micro-ondas,” vol. 16, no. 3, pp. 148–156, 2015.
- [17] N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, A. Mititelu, C. Sladic, and L. Vincent, “A Study of Epoxy-Amine Cure Kinetics by Combining Isoconversional Analysis with Temperature Modulated DSC and Dynamic Rheometry,” *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 204, no. 15, pp. 1815–1821, 2003.
- [18] M. J. Richardson and N. G. Savill, “Derivation of accurate glass transition temperatures by differential scanning calorimetry,” *Polymer*, vol. 16, no. 10, pp. 753–757, 1975.
- [19] F. Levy Neto and L. C. Pardini, *Compósitos Estruturais Ciência e tecnologia*, 1<sup>o</sup>. São Paulo SP, 2006.
- [20] I. C. Riegel, L. L. Freitas, and D. Samios, “Envelhecimento físico de sistemas DGEBA/DDM investigado por análise térmica (DSC/DMA),” *Polímeros*, pp. 58–64, 1999.
- [21] Z. H. Ophir, J. A. Emerson, and G. L. Wilkes, “Sub-Tg annealing studies of rubber-modified and unmodified epoxy systems,” *Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 10, pp. 5032–5038, 1978.
- [22] U. T. Kreibich and R. Schmid, “Inhomogeneities in epoxy resin

networks,” *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, vol. 53, no. 1, pp. 177–185, 1975.

- [23] F. Levy Neto and L. C. Pardini, *Compósitos Estruturais Ciência e tecnologia*, 1<sup>o</sup>. São Paulo SP, 2006.
- [24] ASTM International, “Standard test method for tensile properties of plastics,” *ASTM International*, vol. 08, pp. 46–58, 2003.
- [25] M. L. Costa, S. F. M. De Almeida, and M. C. Rezende, “Resistência ao Cisalhamento Interlaminar de Compósitos com Resina Epóxi com Diferentes Arranjos das Fibras na Presença de Vazios,” vol. 11, pp. 182–189, 2001.