

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
ENGENHARIA AMBIENTAL  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**DOUGLAS LESSA DE ABREU**

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA CURA VIA ESTUFA  
CONVENCIONAL OU A VÁCUO NAS PROPRIEDADES VISCO-  
ELÁSTICAS DA RESINA BENZOXAZINA**

**VOLTA REDONDA  
2019**

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
ENGENHARIA AMBIENTAL  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA CURA VIA ESTUFA  
CONVENCIONAL OU A VÁCUO NAS PROPRIEDADES VISCO-  
ELÁSTICAS DA RESINA BENZOAZINA**

Monografia apresentada ao curso de  
Engenharia Ambiental do UniFOA  
como requisito a obtenção do título de  
bacharel em Engenharia Ambiental

Aluno:

Douglas Lessa Abreu

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Cirlene Fourquet Bandeira

**VOLTA REDONDA**

**2019**



Fundação Oswaldo Aranha



Anexo 10  
FOLHA DE APROVAÇÃO

Curso: **Engenharia Ambiental**

Trabalho de Conclusão de Curso intitulado:

**“Avaliação dos efeitos da curva via estufa convencional ou a vácuo nas propriedades viscoelásticas da resina bonzoxazina”**

Elaborado por

Acadêmico (s)

Douglas Lessa de Abreu

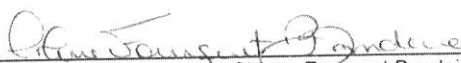
Matricula (s)


201010358


Apresentado publicamente perante a Banca Avaliadora, como parte dos requisitos para conclusão do Curso de Engenharia Ambiental.

Aprovada em 29 de maio de 2019

**Banca Examinadora:**

  
\_\_\_\_\_  
Professora Orientadora: Cirlene Fourquet Bandeira, Doutora / UniFOA

  
\_\_\_\_\_  
Professor Avaliador: Bruno Chabôll Gambarato, Doutor / UniFOA

  
\_\_\_\_\_  
Professor Avaliador: Sergio Roberto Montoro, Doutor / UniFOA

Primeiramente a Deus, pois sem ele não somos nada e de modo especial, a minha família, namorada e amigos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Deus de amor, ao verbo que se fez carne e ao consolador por esta rica oportunidade.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Cirlene Fourquet Bandeira pelo incentivo, apoio em todos os momentos, paciência e atendimento nas horas críticas.

Aos meus pais José Maria de Abreu e Dioneia de Lourdes Lessa pelo incentivo e esforço para que os meus sonhos se realizarem. Especialmente a minha filha Ana Carolina.

Aos professores que durante todo o curso contribuíram para a minha formação.

Aos meus colegas de classe que durante a faculdade passamos por muitas lutas juntos, tanto os que ficaram como os que já se formaram e aos que vamos nos formar juntos.

A minha namorada Carolina Fonseca Lopes por toda a força, incentivo, paciência, companheirismo e compreensão.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste sonho.

# Sumário

1 INTRODUÇÃO .....	11
1.1 Problemática .....	12
1.2 Justificativa.....	13
2 OBJETIVO .....	14
2.1 Geral .....	14
2.2 Específico.....	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	15
3.1 Resina Benzoxazina.....	15
3.2 Processo de Cura.....	16
3.2.1 Processo de cura da resina benzoxazina .....	17
3.3 Análise Dinâmico-Mecânica ( DMA ) .....	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1 Materiais.....	21
4.2 Método .....	21
4.2.1 Cura .....	21
4.2.1.1 Cura a vácuo .....	21
4.2.1.2 Cura em estufa convencional .....	22
4.2.2 Preparação dos corpos de prova.....	23
4.2.3 Inspeção visual das peças .....	24
4.2.4 Avaliação do Percentual de cura .....	24
4.2.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	24
5 RESULTADOS.....	26
5.1 Inspeção visual das peças .....	22
5.2 Avaliação do grau de cura .....	22
5.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	22
6 CONCLUSÕES .....	32
7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS .....	32
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	32

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Tipos de Resina Benzoxazina.....	15
<b>Figura 2</b> - Etapas do processo de cura: (a) Etapa inicial a partir de um monômero; (b) Segunda etapa: ocorre a formação de oligômeros; (c) Terceira etapa: ocorre a polimerização atingindo o ponto de gel; (d) Etapa final: cura.....	17
<b>Figura 3</b> - Mecanismo de síntese da resina benzoxazina.....	18
<b>Figura 4</b> - Oscilação senoidal e resposta de um material viscoelástico linear $\omega =$ ângulo de fase, típico de ensaio dinâmico-mecânico .....	19
<b>Figura 5</b> - Ciclo de cura utilizado na estufa à vácuo .....	22
<b>Figura 6</b> - Ciclo de cura utilizado na estufa convencional.....	23
<b>Figura 7</b> - Corpos de prova para DMA manufacturados de acordo com o ciclo de cura em estufa à vácuo (a) e o ciclo de cura em estufa convencional (b).....	26
<b>Figura 8</b> - Gráfico de DMA das amostras curadas em estufa à vácuo.....	28
<b>Figura 9</b> - Gráfico de DMA das amostras curadas em estufa convencional.....	29

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Dados de entalpia e % de cura obtidos a partir das curvas de DSC.....27
- Tabela 2** - Dados de Tg obtidos a partir das curvas de DMA.....29

## LISTA DE SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

DMA - Análise Dinâmico-mecânica

DSC – Caloria Diferencial de Varredura

E' - Módulo Elástico

E'' - Módulo Viscoso

FT-IR - Infravermelho por transformada de Fourier

OIT - Oxidação Induzida Termicamente

Tan Delta ou  $\tan \delta$  - Relação entre E' e E''

T<sub>g</sub> - Temperatura de transição vítrea

UniFOA - Universidade Fundação Oswaldo Aranha.

## RESUMO

A partir da última metade do século passado, grandes e importantes avanços tecnológicos ocorreram em nossa sociedade. Os avanços se estenderam para vários setores industriais, entretanto, podem-se destacar os setores aeroespacial, o automotivo e o esportivo devido a sua versatilidade em termo de *design* e composição visando atender um mercado que apresenta necessidades crescentes. Dentro deste contexto, as resinas polibenzoxazinas, especialmente a resina XU 35610 da HUNTSMAN Corporation, que são termorrígidas da classe das resinas fenólicas, vêm se apresentando como uma alternativa viável, destacando-se no mercado por suas propriedades tais como baixa absorção de umidade, elevada temperatura de transição vítrea e por serem armazenadas a temperatura ambiente. Elas possuem propriedades similares ou superiores às resinas epóxi e fenólicas tradicionais. Apesar de sua importância, os estudos de caracterização desta resina são poucos, especialmente no que se refere ao processo de cura. A cura é um processo que se caracteriza pela formação de reticulações, ou seja, ligações cruzadas que promovem o endurecimento do material. Este processo pode ocorrer pela adição de agentes químicos de cura, pela ação de calor e/ou luz ultravioleta. O processo de cura escolhido para uma determinada peça, em última instância, determina as relações de processamento-morfologia-propriedades dos sistemas poliméricos, sendo, portanto, de suma importância. Em vista disto, este trabalho teve por objetivo avaliar dois processos de cura diferentes (sob vácuo e a pressão ambiente) e determinar qual a influência nas propriedades do material através de ensaios dinâmicos-mecânicos (DMA) que determinam as propriedades visco-elásticas da resina estudada, contribuindo para a formação de recursos humanos e de tecnologia na área de materiais avançados. Com os resultados obtidos, determinaram-se as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) pelos módulos  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$ , que foi de aproximadamente 129°C, 131°C e 160°C, respectivamente, para os corpos de prova manufacturados em estufa convencional e 132°C, 137°C e 149°C, respectivamente, para as amostras curadas em estufa à vácuo. Com isto, foi demonstrado que o tempo de cura e a metodologia influenciaram no resultado final do produto, sendo o processo de cura via estufa à vácuo mais eficiente e economicamente mais viável para ser utilizado na fabricação de peças uma vez que consome menos energia e tempo.

**Palavras-chave:** XU 35610 da HUNTSMAN, Ensaio Dinâmico Mecânico -DMA, Cura, Transição Vítrea - $T_g$ , Resinas Termorrígidas.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais que ocorreram, principalmente, a partir de 1940, foram decorrentes das melhorias tecnológicas e das necessidades do mercado. Dentre estes, as resinas termorrígidas têm ganhado destaque, especialmente para uso como materiais não convencionais de engenharia (BANDEIRA, 2011; BOTELHO, 2002; COSTA, 1998; LEVY NETO; PARDINI, 2006; MAZUMDAR, 2001; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Neste escopo, as resinas termorrígidas, da classe das resinas fenólicas, denominadas de polibenzoxazinas vêm ganhando espaço por possuírem propriedades térmicas e serem retardante de chama melhores que as resinas fenólicas e propriedades mecânicas superiores as das resinas epóxi. Além disto, apresentam estabilidade dimensional considerável, propriedades elétricas boas, temperatura de transição vítrea numa faixa de temperatura elevada, baixa absorção de umidade, não precisam de catalisadores e não geram subprodutos durante sua cura, podendo ser armazenadas em condições ambientes (CHERNYKH; LIU; ISHIDA, 2006; AGAG; TAKEICHI, 2006; ISHIDA, 1996; PEREIRA, 2011).

As primeiras resinas deste tipo surgiram em 1944 e foram sintetizadas inicialmente por Holy e Cope. Posteriormente, uma grande variedade desse tipo de resina foi produzida a partir da mistura de formaldeído, uma amina primária e um derivado fenólico, sendo utilizadas para combater tumores (ISHIDA; AGAG, 2011; SHEN; ISHIDA, 1999; WANG; ISHIDA, 2002).

Apesar de sua importância, os estudos de caracterização desta resina são poucos, especialmente no que se refere ao processo de cura. Cura, esta, que não necessita de catalisadores e não gera subprodutos, sendo as ligações cruzadas decorrentes da adição de agentes químicos de cura, pela ação de calor e/ou luz ultravioleta (BANDEIRA, 2015; GILLHAM, 1982; LOOS, 1983).

Entretanto, o processo de cura escolhido para uma determinada peça, em última instância, determina as relações de processamento-morfologia-propriedades dos sistemas poliméricos, sendo, portanto, de suma importância (AGAG; TAKEICHI, 2006; BANDEIRA, 2015; CARIO JR.; MOREIRA; SOARES,

2000; CHERNYKH; LIU; ISHIDA, 2006; NAKAMURA; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011).

Em vista disto, este trabalho visou avaliar dois processos de cura diferentes (sob vácuo e a pressão ambiente) e determinar qual o efeito destes processos nas características da resina através de ensaios dinâmicos mecânicos (DMA) que determinam as propriedades visco-elásticas dos materiais estudados, contribuindo para a formação de recursos humanos e de tecnologia na área de compósitos avançados.

## 1.1 Problemática

No tocante a cura desta resina denominada benzoxazina, pouco se tem estudado. Especialmente, no que se refere ao processo de cura em estufas convencionais, bem como, a comparação deste processo com o realizado em estufas à vácuo. O que se compõe no ponto central deste trabalho que é determinar o efeito do processo de cura nas características viscoelásticas das peças (BANDEIRA, 2015, FARIA; MOREIRA, 2016; SANTOS, 2017).

Dentre as diversas técnicas que podem ser utilizadas para promover o processo de cura, uma das mais baratas e com maior disponibilidade de equipamentos é a cura por temperatura utilizado estufas convencionais. Entretanto, sua utilização é pouco explorada, visto que, na maioria das vezes, o processo de cura depende do tripé das relações de processamento-morfologia-propriedades dos sistemas poliméricos que determina, a necessidade de moldes fechados e preaquecidos para formação da peça da resina pura ou como matriz na formação de compósitos (AGAG; TAKEICHI, 2006; BANDEIRA, 2015; CARIO JR.; MOREIRA; SOARES, 2000; CHERNYKH; LIU; ISHIDA, 2006; ISHIDA; ALLEN, 1996; NAKAMURA; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011).

Para avaliar as características visco-elásticas dos materiais, o DMA (análise dinâmico-mecânica), vem sendo utilizada como uma ferramenta poderosa, juntamente com outras técnicas de análise térmica que permitem a caracterização dos materiais poliméricos quando expostos a temperatura. Esta técnica mede o comportamento elástico ( $E'$  - módulo elástico), o comportamento viscoso ( $E''$  - Módulo viscoso) e a relação entre eles (Tan Delta - Relação  $E'$  e  $E''$ )

do material em função da temperatura, em forma de gráficos, de forma precisa e rápida, permitindo, desta forma, a avaliação do comportamento do material após a formações de ligações cruzadas por diferentes técnicas de cura (BANDEIRA, 2011).

## **1.2 Justificativa**

Dentro do que foi exposto, este trabalho teve como ponto principal, dar subsídios para o domínio das técnicas de cura de resinas em estufas convencionais e a vácuo e sua influência no comportamento dos materiais através do estudo visco-elástico dos materiais poliméricos após a cura.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Geral**

O presente estudo teve por objetivo geral avaliar dois processos de cura diferentes (sob vácuo e a pressão ambiente) e determinar qual a influência nas propriedades do material através de ensaios dinâmicos-mecânicos (DMA).

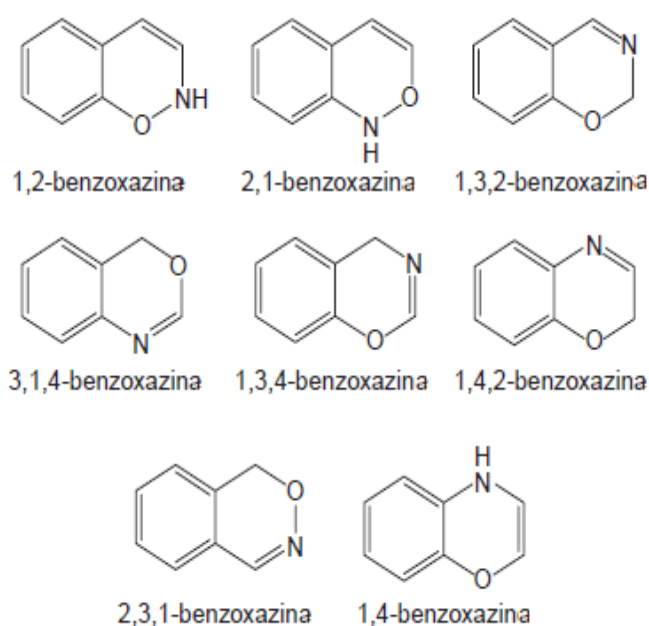
### **2.2 Específicos**

- Avaliar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da resina XU 35610 da HUNTSMAN Corporation;
- Avaliar os módulos  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$ ;
- Fazer inspeção visual das peças antes e após solicitação;
- Comparar os resultados obtidos no material curado em estufa a vácuo com o curado em estufa convencional;
- Avaliar a relevância dos tempos de cura e suas influências nas propriedades do material.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Resina Benzoxazina

As resinas benzoxazinas pertencem a uma nova classe das resinas fenólicas, sendo, portanto, termorrígidas que se caracterizam pela presença de um anel de oxazina que é formado por um heterociclo que possui um átomo de oxigênio e um átomo de nitrogênio em sua composição, com o formato hexatômico. Este conjunto está ligado a um anel benzênico e possui grupos funcionais que são reativos (Figura 1) (BANDEIRA, 2015).



**Figura 1** - Tipos de resinas benzoxazinas.

Fonte: (BANDEIRA, 2015).

Ela foi sintetizada, inicialmente, por Holly e Cope, em 1944 e utilizadas no combate ao câncer. Posteriormente, por apresentar excelentes propriedades tais como boa estabilidade dimensional, grande flexibilidade de design molecular, poderem ser armazenadas a temperatura ambiente, baixo custo, facilidade de síntese, alta resistência à temperatura, propriedades elétricas consideradas boas, temperatura de transição vítrea elevada, baixa absorção de umidade, além de ser um bom retardante de chama, produzir um teor de carbono fixo elevado e ter módulo de elasticidade alto, quando os resultados são comparados aos das

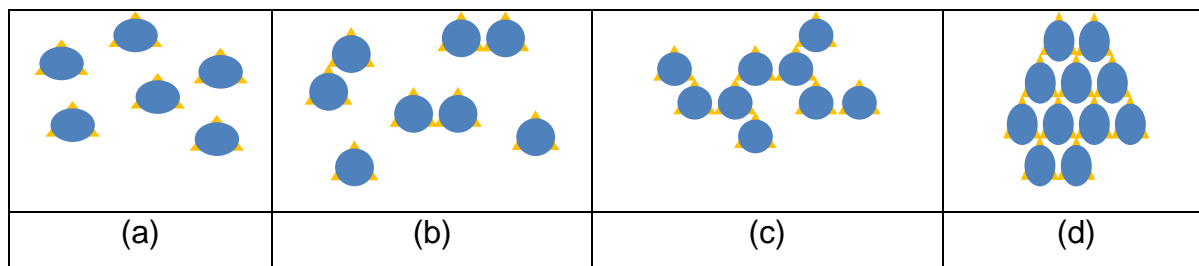
resinas tradicionais tais como epóxi e fenólica. Esta classe de resinas foi aplicada nos mais diversos setores tais como automotivo, aeroespacial, esportivo, etc. (BANDEIRA, 2015; ISHIDA, AGAG, 2011; PEREIRA, 2011).

### **3.2 Processo de Cura**

Nos dos polímeros termorrígidos, o processo de cura se caracteriza pela formação de ligações cruzada que promovem o endurecimento e a obtenção de peças. Entretanto, todo este processo está diretamente relacionado a estabilidade de temperatura, o tempo e a velocidade de cura que são parâmetros de suma importância para se produzir peças com boa qualidade e a um custo acessível. Por isto, todo o ciclo de cura deve ser cuidadosamente ajustado de forma a se obter os melhores resultados (ARTMANN, 2008; BANDEIRA, 2015; CÂNDIDO, 2001; FERRARI, 2005).

O processo de cura se divide em quatro estágios básicos (Figura 2 a, b, c e d). No primeiro estágio os monômeros possuem um baixo grau de conversão. Entretanto, com o aumento da temperatura ou o tempo de exposição, inicia-se a formação de oligômeros, de forma esparsa, na massa reativa. Com o progressivo aumento da temperatura ou tempo, as cadeias lineares crescem e se ramificam, podendo unir-se. Com a continuidade do processo, ligações cruzadas irão se formar. Estas ligações podem chegar a 11 a 50% das ligações totais entre as cadeias laterais, aumentando com isto, a massa molar do material (BANDEIRA, 2011; FERRARI, 2005). Quando o processo de cura estiver completo, os movimentos rotacionais e translacionais das cadeias sofrerão restrições devido às ligações químicas covalentes que só podem ser rompidas com uma elevada quantidade de energia, acarretando, de forma geral, o rompimento das ligações da cadeia polimérica e conseqüentemente sua degradação (FERRARI, 2005).

O processo de cura se inicia, de forma geral, por luz, ativação térmica ou radiação e pode ser processado em autoclaves, prensas, estufas, através da aplicação de luz UV ou por qualquer método que possibilite a aplicação de calor e de pressão, quando necessário, de forma uniforme e controlada (FERRARI, 2005).



**Figura 2** - Etapas que compõem o processo de cura: (a) Primeira etapa: Presença de monômeros; (b) Segunda etapa: Há formação de oligômeros; (c) Terceira etapa: Durante a polimerização é obtido o ponto de gel; (d) Etapa final: ocorre a cura.

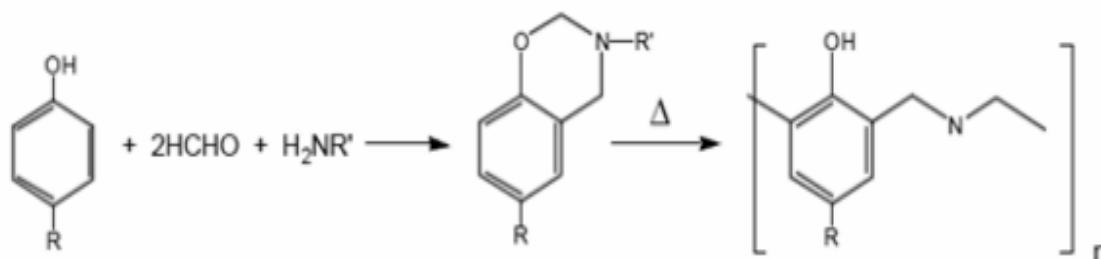
Fonte: Adaptado de (BANDEIRA, 2015; FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

Independente do ciclo de cura aplicado para formação da peça, o mesmo deve proporcionar, de forma geral, a eliminação de vazios para evitar a falhas na estrutura, a remoção de solventes que podem facilitar o surgimento de vazios que afetam as propriedades mecânicas do sistema, permitir, no caso de compósitos a impregnação do reforço para reduzir a porosidade das peças e a consolidação para que as partes se unam de forma a suportar as solicitações aplicadas ao material (ANCELOTTI JR, 2011; FERRARI, 2005; MONTORO, 2014).

O processo de cura incorreto pode acarretar uma série problemas estruturais e um compósito com propriedades heterogêneas ao longo da peça, diminuindo a vida útil do artefato quando a mesma sofre solicitações durante seu uso. Por isto, um ciclo de cura adequado é de extrema importância para o processo de obtenção dos materiais (FERRARI, 2005; MONTORO, 2014).

### 3.2.1 Processo de cura da resina benzoxazina

Esta classe de resinas pode sofrer cura, de forma geral, por exposição ao calor e/ou adição de um catalisador apropriado. Durante esse processo, ocorre a abertura total do anel de oxazina via polimerização catiônica por meio do cátion imínio ou de um poliéter intermediário que se rearranja na cadeia principal, formando a benzoxazina (Figura 3) (UNTEM, 2015).



**Figura 3** - Resina benzoxazina - Mecanismo de síntese.

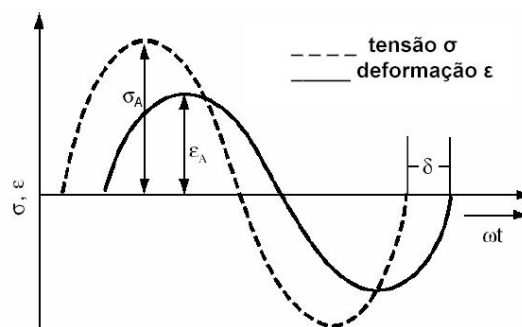
Fonte: (SHEN; ISHIDA, 1999; WANG; ISHIDA, 2002).

### 3.3 Análise Dinâmico-Mecânica ( DMA )

O DMA (análise dinâmico-mecânica) é uma das técnicas de análise térmica mais sensíveis, sendo possível detectar eventos que envolvem uma quantidade de energia pequena que, de forma geral, seria imperceptível as demais técnicas convencionais de análise térmica. Com isto pode-se observar processos tanto no nível molecular quanto no macroscópico de relaxação, determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e determinação das transições de segunda ordem que ocorrem devido as relaxações dos grupos laterais da cadeia polimérica, além da determinação da  $T_m$  que é a temperatura de fusão da parte cristalina de polímeros semicristalinos, sendo estes transições físico-químicas (BANDEIRA, 2011; CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009).

Este tipo de equipamento, para operar, aplica tensões na amostra de forma periódica ou senoidal e lê a reação do material solicitado que se apresenta fora de fase em relação a força aplicada, devido as acomodações moleculares que estão associados ao processo no qual as cadeias poliméricas ou parte delas sofrem relaxação (Figura 4) (CASSU; FELISBERT, 2005; MAZUR, 2010; ROCHA, 2009).

Um material viscoelástico, quando sofre uma tensão senoidal, responde de duas formas denominadas de módulo de armazenamento ou elástico ( $E'$ ) e o módulo viscoso ou de perda ( $E''$ ). Além disto, esta técnica fornece dados da tangente do ângulo de defasagem ( $\tan \delta = E''/E'$ ) (BANDEIRA, 2011; CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009).



**Figura 4** – Comportamento de um material viscoelástico após a aplicação de uma tensão senoidal em DMA.

Fonte: (MENARD, 2004)

De acordo com Bandeira (2011), Canevarolo Jr. (2007) e Rocha (2009) é possível avaliar o grau de cura ou a cristalinidade, a massa molar, a orientação, as propriedades como resistência ao impacto, tenacidade, envelhecimento, rigidez e tempo de vida dos materiais solicitados pela correlação entre o ângulo de defasagem e o módulo de armazenamento.

Quanto menor os valores da tangente de perda, mais rígidos são os materiais testados. Determinando, desta forma, o quanto distante o comportamento do material está do comportamento viscoso ou elástico ideal. Assim, materiais puramente viscosos (materiais Newtonianos) apresentam dissipação elevada de energia ( $\text{Tan } \delta = \infty$  ou  $\delta = 90^\circ$ ) e materiais elásticos ideais não possuem amortecimento ( $\text{Tan } \delta = 0$ ). Logo, materiais viscoelásticos apresentam um comportamento que está localizado entre os materiais completamente viscosos e os materiais elásticos ideais, com valores de tangente de perda entre zero e infinito, ou seja, para este tipo de equipamento entre 0,001 e 3 (CANEVAROLO JR., 2007; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; MENARD, 2004; MAZUR, 2010; MURAYAMA, 1978; ROCHA, 2009; TA INSTRUMENTS BROCHURE, 2008).

Este equipamento, tem sua aplicação mais difundida no estudo de transições vítreas, avaliações morfológicas de polímeros e transições secundárias (ROCHA, 2009; TA INSTRUMENTS BROCHURE, 2008).

As transições vítreas ou  $T_g$  se caracteriza pela mudança de um comportamento rígidos para o de um elastomérico em materiais amorfos, fazendo

com que o módulo varie, de forma geral, entre  $10^3$  e  $10^4$  Pa, com diminuição de  $E'$ , aumento de  $E''$  e do amortecimento de  $\tan \delta$  que são medidas, respectivamente na temperatura extrapolada de decaimento (*Tonset*) e no pico primário ou pico  $\alpha$  para os demais (COSTA, 2006; MURAYAMA, 1978; ORTIZ, 2008).

Em temperaturas inferiores as da  $T_g$  podem ser observadas as transições decorrente das relaxações do estado vítreo que se caracterizam pela movimentação dos grupos laterais de uma cadeia polimérica denominadas de transições secundárias. Estas transições são representadas pelas letras gregas  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc (MURAYAMA, 1978; ORTIZ, 2008).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

O presente trabalho visou o desenvolvimento experimental de corpos de prova para análise e avaliação dos resultados em laboratório.

### **4.1 Materiais**

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizada resina Benzoxazina XU 35610 da HUNTSMAN Corporation, cedida gentilmente pela Dr<sup>a</sup>. Michelle Leali Costa lotada na UNESP de Guaratinguetá.

### **4.2 Método**

#### **4.2.1 Cura**

Os processos de cura utilizados se baseiam nas dissertações de Ariana Carmen Antunes da Costa – Mestre em Materiais pelo Memat - UniFOA (2018) e Luis Fernando de Oliveira mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais pela UNESP-FEG (2018).

##### **4.2.1.1 Cura a vácuo**

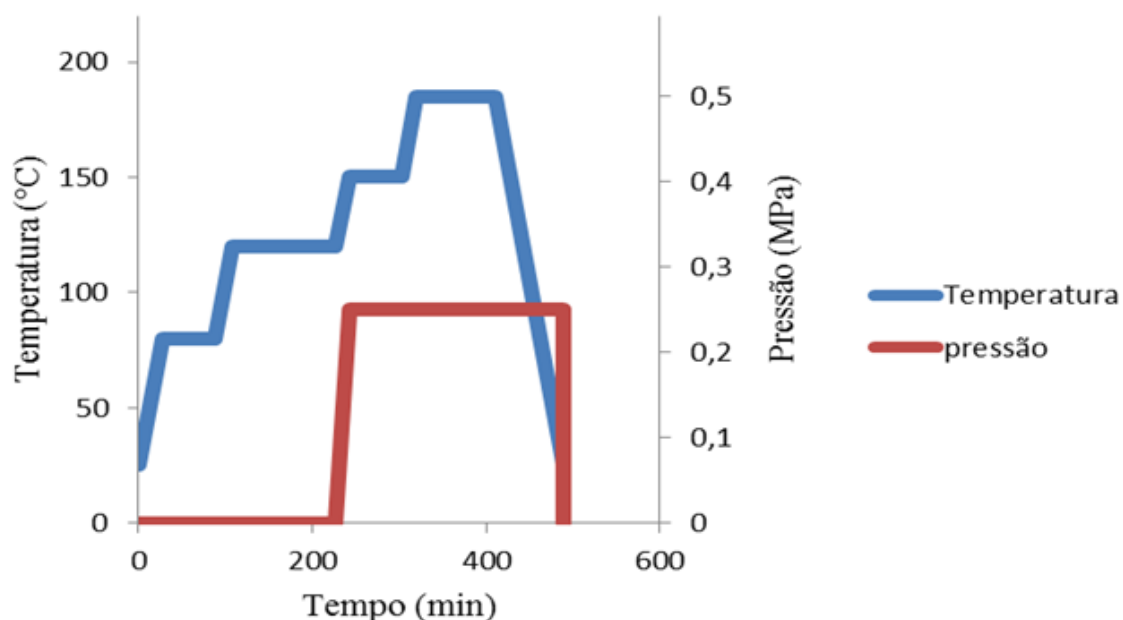
A resina foi desgaseificada em estufa à vácuo da marca Vacucell, disponível no laboratório de Síntese e Materiais Carbonosos da UNESP – campus de Guaratinguetá à 0,04 MPa e a uma temperatura de 60°C por 21h.

Após este período, a mesma foi vertida nos moldes de silicone e levada à estufa para iniciar o ciclo de cura que foi de:

- 1) Aquecimento de 25°C a 80°C a 2°C.min<sup>-1</sup>;
- 2) 80°C por 60 h;
- 3) Aquecimento de 80°C a 120°C a 2°C.min<sup>-1</sup>;
- 4) 120°C por 24 h;
- 5) Aquecimento de 120°C a 150°C a 2°C.min<sup>-1</sup>;
- 6) 150°C por 24 h;

- 7) Aquecimento de 150°C a 180°C a 2°C.min<sup>-1</sup>;
- 8) 180°C por 5 h.

O processo foi sub vácuo de 0,04 MPa a partir do final da etapa 4, facilitando, desta forma, a retirada de voláteis (Figura 5). Após atingir 5 h à 180°C, a estufa e o vácuo foram desligados e as amostras resfriaram por troca térmica no interior da estufa até atingir a temperatura ambiente.



**Figura 5** – Ciclo de cura utilizado na estufa à vácuo.

Fonte: (AUTOR, 2019)

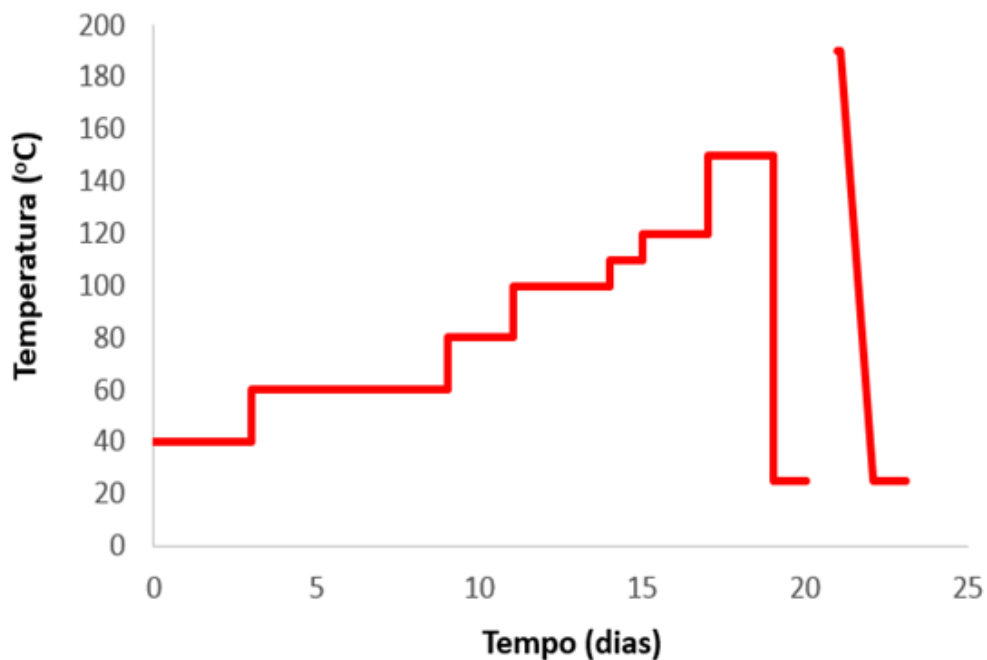
#### 4.2.1.2 Cura em estufa convencional

O ciclo adotado para a estufa convencional marca BINDER modelo ED 56 com temperatura máxima de 300°C localizada no laboratório de polímeros do CIT nas dependências do UniFOA foi composto das seguintes etapas (Figura 6):

- 1) Aquecimento de 25°C a 40°C a 2°C.min<sup>-1</sup>;
- 2) Isotherma de 3 dias a 40°C;
- 3) Aquecimento de 40°C a 60°C a 2°C.min<sup>-1</sup>;
- 4) Isotherma de 6 dias a 60°C;
- 5) Aquecimento de 60°C a 80°C a 2°C.min<sup>-1</sup>;

- 6) Isoterma de 2 dias a 80°C;
- 7) Aquecimento de 80°C a 100°C a 2°C.min<sup>-1</sup>;
- 8) Isoterma de 3 dias a 100°C;
- 9) Aquecimento de 100°C a 110°C a 2°C.min<sup>-1</sup>;
- 10) Isoterma de 1 dias a 110°C;
- 11) Aquecimento de 110°C a 120°C a 2°C.min<sup>-1</sup>;
- 12) Isoterma de 2 dias a 120°C;
- 13) Aquecimento de 120°C a 150°C a 2°C.min<sup>-1</sup>;
- 14) Isoterma de 2 dias a 150°C.

Após este período, os corpos de provas foram resfriados até a temperatura ambiente e desenformados. Na sequência, houve o aquecimento a 190°C por 60 min.



**Figura 6** – Ciclo de cura utilizado na estufa convencional.

Fonte: (AUTOR, 2019)

#### 4.2.2 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova para as análises de DMA foram manufaturados com base na norma ASTM A 4065-12, respeitando as dimensões da garra para ensaio

no equipamento DMA 6100 da *SII Nanotechnology Inc.* localizado no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/FEG.

Os corpos de prova apresentam dimensões de: 50 mm de comprimento x 10 mm de largura x 1,5 mm de espessura com variação máxima de 2% conforme a norma citada.

#### **4.2.3 Inspeção visual das peças**

As peças produzidas foram avaliadas, inicialmente, de forma visual para verificação da existência de trincas e porosidade superficial que tiveram origem no processo de fabricação.

#### **4.2.4 Avaliação do percentual de cura**

O percentual de cura foi avaliado em um equipamento DSC de compensação de potência (Differential Scanning Calorimetry) da PerkinElmer Ltda Modelo DSC 8000, disponível no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP-FEG sob as seguintes condições:

- taxa de aquecimento  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,
- faixa de temperatura será de  $30^{\circ}\text{C}$  a  $300^{\circ}\text{C}$ ,
- fluxo constante de nitrogênio (20 mL/min)
- recipientes para amostra de alumínio (panelinha padrão)
- massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

#### **4.2.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)**

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados em corpos de prova (preparados conforme item 4.2.2) sendo a análise realizada em triplicata em um DMA 6100 marca *SII-Nanotechnology Inc.* disponível no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP-FEG, utilizando-se o modo de deformação *Bend* (ou *Dual Cantilever*) sob as seguintes condições:

- Modo de medida: multifrequência;

- Medidas dinâmicas na faixa de: 30 à 300°C;
- Taxa de aquecimento: 3°C.min<sup>-1</sup>;
- Amplitude: 10 µm;
- Força: 200 mN;
- Atmosfera: N<sub>2</sub>
- Fluxo gasoso: 100 mL.min<sup>-1</sup>;
- Frequência: 1,0 Hz.

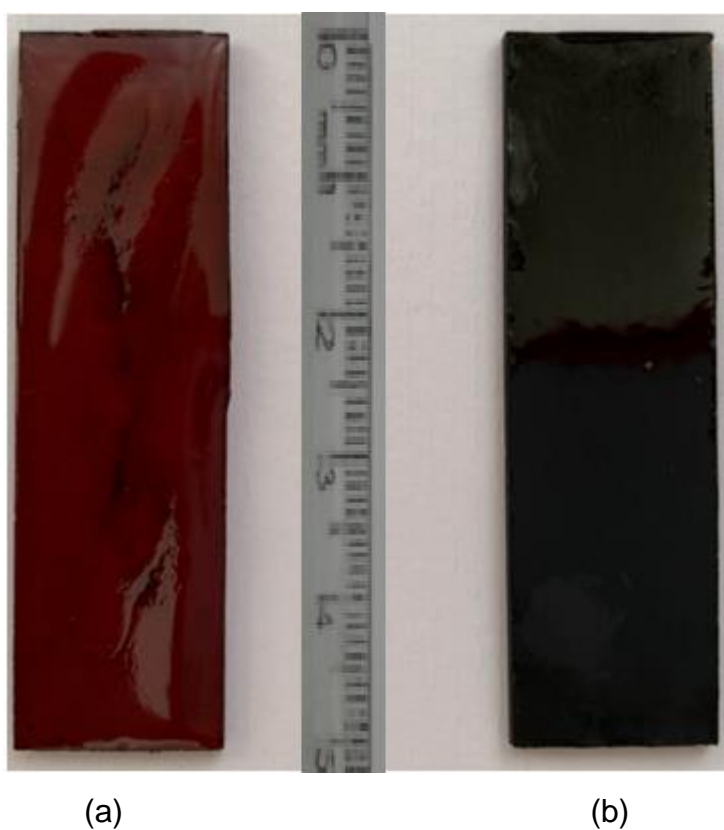
As dimensões das peças foram medidas com um paquímetro digital, sendo que os valores de espessura foram tomados próximos da linha central da amostra, onde o *probe* faz contato, durante a varredura, com o corpo de prova.

De acordo com a norma ASTM D 7028 (2015), para análise da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), considerou-se a temperatura de *onset* na curva de E', o ponto máximo do pico para E'' e de pico máximo de Tan δ.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Inspeção visual das peças

Os compósitos estudados neste trabalho, quando analisados via inspeção visual, apresentam colorações distintas. Os corpos de prova curados em estufas à vácuo apresentam coloração mais clara que os manufaturados em estufa convencional (Figura 7). Isto se deveu, provavelmente, ao tempo de exposição ao calor, muito maior no segundo ciclo descrito (estufa convencional), o que pode ter acarretado um processo de oxidação da lignina e/ou degradação do material (fato menos provável, visto que o material não apresentou nenhuma outra característica típica de degradação, tal como fuligem) (GAMBARATO, 2010; OLIVEIRA, 2015).



**Figura 7** – Corpos de prova para DMA manufaturados de acordo com o ciclo de cura em estufa à vácuo (a) e o ciclo de cura em estufa convencional (b).

Fonte: (AUTOR, 2019)

Além disto, devido a cor mais clara, pode-se observar pequenas veias no centro do corpo de prova curado à vácuo. Isto se deveu ao processo de cura que se deu das extremidades para o centro, fazendo com que as impurezas presentes no material fossem empurradas para a área central do corpo, formando pequenas linhas longitudinais.

Entretanto, ambos os grupos não apresentaram trincas, empenamento e/ou porosidade superficial, o que os tornaram aptos a serem utilizados nos testes de ensaio mecânico (DMA).

## 5.2 Avaliação do percentual de cura

Com base nos resultados (Tabela 1), foi possível observar que as amostras curadas em estufas à vácuo apresentaram maior percentual de cura (98,9%) que as processadas em estufas convencionais (91,27%), mostrando ser um processo mais eficiente.

**Tabela 1:** Dados de entalpia e % de cura obtidos a partir das curvas de DSC.

Amostra	$\Delta H$ (J/g)	Cura (%)
Benzoxazina curada estufa convencional	26,99	91,27
Benzoxazina curada estufa à vácuo	3,38	98,91

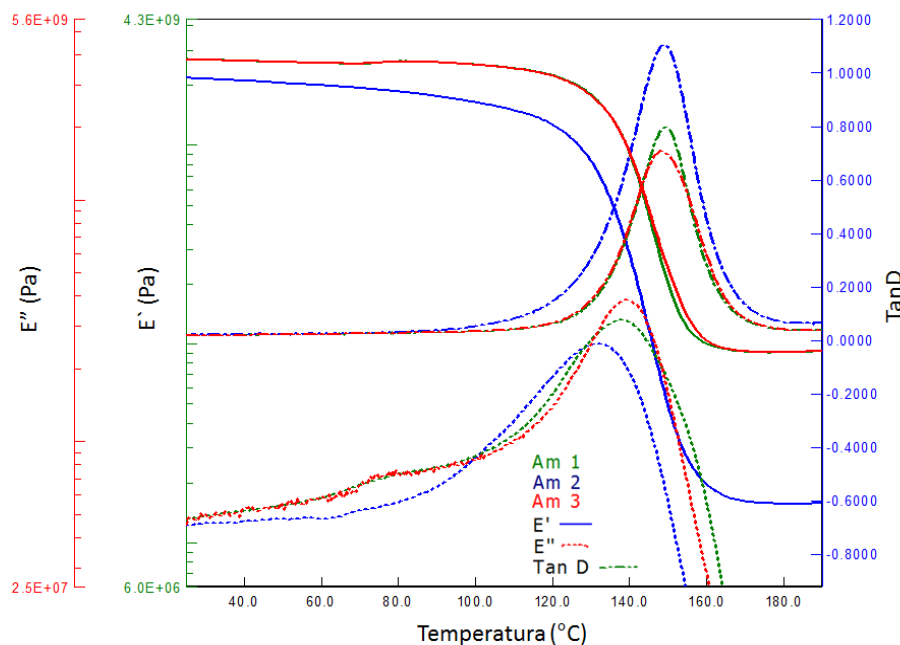
Fonte: AUTOR, (2018)

## 5.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os ensaios feitos, em triplicata, realizados nas amostras curadas em estufa à vácuo (Figura 8) e em estufa convencional (Figura 9) apresentaram os resultados obtidos pelos três métodos, ou seja: o módulo de armazenamento ( $E'$ ), o pico do módulo de perda ( $E''$ ) e o pico em  $\tan \delta$  realizados nas análises de DMA.

Nestes gráficos foi possível observar que os resultados estão coerentes, apresentando os valores do módulo de armazenamento menores que o do módulo de perda e estes menores que o do pico de  $\tan \delta$ . Além disto, todos os

gráficos mostram apenas um pico de  $\text{Tan } \delta$ , indicando que a resina estudada (XU 35610), que é tenacificada por materiais termoplásticos e/ou elastoméricos, se encontra totalmente homogênea com seus componentes completamente miscíveis entre si (BANDEIRA, 2015).



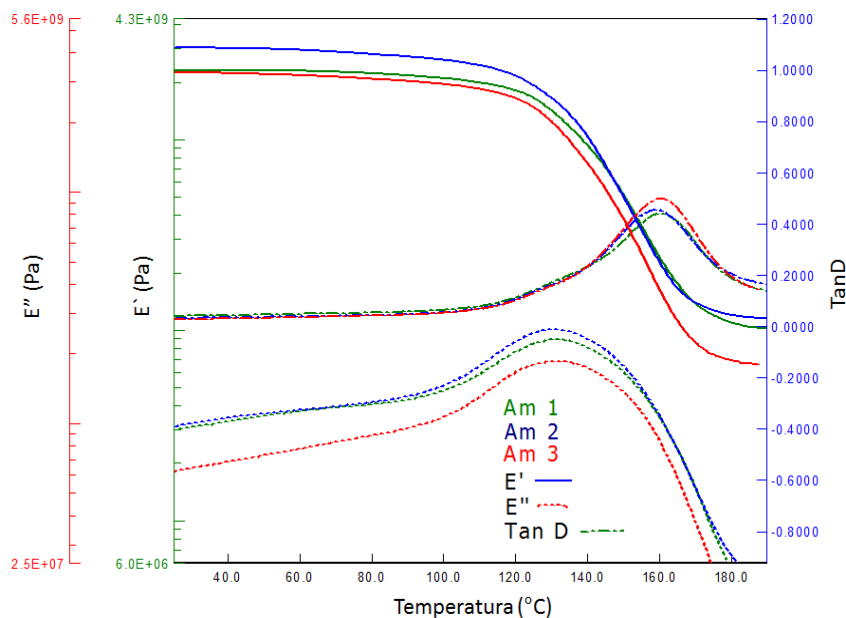
**Figura 8** – Gráfico de DMA das amostras curadas em estufa à vácuo.

Fonte: (AUTOR, 2018)

As análises das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) foram feitas de acordo com a norma ASTM D 7028 (2015) que determina como pontos de medição a temperatura de *onset* na curva de  $E'$ , o ponto máximo do pico para  $E''$  e de pico máximo de  $\text{Tan } \delta$ . Entretanto para fins de comparação utilizou-se  $E'$  conforme recomendação do *Military Handbook* (MIL-HDBK-17-2F, 2002) que é aplicado para uso em materiais aeroespaciais. Por ser mais conservativo, ou seja, apresentar o menor valor entre os três métodos medidos, este resultado apresenta maior segurança quando da aplicação desta resina, uma vez que a  $T_g$  é considerada como a temperatura máxima de uso deste material para este seguimento.

Os valores de  $T_g$  obtidos pelo *onset* da curva  $E'$ , apresentaram uma dispersão, em torno da média, relativamente pequena, com valores de coeficiente de variação inferiores a 1% (Tabela 2). Sendo os valores obtidos nas amostras curadas à vácuo ( $131,9^\circ\text{C}$ ) maiores que os encontrados nos corpos de prova

curados em estufa convencional (129,0°C). Isto ocorreu devido a maior energia necessária para movimentação das regiões amorfas da amostra manufaturadas à vácuo que estão mais curadas que as amostras feitas em estufas convencionais, confirmando os dados de grau de cura do material.



**Figura 9** – Gráfico de DMA das amostras curadas em estufa convencional.

Fonte: (AUTOR, 2018)

**Tabela 2:** Dados de Tg obtidos a partir das curvas de DMA.

	Amostra	1	2	3	Média	Desvio padrão	CV (%)
Estufa convencional	E' (Pa)	128,8	128,8	129,4	129,0	0,35	0,27
	E'' (Pa)	131,8	130,5	130,4	130,9	0,78	0,60
	Tan $\delta$	160,0	159,5	160,8	160,1	0,66	0,41
Estufa à vácuo	E' (Pa)	133,1	130,5	132,0	131,9	1,31	0,99
	E'' (Pa)	139,1	132,4	139,5	137,0	3,99	2,91
	Tan $\delta$	149,4	148,6	149,4	149,1	0,46	0,31

Fonte: AUTOR, (2019)

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com os dados apresentados, foi possível obter as seguintes conclusões:

- As amostras curadas em estufa à vácuo e em estufa convencional forneceram peças com boa aparência visual, ou seja, não apresentaram defeitos apreciáveis.
- As amostras manufaturadas via estufa convencional apresentaram uma coloração mais escura que a produzida em estufa convencional, o que pode ser um indicativo de oxidação da lignina devido ao tempo de exposição a temperatura ou de um processo de degradação do material.
- As amostras curadas à vácuo apresentaram um percentual de cura maior (98,91%) em um tempo menor de exposição a temperatura que as peças produzidas em estufa convencional (percentual de cura de 91,27%).
- Os valores de Tg obtidos nas amostras curadas à vácuo (131,9°C) são maiores que os encontrados nos corpos de prova curados em estufa convencional (129,0°C) devido a maior quantidade de energia (logo maior temperatura) necessária para movimentação das regiões amorfas da amostra manufaturadas à vácuo que estão mais curadas que as amostras feitas em estufas convencionais.

Sendo assim, o tempo de cura e a metodologia influenciaram no resultado final do produto e o processo de cura via estufa à vácuo foi mais eficiente e economicamente mais viável para ser utilizado na manufatura de peças uma vez que consome menos energia e tempo.

## **7 SUGESTÃO DE TRABALHO FUTURO**

Devido aos resultados obtidos, foram sugeridos os seguintes trabalhos futuros para determinar da degradação do material:

- Avaliação da temperatura de degradação via Análise termogravimétrica (TGA);
- Avaliação do tempo para que ocorra a oxidação induzida do material (OIT);
- Avaliação do material via FT-IR (Infravermelho por transformada de Fourier).

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGAG, T.; TAKEICHI, T. High-molecular-weight AB-Type benzoxazine as new precursor for high-performance thermosets. **Journal of Polymer Science**, New York, v.45, p. 1878- 1888, 2006

American Society for Testing and Material. **ASTM D 4065**: standard practice for plastics: dynamic mechanical properties, determination and report of procedure. U.S., 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 7028**: standard test method for glass transition temperature (DMA Tg) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA). U.S., 2015

ANCELOTTI JR, A. C., **Influência da porosidade na resistência à fadiga de compósitos de fibra de carbono/epóxi**. 2011. 203 f. Tese (Doutorado em Ciência - Física e Química de Materiais Aeroespaciais), Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2011.

ARTMANN, A. **Estudo para a otimização do processamento de formulações de resina fenólica aplicada a material de fricção**. 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2008.

BANDEIRA, C. F. **Aplicação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos**. 2011. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BANDEIRA, C. F. **Obtenção e caracterização de compósitos de benzoxazina/fibra de carbono**. 2015. 206 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

BOTELHO, E. C. **Compósitos aeronáuticos processados a partir de fibras de carbono impregnadas com poliamida 6/6 via processo de polimerização interfacial**. 2002. 186 f. Tese (Doutorado em Ciência – Física e Química de Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

**COMPOSITE materials handbook**: polymer matrix composites materials properties. US: Department of defense, 2002. v. 2 . 529p. (MIL-HDBK-17-2F).

CÂNDIDO, G. M. **Influência do condicionamento ambiental na resistência à delaminação de borda livre em compósitos avançados**. 2001. 202 f. Tese (Doutorado em Ciência – Tecnologia de Fabricação) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2001.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: ArtLiber, 2007. 448p.

CARIO JUNIOR, F. O.; MOREIRA, A. C. F.; SOARES, B. G. Correlação entre processamento-morfologia-propriedades na mistura PS/EVA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São

Pedro, **Anais...** São Pedro, 2000. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2000/Docs/TC408-012.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2019.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.28, n.2, p.225-263, 2005.

COSTA, A. C. A. **Obtenção e caracterização de compósitos de resina Benzoxazina reforçados com a biomassa da casca da noz-macadâmia**. 2018. 25 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) - Universidade de Volta Redonda - UniFOA, Volta Redonda, 2018.

COSTA, M. L. et al. Structural carbon/epoxy prepregs properties comparison by thermal and rheological analysis. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, Philadelphia, v.45, n.10, p.1143-1153, 2006.

COSTA, M. L. **Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos estruturais via análises térmicas e viscosimétricas**. 1998. 162 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.

CHERNYKH, A.; LIU, J.; ISHIDA, H. Synthesis and properties of a new crosslinkage polymer containing benzoxazine moiety in the main chain. **Polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.47, p.7664-7669, 2006.

FARIA, S. T.; MOREIRA, R. S. **Avaliação da Biodegradação em Solo Simulado de Compósitos Epóxi/Fibra de Sisal**. 2016. 25 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade de Volta Redonda, Volta Redonda, 2016.

FERRARI, V. M. **Estudo da pré-impregnado de resina epoxídica/fibra de carbono por meio das técnicas de DSC e DMTA**. 2005. 189 f. Tese (Doutorado em Ciência – Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

GAMBARATO, B. C. **Estabelecimento e validação de modelos de oxidação de ligninas**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência – Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

GILLHAM, J. K. **Developments in Polymer Characterization**, DAWKINS, J.V. ed., Applied Science Publishers Ltd. New Jersey, v.3, cap.5, p.159-227, 1982.

ISHIDA, H.; AGAG, T. **Handbook of benzoxazine resins**. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 2011.

ISHIDA, H.; ALLEN, D.J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines. **Journal of Polymer Science**, New York, v.34, p. 1019-1030, 1996.

ISHIDA, H.; ALLEN, D.J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy. **Polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.37, p. 4487-4495, 1996.

ISHIDA, H. **Development and fundamental understanding of polybenzoxazine resins: a class of ring-opening phenolic resins that expand upon polymerization**. Disponível em: <<http://www.fire.tc.faa.gov/pdf/chemlab/FAA14.PDF>>. Acesso em: 09 abr. 2019.

LEVY NETO F.; PARDINI, L.C. **Matrizes para compósitos. Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006. cap. 2, p. 19-23

LOOS, A.C; SPRINGER, G.S. **Curing of grafite /epoxy composites**. Washington NASA, 1983. (AFWAL-TR-83-4040).

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001. 366p.

ISHIDA, H.; AGAG, T. **Handbook of benzoxazine resins**. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 2011

MAZUMDAR, S. **Materials, Product And Process Engineering**. Boca Raton: CRC Press, 2001. 416p.

MAZUR, R. L. **Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/PEKK com aplicações aeronáuticas**. 2010. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá; Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**. Boca Raton: CRC Press, 2004. 205p.

MONTORO, S. R. **Influência dos parâmetros de processamento por RTM no volume de vazios em compósitos carbono/epóxi**. 2014. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

MURAYAMA, T. **Dynamic mechanical analysis of polymeric material**. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 1978. 231p.

NAKAMURA, M.; ISHIDA, H. Synthesis and properties of a new crosslinkage telechelics with benzoxazine moiety at the chain end. **Polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.50, p. 2688- 2695, 2009.

OLIVEIRA, F. C. **Oxidação de ligninas proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado**. 2015. 199 f. Tese (Doutorado em Ciência – Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

OLIVEIRA, L. F. **Desenvolvimento de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina para aplicações aeroespaciais**. 2018. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2018.

ORTIZ, E. C. **Avaliação do comportamento dinâmico-mecânico de compósito carbono/epóxi/termoplástico em espectro amplo de frequências**. 2008. 174 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências: Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2008.

PEREIRA, A. C. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados**. 2011. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

PRIME, R. B. Thermosets in thermal characterization of polymeric materials. London: **Academic Press** (Ed.), 1981. 972 p.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais : tecnologia e prática**. São Paulo: Artlibre Editora, 2011. 396p.

ROCHA, D. F. B. **Obtenção de curvas mestre de compósitos poliméricos estruturais utilizando ensaios dinâmico-mecânicos sob fluência**. 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

SANTOS, B. B. **Estudo da influência do tipo de processo de fabricação de laminados de compósito nas propriedades mecânicas**. 2017. 61p. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

SHEN, S, B.; ISHIDA, H. Dynamic mechanical and thermal characterization of high-performance polybenzoxazines. **Journal of Polymer Science**, v. 37, p. 3257-3268, 1999.

**TA INSTRUMENTS**. Thermal Analyses Brochure. 2008, p.85-99.

UNTEM, F. O. **Estudo da cinética de degradação da resina benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados**. 2015. 86p. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

WANG, Y.; ISHIDA, H. Development of low-viscosity benzoxazine resins and their polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 2953-2966, 2002.