

TANILA PENTEADO DE FARIA GONZALES LEAL

Efeito do Envelhecimento na Vida Útil do *Prepreg* 2511

Guaratinguetá - SP
2020

Tanila Penteado de Faria Gonzales Leal

Efeito do Envelhecimento na Vida Útil do *Prepreg* 2511

Tese de Doutorado apresentada ao Conselho de Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica - Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Doutorado em Engenharia Mecânica - Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Michelle Leali Costa
Co-orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá - SP
2020

L435e	Leal, Tanila Penteadó de Faria Gonzales Efeito do envelhecimento na vida útil do Prepreg 2511 / Tanila Penteadó de Faria Gonzales Leal – Guaratinguetá, 2020 163 f. : il. Bibliografia: f. 156 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2020. Orientadora: Prof^ª Dr^ª Michelle Leali Costa Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho 1. Carbono 2. Resinas epóxi 3. Materiais compostos. 4. Análise térmica. I. Título. CDU 620.1(043)
-------	--

Luciana Máximo

Bibliotecária-CRB-8/3595

TANILA PENTEADO DE FARIA GONZALES LEAL

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTORA EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

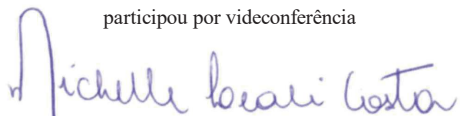
**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO**

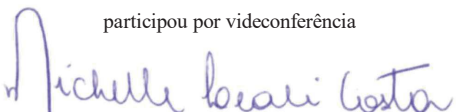
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

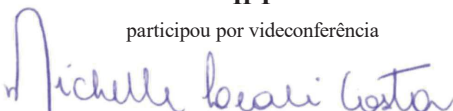

Prof.ª. Dr.ª. Ivonete Ávila
Coordenadora

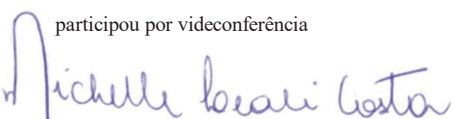
BANCA EXAMINADORA:


Prof.ª. Dr.ª. MICHELLE LEALI COSTA
Orientadora / UNESP/FEG
participou por videoconferência

p/ 
Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES
UNESP/FEG
participou por videoconferência

p/ 
Dr.ª. LUIZA DOS SANTOS CONEJO
IPT
participou por videoconferência

p/ 
Prof. Dr. ANTONIO CARLOS ANCELOTTI JUNIOR
UNIFEI
participou por videoconferência

p/ 
Prof.ª. Dr.ª. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE
UNIFESP
participou por videoconferência

DADOS CURRICULARES

TANILA PENTEADO DE FARIA GONZALES LEAL

NASCIMENTO	02.01.1973 – Goiânia / GO
FILIAÇÃO	Telmo de Faria Sônia Regina dos Santos Penteado
1993/1999	Graduação em Engenharia Mecânica UnB
2000/2002	Mestrado em Engenharia Mecânica UnB
2010/2012	MBA em Gestão de Projetos FGV – São José dos Campos

dedico esta tese, com muito carinho, ao
meu marido, Rodrigo, aos meus pais e tias

AGRADECIMENTOS

As pessoas e situações não ganham valor a partir de uma conquista, mas pela sua participação na trajetória de cada um, por isso a ordem aqui apresentada não classifica seu valor, bem como a ausência de algum nome, não torna alguém menos importante, porque a valia de cada um está contida no momento vivido e não em um simples registro.

Assim, agradeço ao meu marido, Rodrigo, por me apoiar a pesar das ausências e dos humores; pelos inúmeros cafés, abrir mão de feriados e férias para estar comigo.

À minha família, minha mãe, meu pai e irmãos, que me ajudaram a ser que sou hoje, às minhas tias Zenia e Neide por serem modelos de pesquisadoras incríveis, a tia Dila e meus primos, pelo apoio, admiração e carinho.

Aos amigos, pela compreensão do meu distanciamento e ausência em tantos momentos importantes.

Agradeço à Toray por viabilizar a exceção desta pesquisa, cedendo o material, autorizando a publicação dos dados e ainda realizando alguns ensaios.

Sou grata à Embraer por possibilitar a realização dos ensaios, incentivar a pesquisa e autorizar a participação nas aulas, flexibilizando meus horários, especialmente aos supervisores Marcio Sanglard e Luciana Selmi, aos colegas e amigos do trabalho, Viviane Jordão e Anahi, por apoio moral, me ouvir, quando precisei e por possibilitarem minha qualificação quando esqueci de levar meus arquivos para a apresentação.

Agradeço aos meus professores e orientadores Michelle Leali Costa e Edson Cocchieri Botelho, por acreditarem, me guiarem nesse caminho e à essa conquista, pelo acolhimento e “puxões de orelha”, quando necessários. Sem as suas orientações, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

Minha sincera gratidão à Fernanda Guilherme, Adevaldo Garcia, Ediney, Guilherme Soares, Valdo Monteiro, Carlos Eduardo, Tony Jefferson e todos os colegas do laboratório de ensaios mecânicos da Embraer, que foram fundamentais na organização, fabricação e ensaios de todos os corpos de prova utilizados neste trabalho.

Agradeço à banca examinadora, Profs. Drs. Mirabel Cerqueira Rezende, Antônio Ancelotti Junior, Ronaldo Spezia e Luiza Conejo, pela disponibilidade de participar da avaliação desta tese e pelos comentários que contribuirão para melhor qualidade deste trabalho.

“Quem quer, dá um jeito, quem
não quer, dá uma desculpa.”

Mestre Teresa

RESUMO

Os pré-impregnados (*prepregs*) conhecidos como OOA (*Out of Autoclave*), que na tradução literal significa Fora de Autoclave, são conhecidos na indústria, mas suas propriedades eram muito aquém das necessidades dos fabricantes de peças aeronáutica. Novos *prepregs* foram formulados, com melhores propriedades e maior tempo de vida útil, o que aumentou sua aplicação na indústria aeroespacial. Um destes materiais, que é o alvo desta pesquisa, é o *prepreg* 2511 (nome comercial F6273C-11M), constituído de tecido de carbono e matriz de resina epóxi, da fabricante *Toray Composites Materials America* (TCA). O objetivo desta tese é averiguar a verdadeira vida útil do material e identificar quais ensaios físico-químicos são adequados para conferir os avanços na resina do material OOA 2511. A referência da durabilidade deste material, segundo a TCA é de até 2 anos à -18 °C e aproximadamente 28 dias à temperatura ambiente. A fim de alcançar o objetivo estabelecido nesta pesquisa, a caracterização do *prepreg* após a diferentes períodos de armazenamento e tempos de exposição a temperatura ambiente, por meio dos seguintes ensaios: cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), fluxo de resina, teor de voláteis, massa por área, aderência (*tack*), tempo de gelificação, calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), análise dinâmico-mecânica (DMA), cisalhamento no plano (IPS) e interlaminar (ILSS). Com isso, foi possível concluir que, dentre as técnicas citadas, apenas 4 identificaram o avanço da reação de cura do *prepreg*: HPLC, tempo de gel, DSC e DMA. Ensaios, estes, complementares, e não deveriam ser interpretados individualmente, a não ser que haja uma grande amostragem de dados. Observou-se ainda que o material armazenado por 36 meses a -18 °C e exposto por 45 dias ao ambiente foram capazes de gerar laminados de boa qualidade, sem porosidade, e com baixas variações no desempenho mecânico, quando testados em cisalhamento, como nos ensaios cisalhamento interlaminar (ILSS) e cisalhamento no plano (IPS), o que indica que este *prepreg* possui uma vida útil superior à informada pelo fabricante.

PALAVRAS-CHAVE: Carbono. Epóxi. Envelhecimento. Cura fora de autoclave. Vida útil.

ABSTRACT

Pre- impregnated (*prepreg*) materials known as OOA (Out of Autoclave), which literally means materials that cure out of autoclaves, are well known in the industry, but their properties were below aerospace parts manufacturers' needs. New *prepregs* were formulated, their properties were improved and out life extended, leading to an increase of their use in aerospace industry. One of these materials is *prepreg* 2511 (commercially identified F6273C-11M) constituted of carbon fabric and epoxy resin matrix from the manufacturer Toray Composites Materials America (TCA) and the target of this research. The objective of this thesis is asses the real life span of this material and identify the physical- chemical tests are the adequate ones to capture OOA 2511 resin cure advances. As per TCA, OOA 2511 shelf life is 2 years, if stored at -18 °C and approximately 28 days at room temperature. In order to accomplish the objective of this research, the *prepregs* was characterized after different storage and ambient temperature periods using the following tests: high performance liquid chromatography (HPLC), resin *flow*, volatile content, mass per area, tack, gelation time, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), dynamic-mechanical analysis (DMA), in plane (IPS) and interlinear (ILSS) shear. The conclusion is that only 4 of these techniques were able to identify *prepreg* cure advances: HPLC, gel time, DSC and DMA, complementary techniques and should not be interpreted individually, unless there is a large amount of result. It is also observed that after layers stored for 36 months at -18 °C and exposed for 45 days to ambient condition were still able to generate good quality laminates, without porosity and with low dispersion when mechanically tested in shear stress, as in interlaminar shear (ILSS) and in plane shear (IPS) tests., which may indicate that this *prepreg* lasts longer than informed by the manufacturer.

KEYWORDS: Carbon. Epoxy. Aging. out of autoclave. Useful life.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Distribuição da aplicação dos diversos materiais (% em massa) empregados na estrutura da aeronave Boeing 787.....	25
Figura 2- Descrição gráfica das etapas da vida útil do material 2511.....	26
Figura 3- Esquema resumido da matriz de ensaios utilizada no presente trabalho- (a) matriz de ensaios, (b) tempos de exposição ao ambiente, (c) tempos de armazenamento em congelador; (d) ensaios com material não curado; (e).ensaios com o material laminado e curado.	29
Figura 4- Filamento de carbono com diâmetro de 6 μm (fio partindo da esquerda para a direita) comparado a um fio de cabelo humano (50 μm).	34
Figura 5- Exemplos de- (a) cabos de fibras de carbono separados pela quantidade de fios; (b) vista em corte de um cabo (<i>tow</i>) de fibras de carbono; (c) fios de carbono em forma de fita (<i>tape</i>) pre-impregnado de resina epóxi.	34
Figura 6- Exemplos de tramas de tecido ou reforços para materiais compósitos.....	35
Figura 7- Distribuição (em %) do uso de diferentes matrizes em materiais compósitos.	36
Figura 8- Representação bidimensional das etapas de cura de um polímero termorrígido no processo co-reativo de sistema epóxi-diamina.....	37
Figura 9- (a) Estrutura molecular do grupo epóxi e (b) Estrutura genérica de um grupo epóxi altamente reativo.	39
Figura 10- Exemplo de formação de uma resina epóxi do tipo Digliciléter do Bisfenol A (DGEBA)- (a) ilustração da composição e (b) formulação química.	39
Figura 11- Aminas comerciais usadas como agentes de cura de resina epóxi.	42
Figura 12- (a) Ilustração da configuração de impregnação parcial da fibra e (b) Imagem de MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) de uma camada de <i>prepreg</i> impregnada parcialmente	46
Figura 13- Esquema do processo de impregnação de fibras de carbono do tipo <i>Hot Melt</i>	48
Figura 14- Exemplo de tecido de carbono tipo <i>plain weave</i> – 12 k.	53
Figura 15- Fluxograma resumido preparação dos corpos de prova desde o recebimento do rolo até os ensaios.....	56

Figura 16- Fluxograma representativo das etapas com o prepreg não curado- (a) tempos de permanência no congelador antes da exposição ao ambiente, (b) tempos de exposição na temperatura ambiente antes dos ensaios com o prepreg não curado e laminação de placas a serem curadas, (c) lista de ensaios a que foram submetidos os CDPs não curados.	57
Figura 17- Fluxograma representativo dos condicionamentos e ensaios dos CDPs curados...	57
Figura 18- Desenho esquemático de um cromatógrafo líquido de alto desempenho.	59
Figura 19- (a) Detalhamento de um pico em um cromatograma qualitativo e (b) dois exemplos de cromatograma.	60
Figura 20- Parâmetros para análise quantitativa no cromatograma- tempo, altura do pico e área do pico.	60
Figura 21- CDPs para o ensaio de massa por área, com duas e quatro camadas.	63
Figura 22- Desenho esquemático do corpo de prova (a) e do ensaio de <i>tack</i> (b).	66
Figura 23- Transição do estado líquido para o estado sólido de uma resina termorrígida, sendo η_0 = nenhuma formação de fios e G_e = capacidade de detectar propriedades mecânicas durante a formação das ligações cruzadas. Ilustra a viscosidade tendendo a infinito e a propriedade do módulo no ponto de gel.	68
Figura 24- Equipamento <i>Melting Point Apparatus</i> da marca <i>Fisher-Johns</i>	69
Figura 25- Exemplo de uma imagem de <i>C-Scan</i> de uma placa de laminado OOA.	72
Figura 26- Esquema representativo do ultrassom do tipo <i>C-scan</i> com jato d'água.	72
Figura 27- Imagem ilustrativa de um corpo de prova de DMA curado, suas dimensões em mm, montado em uma garra <i>dual cantilever</i>	76
Figura 28- Exemplo de um gráfico de tensão em função da deformação do CDP em um ensaio de cisalhamento no plano.	77
Figura 29- Dimensões e sequência de laminação dos CDPs de cisalhamento no plano, conforme ASTM D 3518 (2018).	77
Figura 30- Exemplo de um CDP montado na máquina de ensaios para o ensaio de cisalhamento no plano.	78
Figura 31- Dimensões do CDP de cisalhamento interlaminar conforme ASTM D 2344 (2016).	

.....	79
Figura 32- Exemplo de um CDP montado na máquina de ensaios para o teste de cisalhamento interlaminar.	80
Figura 33- Curvas de HPLC de uma amostra de resina extraída do <i>prepreg</i> 2511 nova (5 dias após a produção).	81
Figura 34- Modelo de uma folha de resultado do ensaio de HPLC de uma amostra de resina extraída do <i>prepreg</i> 2511.	85
Figura 35- Cálculo da área do pico.....	86
Figura 36- Avaliação da variação dos picos em função da área total, monitoradas durante o envelhecimento ao longo do primeiro ano, onde o Pico 1 e 5 são os agentes mascaradores; Pico 2 é o PSR; Pico 3, agente de cura do grupo sulfona; Pico 4 é o PPR e o Pico 6, o grupo epóxi multifuncional.	87
Figura 37- Curvas da variação das áreas dos picos em função do tempo de envelhecimento durante o primeiro ano, onde o Pico 1 e 5 são os agentes mascaradores; Pico 2 é o PSR; Pico 3, agente de cura do grupo sulfona; Pico 4 é o PPR e o Pico 6, o grupo epóxi multifuncional.	88
Figura 38- Variação da concentração dos principais constituintes ao longo do tempo.....	91
Figura 39- Gráficos de comparação do comportamento do material no ensaio de <i>flow</i> com 2 e 4 camadas para os tempos- novo, 6 meses e 12 meses.	94
Figura 40- Gráficos com os resultados de <i>flow</i> - (a) todos os dados ao longo do tempo e (b) valores de <i>flow</i> das duas primeiras e das duas últimas exposições.	97
Figura 41- Resultado da análise estatística realizada com o programa <i>STAT17</i>	99
Figura 42- Gráfico da variação do teor de voláteis (médias) ao longo dos tempos de exposição.	103
Figura 43- Representação gráfica da variação de massa por área ao longo do tempo.	104
Figura 44- Distribuição dos dados de tempo de gelificação ao longo dos períodos de exposição.	109
Figura 45- Exposição de todos os dados de tempo de gel em função dos tempos de exposição ao ambiente	111

Figura 46- Resultados de TGA ao longo dos tempos de exposição	115
Figura 47- Ensaio de DSC de uma amostra sem envelhecimento.....	116
Figura 48- Imagem ilustrativa do comportamento do material nos ensaios de DSC ao longo do tempo.....	118
Figura 49- Comportamento da T_g parcial durante o período de exposição entre novo e 30 meses.	119
Figura 50- Comportamento da T_g parcial durante o período de exposição acima de 18 meses.	119
Figura 51- Ilustração do comportamento da da $T_{g\text{parcial}}$ ao longo dos tempos de exposição.	120
Figura 52- Comportamento da $T_{g\text{parcial}}$ ao longo dos tempos exposição e sua tendência a aumentar até alcançar a temperatura inicial de cura.	121
Figura 53- Gráfico da variação da temperatura inicial de cura extrapolada ao longo dos tempos de exposição.	122
Figura 54- <i>Tonset</i> para os tempos de armazenamento entre 12 e 24 meses.....	122
Figura 55- <i>Tonset</i> para os tempos de armazenamento entre 24 e 36 meses.....	123
Figura 56- Temperatura de pico das médias de todas as exposições.....	125
Figura 57- Variação da entalpia durante todas as exposições.	125
Figura 58- Imagem ilustrativa de um padrão de ultrassom	127
Figura 59- Exemplo de uma boa imagem de ultrassom de uma placa que foi utilizada para extrair os CDPs de DMA com 36 meses e 45 dias (a) comparada a um padrão de ultrassom com a mesma espessura (b).	128
Figura 60- Ilustração de um <i>prepreg</i> que possui fibra seca, para ser usada como canalizador de vácuo, no seu interior.	129
Figura 61- Comparação dos comportamentos dos ensaios de DMA seco para a condição do material novo com 5 (curva em vermelho) e 45 (curva em azul) dias de exposição ao ambiente.....	132
Figura 62- Comparação das curvas de DMA seco tan Delta para as condições do material novo com 5 dias de exposição ao ambiente e para o material refrigerado por 36 meses com 5 e 45 dias de exposição ao ambiente.	134

Figura 63- Comparação dos comportamentos dos ensaios de DMA seco na condição material novo, com 5 dias de exposição ao ambiente (curva em azul) e DMA úmido para o material novo e com 5 dias de exposição ao ambiente (curva em vermelho).....	135
Figura 64- Apresentação dos resultados de cisalhamento interlaminar seco e úmido para os diferentes tempos de envelhecimento estudados.	138
Figura 65- Imagens dos modos de falha dos corpos de prova de cisalhamento interlaminar- (a) ILSS seco - novo 5 dias, (b) ILSS seco 37 meses 45 dias, (c) ILSS úmido - novo 5 dias, (d) ILSS úmido- 37 meses 45 dias.	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades de Fibras de Carbono Produzidas com Diferentes Precusores.....	32
Tabela 2- Propriedades e Custo de Alguns Reforços para Materiais Compósitos.	33
Tabela 3- Características do <i>prepreg</i> 2511.....	53
Tabela 4- Lista de ensaios contendo a quantidade de corpos de prova utilizados para cada condicionamento (armazenamento e exposição) distribuídos no tempo	54
Tabela 5- Programa de gradientes para análise de HPLC.	62
Tabela 6- Parâmetros Qualitativos dos Níveis de <i>Tack</i>	65
Tabela 7- Identificação dos principais picos do cromatograma do <i>prepreg</i> 2511.....	84
Tabela 8- Concentração dos constituintes presentes no <i>prepreg</i> 2511 durante o primeiro ano de exposições.	89
Tabela 9- Concentração dos constituintes presentes no <i>prepreg</i> 2511 no final do segundo ano de exposições.	90
Tabela 10- Dados de porcentagem do fluxo de resina para a amostra de <i>prepreg</i> 2511 com 2 e 4 camadas até 12 meses.	93
Tabela 11- Resultados dos ensaios de <i>flow</i> (%)	95
Tabela 12- Comportamento do fluxo da resina durante os tempos de exposição medidos pela empresa Toray no final do segundo ano.	100
Tabela 13- Médias dos resultados de teor de voláteis (%) dos CDPs obtidas durante as exposições ao ambiente ao longo do tempo.....	102
Tabela 14- Médias dos resultados de variação de massa (m) por área (A) ao longo do tempo (kg/m ²).	104
Tabela 15- Resultados dos ensaios de <i>tack</i> que podem variar de 6 a 1, sendo 6 o mais pegajoso e 1 o mais seco.	105
Tabela 16- Resultados das médias dos ensaios de tempo de gelificação (min).	108
Tabela 17- Temperaturas de degradação e porcentagem perda de massa em função das exposições.	113
Tabela 18- Resultados de DSC para o <i>prepreg</i> 2511	117

Tabela 19- Valores para porcentagem de fibra, resina e vazios ao longo do tempo de exposições.	130
Tabela 20- Valores médios iniciais (5 dias) e finais (45 dias) dos dados obtidos das curvas de DMA seco.	133
Tabela 21- Valores médios iniciais (5 dias) e finais (45 dias) dos dados obtidos das curvas de DMA úmido.	136
Tabela 22- Valores médios dos dados obtidos de ILSS seco.	139
Tabela 23- Valores médios dos dados obtidos de ILSS -úmido.....	140
Tabela 24- Valores médios dos dados de Módulo IPS - seco.	142
Tabela 25- Valores médios dos dados de Módulo IPS - úmido.	143
Tabela 26- Valores médios dos dados de Resistência do IPS - seco.....	144
Tabela 27- Valores médios dos dados de Resistência do IPS - úmido.....	145
Tabela 28- Ensaio utilizados nesta tese, para identificar o envelhecimento, ou o avanço da cura, do <i>prepreg</i> 2511 submetido a diferentes tempos de exposição.	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	agente de cura
AGATE	Advanced Aviation Transport Experiment
ASTM	American Society for Testing Materials
AU	unidade de absorbância (ou absorvância)
C/C	carbono/carbono
CDP	corpo de prova
CH	Carbono – Hidrogênio
CO.	<i>company</i> - (companhia)
CRFC	compósitos carbono reforçado com fibras de carbono
DDM	4,4'diamino-difenilmetano
DDS	diamino-difenilsulfona
Desv Pad	Desvio Padrão
DGEBA	<i>Bisphenol A diglycidyl ether</i> (Digliciléter do Bisfenol A)
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i> (Análise Dinâmico Mecânica) <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Exploratória
DSC	Diferencial)
ETW	<i>Elevated Temperature Wet</i> (Temperatura elevada – condicionamento úmido)
EUA	Estados Unidos da América
FAA	<i>Federal Aviation Authority</i> (Autoridade Federal da Aviação)
FC	Fibra de Carbono
Flow	Fluxo
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
GPa	Giga Pascal ($\text{Pa} \times 10^9$)
H	Hidrogênio
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografia Líquida de Alto Desempenho)
Hz	Hertz (unidade de frequência)
ILSS	<i>Interlaminar Shear Stress</i> (cisalhamento interlaminar)
INC	Incorporation (Incorporação)
IPS	<i>In Plane Shear</i> (cisalhamento no plano)

J	Jaule
k	quilo ($\times 10^3$)
kg	Quilograma ($\text{g} \times 10^3$)
LTD	<i>Limited</i> (Limitada)
m	metro
min	minuto
mm	milímetro ($\text{m} \times 10^{-3}$)
MPa	Mega Pascal ($\text{Pa} \times 10^6$)
n	grau “n” de polimerização
N	Nitrogênio
N	Newton
NCAMP	National Center for Advanced Materials Performance (Centro Nacional para Materiais de)
	<i>National Institute for Aerospace Research</i> (Instituto Nacional para
NIAR	Pesquisa em Aviação)
OOA	<i>Out of Autoclave</i> (Fora de Autoclave)
Pa	Pascal
PAN	Poliacrinonitrila
Plain weave	Trama de tecido em que para cada fibra tramada a 0° , tem 1 fibra a 90°
PPR	Produto Principal da Reação
Prepregs	Pre-impregnados
psi	<i>pounds per square inch</i> (libras por pé quadrado)
PSR	Produto Secundário da Reação
RTA	<i>Room Temperature Ambient</i> (Temperatura ambiente – condicionamento ambiente)
S.A	Sociedade Anônima
SACMA	<i>Suppliers of Advanced Composite Materials Association</i> (Associação de Fornecedores de Materiais Compósitos Avançados)
SRM	<i>Standard Reference Material</i> (Norma de Material de Referência)
tan delta	tangente de delta (E''/E')
TCA	Toray Composites Materials America
Tg	<i>Glass Transition</i> (Transição vítrea)

TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimetrica)
u	unidade de massa atômica
U.R.	Umidade Relativa
VBO	<i>Vacuum Bag Only</i> (Bolsa de Vácuo Apenas)
Vol	Volume
WSU	<i>Wichita State University</i> (Universidade do Estado de Wichita)

LISTA DE SÍMBOLOS

$\varnothing$	diâmetro
%	porcentagem
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
A	área
A_{px}	área do pico de interesse
A_{T}	área total de todos os picos
cm^2	centímetro quadrado (unidade de área)
cm^3	centímetro cúbico
C_{p}	calor específico
C_{x}	concentração do constituinte
E'	módulo de elasticidade
E''	módulo de armazenamento
g	Gramas
G_{12}	módulo de elasticidade no plano x,y (1,2)
γ_{12}	deformação de cisalhamento
G_{e}	gelificação
ν	viscosidade
h	altura
K	1000
μ	10^{-6}
M	massa
m^3	metro cúbico
$\mu\epsilon$	micro strain (unidade de deformação)
M_{f}	massa final
M_{i}	massa inicial
mL	mililitro
μL	microlitro
M_{T}	massa total
n	número inteiro
nm	nano metro ($\text{m} \times 10^{-9}$)
offset	deslocamento
P_{falha}	carga de ruptura

P_m	carga
P_{t0}	pico no tempo inicial
P_{tn}	pico no tempo "n"
P_x	concentração do pico de interesse
ρ	massa específica
RF	fluxo de resina (Resin <i>Flow</i>)
t	tempo
T	temperatura
τ_{12}	tensão de cisalhamento no plano x,y (1,2)
T_{endset}	temperatura do final extrapolado da reação
T_{onset}	temperatura de início extrapolado da reação
T_{pico}	temperatura máxima da reação
T_{rf}	Tempo de retenção final
T_{ri}	Tempo de retenção inicial
US\$	dólar
V	Volume
V_c	teor de voláteis
$V_{solvente}$	Volume de solvente
ΔH	variação de entalpia
Δm	variação de massa
Δp	Variação do pico

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	24
1.2	MOTIVAÇÃO.....	27
1.3	OBJETIVOS.....	27
1.3.1	Objetivos Específicos.....	28
1.4	APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	28
2	REVISÃO DA LITERATURA	31
2.1	COMPÓSITOS.....	31
2.2	FIBRAS DE CARBONO	31
2.3	MATRIZES POLIMÉRICAS	35
2.4	RESINAS EPÓXIS	38
2.5	MATERIAIS E PROCESSOS OOA.....	45
2.6	PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO DO TIPO HOT MELT	47
2.7	ENVELHECIMENTO DO <i>PREPREG</i>	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1	MATERIAIS	52
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
3.3	HPLC.....	58
3.4	FLUXO DE RESINA.....	62
3.5	CONTEÚDO DE VOLÁTEIS E MASSA POR ÁREA	64
3.6	CAPACIDADE DE ADERÊNCIA (<i>TACK</i>)	65
3.7	TEMPO DE GELIFICAÇÃO	67
3.8	TGA.....	69
3.9	DSC	70
3.10	INSPEÇÕES DE QUALIDADE DOS CORPOS DE PROVA CURADOS	70
3.10.1	Inspeção Não Destrutiva por Ultrassom – Método <i>C-Scan</i>	71
3.10.2	Método de Arquimedes	73
3.11	PROCESSOS DE CONDICIONAMENTO DOS CORPOS DE PROVA ANTES DOS ENSAIOS MECÂNICOS.....	73
3.12	DMA.....	74
3.13	CISALHAMENTO NO PLANO (<i>IN-PLANE</i>)	76
3.14	CISALHAMENTO INTERLAMINAR (ILSS)	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	81

4.1	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTO DESEMPENHO – HPLC	81
4.2	FLUXO DE RESINA (<i>FLOW</i>)	92
4.3	CONTEÚDO DE VOLÁTEIS	101
4.3.1	Massa por Área.....	103
4.4	CAPACIDADE DE ADERÊNCIA (<i>TACK</i>)	105
4.5	TEMPO DE GELIFICAÇÃO	107
4.6	TERMOGRAVIMETRIA –TGA.....	112
4.7	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC.....	115
4.8	ULTRASSOM.....	126
4.9	MÉTODO DE ARQUIMEDES	128
4.10	DMA SECO E ÚMIDO	130
4.11	CISALHAMENTOS INTERLAMINAR E NO PLANO NAS CONDIÇÕES SECA E ÚMIDA	137
4.12	RESUMO DOS ENSAIOS ESTUDADOS NO PRESENTE TRABALHO	147
5	CONCLUSÕES	149
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	151
	PRODUÇÕES CIENTÍFICAS GERADAS	152
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
	APÊNDICE	163

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Existe uma tendência mundial da indústria aeroespacial, que gradativamente tem substituído os materiais metálicos por compósitos poliméricos, como é o exemplo de empresas como a Airbus e Boeing, que chegam a ter até metade do seu peso em componentes fabricados com materiais compósitos de alto desempenho. As principais vantagens em se utilizar materiais compósitos estão na redução de massa, melhoria do desempenho das aeronaves e consequente reduções de consumo de combustíveis e emissão de poluentes (BOEING, 2015).

Durante muitos anos os projetistas e inventores de aeronaves propuseram modelos idealizados para geometrias de aeronaves, mas não conseguiam construí-los, porque não existiam materiais disponíveis para tal. Nesta época surgiu o termo "*unobtainium*", que era usado para designar materiais que não existiam. Alguns projetos só foram possíveis com o advento do desenvolvimento dos materiais compósitos, podendo-se citar, por exemplo, determinados foguetes e asas de aeronaves a jato, como do X-29 experimental de Grumman ou a aeronave russa *Sukhoi S-27 de Berkut* (HANSEN, 2004).

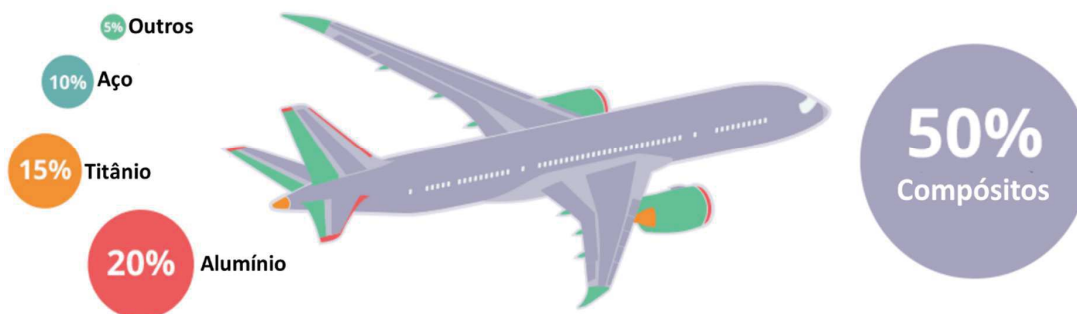
Os compósitos poliméricos começaram a ser considerados como um dos materiais mais importantes para aeronáutica, desde a Segunda Guerra Mundial. Até então, o alumínio era a melhor opção para a aeronáutica, devido a sua baixa massa específica. Em 1920, foi construída a primeira aeronave totalmente estruturada em alumínio e em 1941, os experimentos com compósitos em peças aeronáuticas começaram a ganhar força na Rússia e em 1943, nos Estados Unidos da América (BUETTNER, 1947; NORRIS, 1966; PETRESCU; PETRESCU, 2012).

Desde então, a demanda por materiais compósitos poliméricos vem aumentando, bem como a necessidade de desenvolvimento de novos materiais, sempre buscando avanços em suas características físicas, mecânicas e químicas. Existe, também, nesse mercado dos compósitos, uma preocupação com o usuário desses materiais, ou seja, a indústria, que além de procurar melhorias nas propriedades do material, também busca redução dos custos de fabricação de peças e formas de tornar esta produção de artefatos mais amigável ao meio ambiente. Tudo isso para que, como um efeito em cadeia, esses materiais fiquem mais competitivos frente aos materiais concorrentes, podendo-se citar, como exemplo, os materiais metálicos e suas ligas, e consequentemente, que tornam o produto final mais atrativo, com melhores preços e com um apelo ecológico (FERREIRA, 2009).

Como exemplo do crescimento da aplicação de compósitos poliméricos na indústria

aeronáutica, pode-se citar o modelo 787 da empresa Boeing que, como mostra a Figura 1, tem 50% de sua estrutura, em massa, constituída de materiais compósitos de alto desempenho.

Figura 1: Distribuição da aplicação dos diversos materiais (% em massa) empregados na estrutura da aeronave Boeing 787.



Fonte: Adaptado de H. Justin (2006).

A ousadia dessa empresa foi possível em função de experiências anteriores em seus jatos Boeing 777 e 767 onde estudos de durabilidade realizados 15 anos após a fabricação dessas aeronaves, demonstraram que o uso de materiais compósitos, especialmente nas regiões com elevadas solicitações mecânicas, prometia grandes reduções dos custos com a manutenção. Esses ganhos se dão, porque os compósitos são mais resistentes que o alumínio, quanto a fatores críticos ao longo da vida das aeronaves, como corrosão e fadiga (JUSTIN, 2006).

Os compósitos poliméricos, principalmente aqueles à base de resina não curada, como os pré-impregnados, tem suas peculiaridades no que diz respeito à sua processabilidade, como: necessidade de refrigeração; limitação de tempo para exposição à temperatura ambiente; e ciclos térmicos específicos para sua cura a fim de garantir suas propriedades mecânicas, físicas e químicas. Esses processos geralmente envolvem a utilização de autoclaves, equipamentos semelhantes a vasos de pressão, que podem garantir temperaturas e pressão adequadas para a cura dos pré-impregnados, chegando a aproximadamente 100 psi (aproximadamente 0,689 MPa) para essas fabricações, o que torna esse procedimento de alto custo e, em alguns casos, pode limitar as dimensões das peças produzidas, devido ao custo destas autoclaves, que podem variar de US\$ 5.000,00 (Ø 0,5 m) até US\$100 milhões (Ø 12 m) (SKEA, 2014; SL STRENGTH EQUIPMENTS, 2017; UPADHYA *et al.*, 2011).

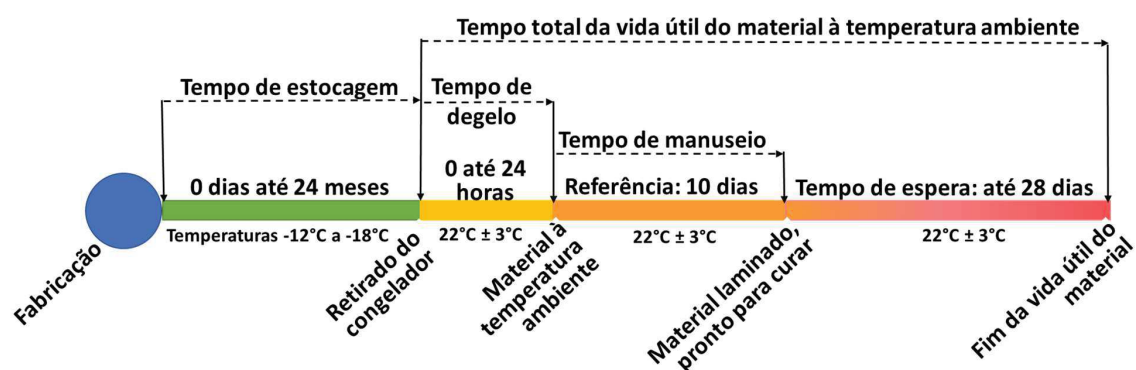
Há alguns anos uma classe de compósitos poliméricos começou a ganhar mercado, devido ao uso de pré-impregnados que não requerem o uso de autoclaves, uma vez que estes podem ser curados em estufas, sem o uso da pressão, o que reduziria consideravelmente os custos

relacionados à produção de peças (CENTEA; GRUNENFELDER; NUTT, 2014). Dentre os principais responsáveis por este elevado custo, quando da utilização de cura em autoclaves, pode ser citado o nitrogênio, um gás inerte, necessário para a pressurização da autoclave e responsável por até 80% do custo da cura (UPADHYA, A. et al, 2011).

O desenvolvimento apresentado se refere ao estudo da vida útil de um pré-impregnado, identificado como F6273C-11M, constituído de tecido de fibras de carbono (12K), estilo *plain weave* e matriz de resina epóxi 2511 da fabricante *Toray Composites Materials America* (TCA), que pode ser curado em estufa e manter suas propriedades estruturais. Em outras palavras, o objetivo do presente trabalho é conhecer a vida útil deste material enquanto armazenado em refrigeradores e também quando exposto ao ambiente de sala limpa, onde usualmente ocorre a fabricação de peças em compósitos poliméricos (TORAY, 2017).

Este pré-impregnado, segundo o fabricante, tem validade de 24 meses após a data de fabricação, se conservado e refrigerado entre -12°C e -18°C , o que o torna muito diferente da maioria dos *prepregs* disponíveis no mercado que têm vida útil limitada a, no máximo um ano, também a baixas temperaturas. A TCA (2017) descreve o tempo de vida útil do material, como mostra a Figura 2.

Figura 2: Descrição gráfica das etapas da vida útil do material 2511.



Fonte: Adaptado de Toray (2017).

Os resultados, considerados inéditos, uma vez que até o presente momento o tema desta tese com este material não foi encontrado na literatura consultada, serviram para averiguar quais métodos podem detectar o envelhecimento do material compósito OOA 2511 e o quanto este envelhecimento pode afetar algumas propriedades físicas, químicas e mecânicas desta matéria-prima. É importante ressaltar que, por ser um material patenteado e sua fórmula um segredo industrial, as substâncias contidas na resina 2511, ou seu detalhamento, não foram reveladas

neste trabalho, porém esta restrição não afetou o desenvolvimento, nem a clareza dos resultados encontrados.

1.2 MOTIVAÇÃO

O material F6273C-11M à base de resina epóxi 2511, fabricado pela empresa *Toray Composites Materials America* (TCA), é novo no mercado e as campanhas de avaliação e qualificação desse material foram desenvolvidas em conjunto com a Embraer S.A., indústria aeronáutica brasileira.

As questões que motivaram esta pesquisa foram a falta de definições claras de quais os testes são adequados, para monitorar o avanço da cura resinas em uma linha fabril, visto que o tempo de fabricação de peças em compósitos tem aumentado, em função dos tamanhos e complexidade desses componentes, o tempo de vida útil e exposição dos *prepregs*, quando especificado pelos fabricantes, tendem a ser conservadores e no caso do *prepreg* 2511 ainda não foi estabelecido, além das poucas informações publicadas sobre este material. Para isso, o comportamento desse material foi monitorado ao longo de sua vida útil, averiguando como seu envelhecimento afetaria suas propriedades mecânicas, a fim de conhecer sua verdadeira vida útil. Assim, análises físico-químicas e ensaios mecânicos foram realizados concomitantemente, a fim de acompanhar a degradação do material e identificar se essa deterioração poderia ser mensurada e, se sim, por quais técnicas. Deste modo, além de conhecer os limites da vida útil dessa matéria-prima, foi possível selecionar quais as técnicas realmente capazes de detectar se houve, ou não, mudanças consideráveis nas características do material.

Outro item inédito é a possibilidade de explorar e publicar de forma tão extensa e completa o comportamento do material 2511 durante seu envelhecimento.

1.3 OBJETIVOS

O presente trabalho busca conhecer a verdadeira vida útil do *prepreg* 2511 e identificar os ensaios físico-químicos capazes de detectar o avanço da cura da resina, antes que as propriedades mecânicas sejam afetadas

1.3.1 Objetivos Específicos

- Avaliar qual o efeito do tempo de armazenamento entre as temperaturas -18 °C e -18 °C no material, quando estendido por mais 1 ano, além do prazo da sua validade, somando ao tempo de armazenamento, os períodos de exposições ao ambiente (23°C e 60% umidade relativa - UR) de 5 a 45 dias, nas propriedades:
- Tempo de gelificação, período entre a capacidade de fluir e a cura da resina;
- Porcentagem de voláteis desta resina;
- Avanço da cura após as exposições nas condições definidas;
- Massa das amostras, seja por degradação ou absorção de umidade;
- Comportamento viscoelástico e temperatura de transição vítrea (T_g);
- Desempenho mecânico em cisalhamento, como o Cisalhamento Interlaminar (ILSS) e Cisalhamento no Plano (IPS), que são governados pela.

1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho desenvolvido é composto de 6 capítulos, em que o primeiro consiste nesta introdução.

O Capítulo 2 apresenta uma breve revisão da literatura sobre fibras de carbono, resinas epóxis e materiais *prepregs* para autoclave e fora de autoclave, passando por um breve descritivo de outros materiais que usam fontes de aquecimento diferentes da autoclave.

O Capítulo 3, Materiais e Métodos, especifica o material selecionado para este estudo e detalha as metodologias dos ensaios realizados neste trabalho.

O Capítulo 4, Resultados e Discussão; apresenta os principais dados obtidos, de forma compilada e suas análises, além de conter a discussão dos resultados alcançados durante as caracterizações via análise térmica, os ensaios mecânicos, entre outros métodos utilizados na indústria aeronáutica.

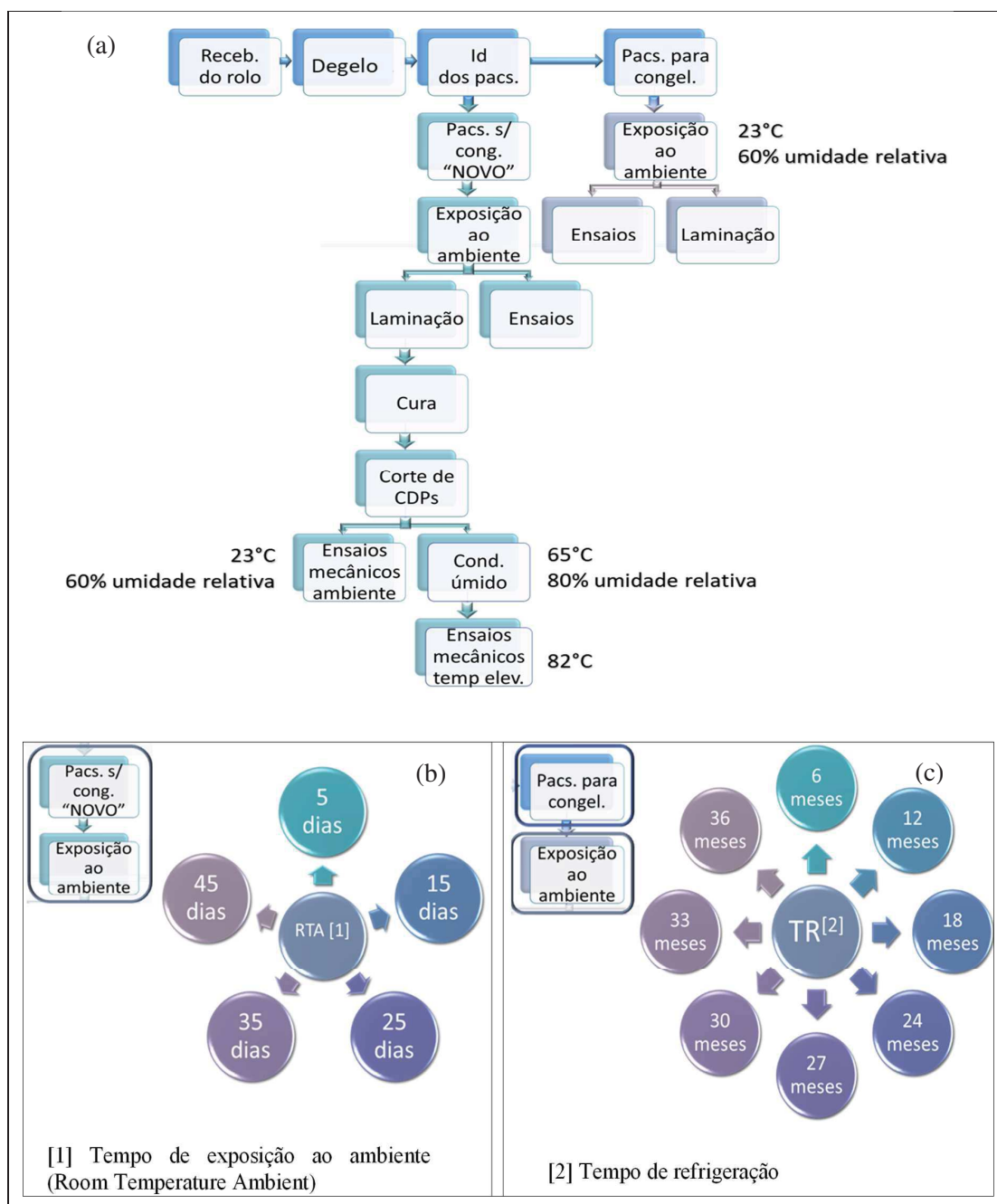
O Capítulo 5, Conclusão, apresenta uma análise do que foi concluído ao longo do trabalho.

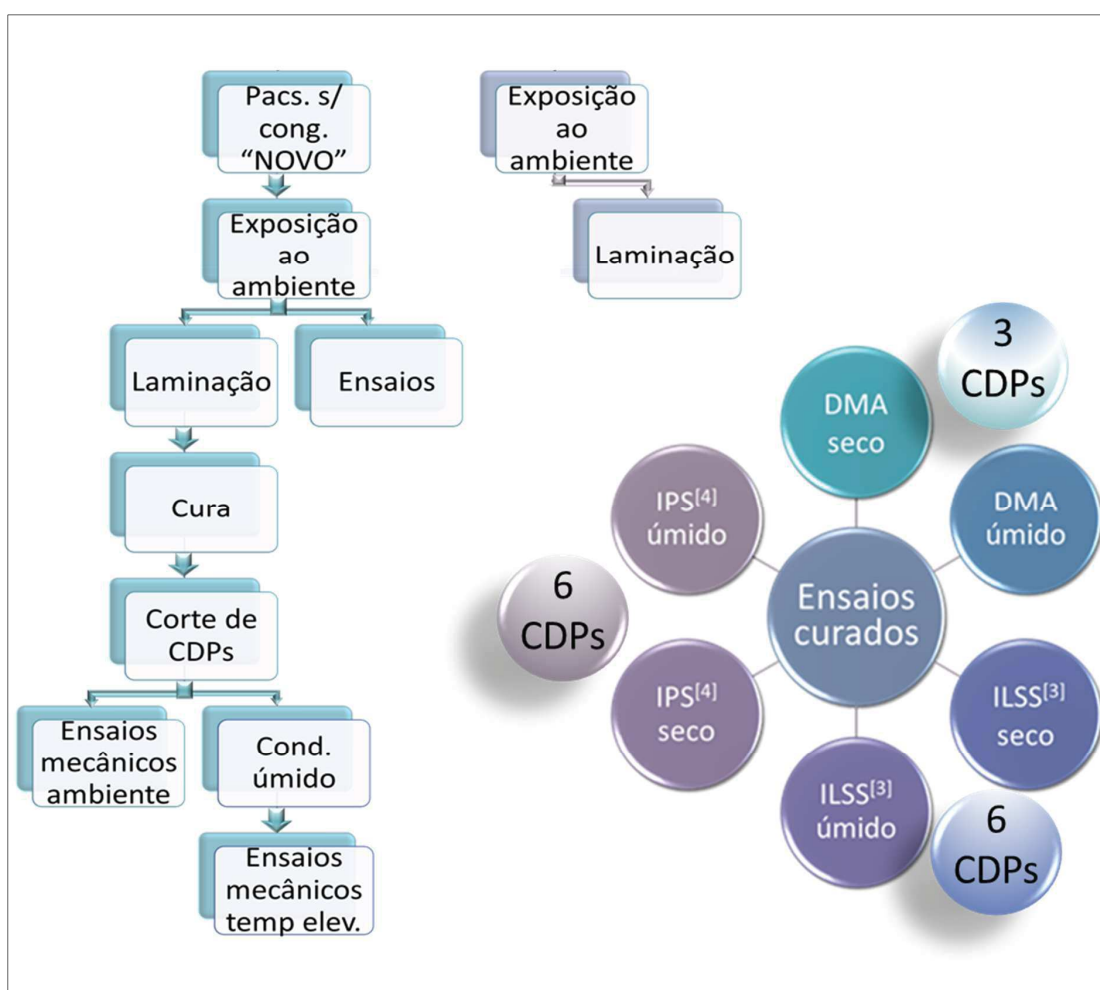
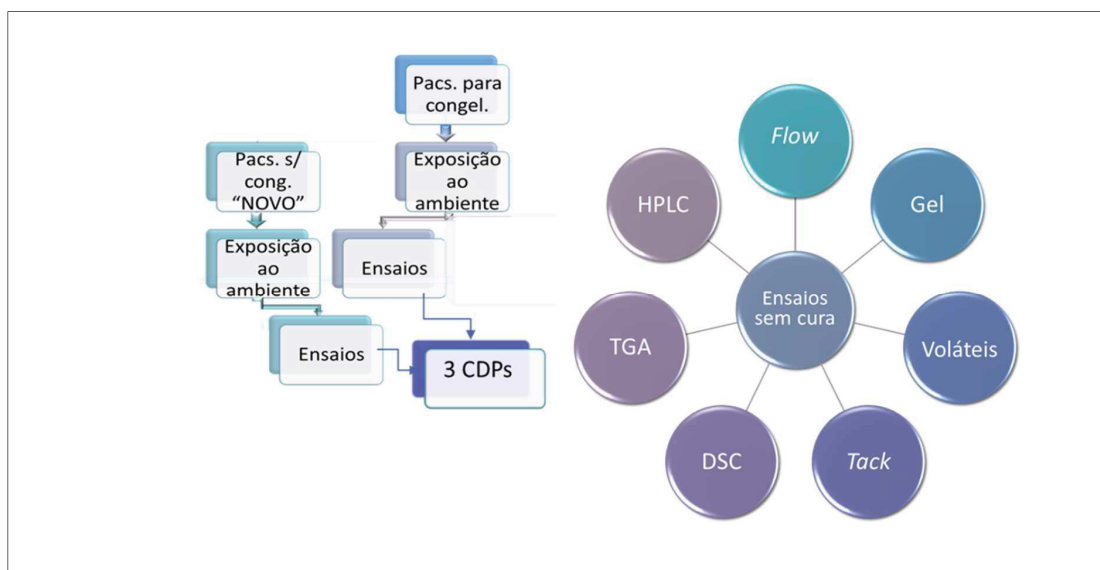
O Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta tese, em ordem alfabética, segundo a norma ABNT.

Ao final desta tese encontram-se apresentados os Apêndices, que contém os dados que não foram incluídos no corpo da tese, de forma a proporcionar ao leitor uma melhor visão dos resultados obtidos nos experimentos

A Figura 3 apresenta um esquema resumido, a fim de proporcionar uma visão geral do trabalho desenvolvido, que foi elaborado para mostrar os ciclos de envelhecimento, tanto no refrigerador, quanto à temperatura ambiente; e os ensaios selecionados para caracterização do material, que doravante será denominado de 2511 e/ou *prepreg*.

Figura 3: Esquema resumido da matriz de ensaios utilizada no presente trabalho: (a) matriz de ensaios, (b) tempos de exposição ao ambiente, (c) tempos de armazenamento em congelador; (d) ensaios com material não curado; (e) ensaios com o material laminado e curado.





Fonte: Produção do próprio autor.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 COMPÓSITOS

Para melhor compreensão dos termos a serem utilizados neste trabalho, é importante que alguns conceitos, definições e características sobre materiais compósitos sejam esclarecidos.

O termo “material compósito” surgiu em meados do século 20 como uma promissora classe de materiais de engenharia (VASILIEV, V.; MOROZOV, 2001). Os compósitos são materiais constituídos por duas ou mais fases, distintas, com propriedades físico-químicas distintas e não miscíveis, em que, cada um destes elementos mantém a maior parte de suas propriedades, a fim de obter um material que contemple essa combinação de propriedades (CALLISTER, 2016; CUPERTINO, 2010). Por ser um material multifásico, um compósito exhibe além das propriedades inerentes de cada constituinte, propriedades intermediárias que vêm da formação de uma região interfacial. As fases do compósito são chamadas de matriz que podem ser cerâmicas, poliméricas ou metálicas, e a fase dispersa, geralmente fibras ou partículas que atuam como elemento de reforço. A matriz geralmente é um material contínuo que envolve a fase dispersa, ou seja, o reforço (CALLISTER, 2016; COMPOSITE PRESS.COM, 2020).

Os compósitos poliméricos são constituídos por fibras de alto desempenho, entre as quais, as mais conhecidas são as fibras de vidro, aramida ou carbono, embebidas em matrizes termorrígidas, como as resinas epóxis, fenólica, bismaleimida entre outras e as termoplásticas (RUEDA, 2013).

Este estudo analisa as características de compósitos poliméricos, considerados estruturais, constituídos de resina epóxi, com reforço de carbono em forma de tecido, com trama estilo *plain weave* contínuas.

Os materiais pré-impregnados, que serão chamados de *prepreg* daqui por diante, se agregam físico-quimicamente após um processo de pré-cura, que promove uma reticulação parcial das cadeias poliméricas. Estes *prepregs* são fornecidos no formato de rolos de material semiacabado, em que o tecido está impregnado com a resina em um estágio parcial de cura, conhecido como estágio B (RUEDA, 2013; YI; DU; ZHANG, 2017).

2.2 FIBRAS DE CARBONO

Os materiais carbonosos, constituídos basicamente do elemento carbono, são encontrados

na natureza nas formas de grafite natural, coques, alguns carvões minerais e nas formas sintéticas, como grafite sintético, fibras de carbono, carbono vítreo, compósitos carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC) ou, simplesmente, compósito carbono/carbono (C/C) (FERRARI; REZENDE, 1998).

Estes materiais podem ser obtidos a partir de diversas fontes de matérias-primas orgânicas, seja nos estados sólido, líquido ou gasoso. Sua produção ocorre a partir do processamento, em alta temperatura, de um dos três tipos de fibras precursoras: poliacrilonitrila (PAN), piche de petróleo e fibras de celulose (raiom). Dependendo do tipo de precursor e do processo utilizado, a fibra de carbono obtida pode possuir microestrutura e propriedades diferentes. Tipicamente, as fibras formadas a partir da PAN, têm resistência mecânica maior e menor módulo do que as obtidas a partir do piche e do raiom. As propriedades das fibras originárias do piche, por sua vez, variam bastante em função da sua estrutura molecular. Quanto ao aspecto econômico as fibras de carbono à base de PAN têm custo de produção inferior em relação àquelas obtidas a partir dos outros dois tipos de precursores. Os precursores das fibras de carbono são geralmente polímeros orgânicos que, com a utilização de processos de tratamento térmico, condições controladas de pressão, atmosfera, tempo e, principalmente, temperatura podem originar as fibras de carbono de alto desempenho. A exata composição de cada precursor (PAN, piche e raiom) varia de uma empresa para outra e é considerada um segredo industrial (BRANDÃO, 2008). Algumas das propriedades das fibras de carbono produzidas a partir desses precursores são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades de Fibras de Carbono Produzidas com Diferentes Precursores.

Precursor	Densidade (mg/m ³)	Resistência a Tração (GPa)	Módulo de Tração (GPa)	Alongamento (%)	Resistência Elétrica
Raiom/celulose	1,67 - 1,82	1,9 - 2,5	390 - 520	0,5	10
PAN	1,80 - 1,90	2,4 - 5,6	290 - 490	0,4 - 1,9	7,6 - 13
Piche isotrópico	1,57 - 1,65	0,7 - 0,8	33	2,1 - 2,4	50 - 150
Piche mesofase	1,90 - 2,18	1,4 - 2,2	160 - 830	0,3 - 0,9	2,2 - 13

Fonte: Adaptado de Aldosari *et al.*, (2020).

As fibras de carbono têm sido as mais procuradas na indústria de compósitos avançados, devido as suas propriedades mecânicas, que são consideradas de elevado desempenho. Além destas características, elas também apresentam baixa densidade e, por ocuparem uma grande

fração do volume do compósito, normalmente entre 50% a 60% em volume, garantem as propriedades necessárias, para aplicação em peças de elevada responsabilidade estrutural, mantendo o baixo peso (BASHEER; KARUNAKAR; SUNDAR, 2016).

Entre as várias fibras existentes no mercado, como as de vidro, de aramida, entre outras, aquelas constituídas de materiais carbonosos são as que mais se destacam (YI; DU; ZHANG, 2017). Entre as principais vantagens, destacam-se os elevados valores rigidez e resistência mecânica, química e às altas temperaturas, a baixa massa específica e baixa expansão térmica, porém com alto custo (BASHEER; KARUNAKAR; SUNDAR, 2016). A Tabela 2, apresenta algumas propriedades dos vários tipos de fibras, a fim de comparar algumas diferenças que existem entre elas e estimativas de custo.

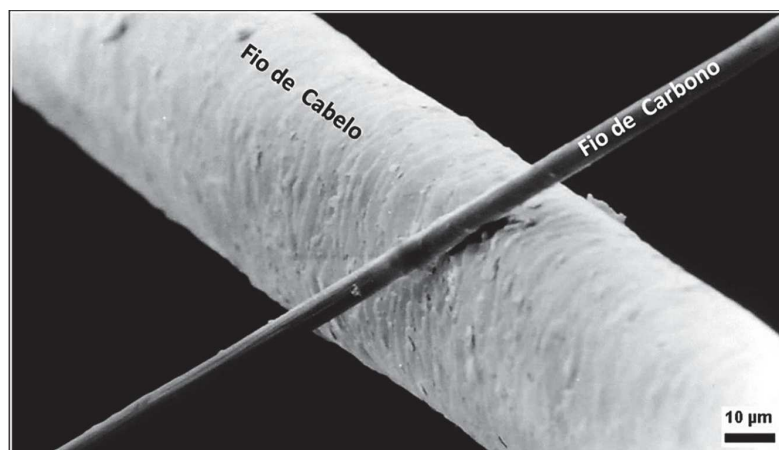
Tabela 2: Propriedades e Custo de Alguns Reforços para Materiais Compósitos.

Tipo de Fibra	Densidade (kg/m ³)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência Tração (GPa)	Alongamento (%)	Custo (US\$/kg)
Fibra de vidro	2,54	72	1,7-3,5	2,5	7-30
Aramida	1,45	85	2,3-3,8	2,8	20-30
FC módulo elástico padrão	1,76-1,80	200-275	3,5-5,0	2,0	55-66
FC módulo elástico intermediário	1,80	275-345	3,5-7,0	1,1	66-110
FC alto módulo elástico	1,80-1,86	345-600	2,5-5,0	0,5	220-660
FC de ultra alto módulo elástico	1,86-2,10	600-965	2,5-4,0	0,2	660-1.980

Fonte: Adaptado de Prince, (2020) e Mark, (2004)

As fibras de carbono possuem diâmetro característico entre 5 e 22 μm , como ilustra a Figura 4, e são constituídas, em sua maior parte, por átomos de carbono (COMPOSITE PRESS.COM, 2020)

Figura 4: Filamento de carbono com diâmetro de 6 μm (fio partindo da esquerda para a direita) comparado a um fio de cabelo humano (50 μm).

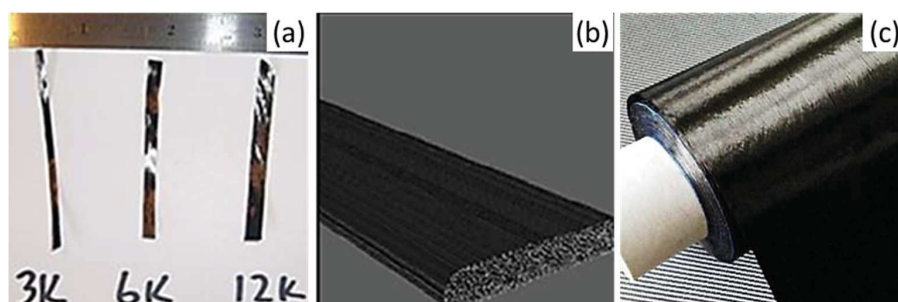


Fonte: Adaptado de *Composite Press.Com*,(2020).

As características que garantem as boas propriedades das fibras de carbono podem ser explicadas a partir de sua microestrutura, em que vários átomos de carbono se unem em cristais, alinhados paralelamente e quanto mais paralelos, melhores serão as características desses fios. Milhões desses fios se unem para formar um cabo de carbono, que pode ser usado como “*tape*” (fita unidirecional) ou trançados como tecidos (TORAY GROUP, 2017). A

Figura 5 ilustra alguns exemplos desses cabos de carbono utilizados pela empresa Toray na fabricação de seus *prepregs*. Os cabos de carbono podem ser constituídos de 1000 (1k) até 320.000 (320k) fios e os utilizados na indústria em geral são de até 50k, enquanto que os cabos mais espessos (120k – 320k) são normalmente produzidos pelos fabricantes de fibra de carbono (FC), que os dividem em “*tows*” com menos fios e os vendem para os fabricantes de tecidos, de *prepregs*, etc (NATIONAL MATERIALS ADVISORY BOARD, 2005).

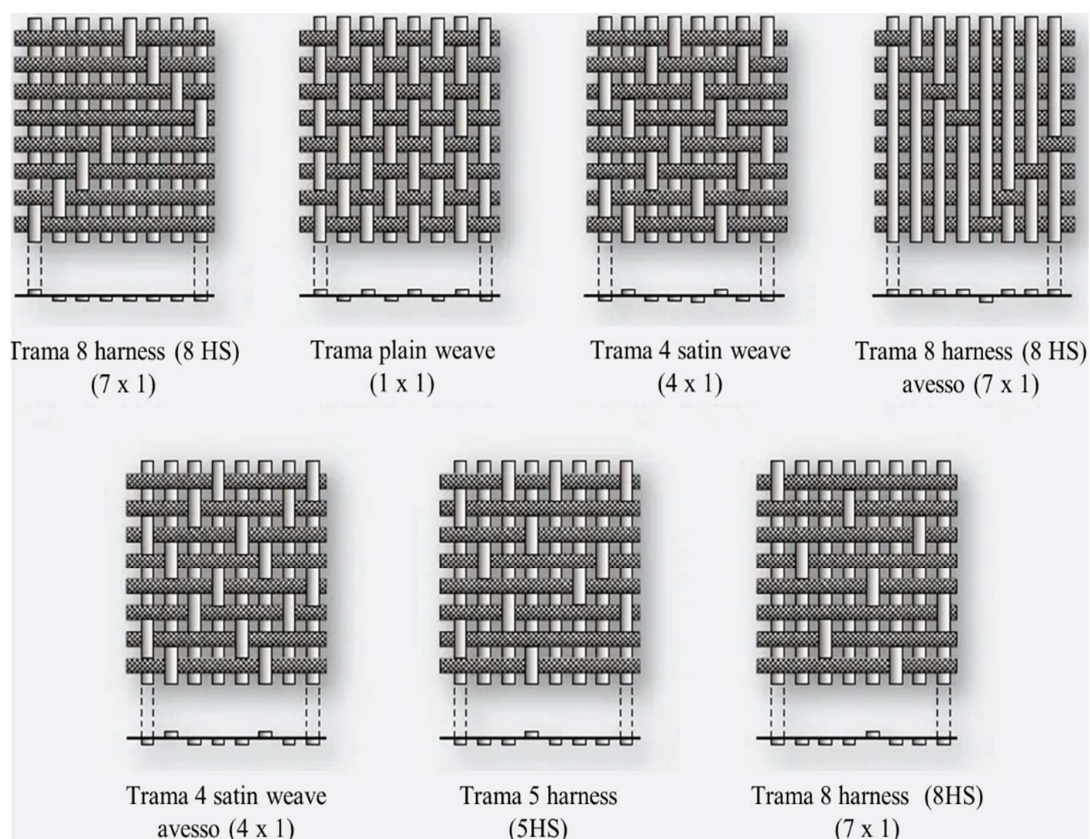
Figura 5: Exemplos de: (a) cabos de fibras de carbono separados pela quantidade de fios; (b) vista em corte de um cabo (*tow*) de fibras de carbono; (c) fios de carbono em forma de fita (*tape*) pre-impregnado de resina epóxi.



Fonte: Toray Group, (2017), Athanasopoulos et al. (2012); Fibermax Composites (2002).

A Figura 6 ilustra algumas formas de tecido usadas como reforços em materiais compósitos, que podem ser constituídos de fibras de carbono, de vidro ou outro material, com essa mesma função.

Figura 6: Exemplos de tramas de tecido ou reforços para materiais compósitos.



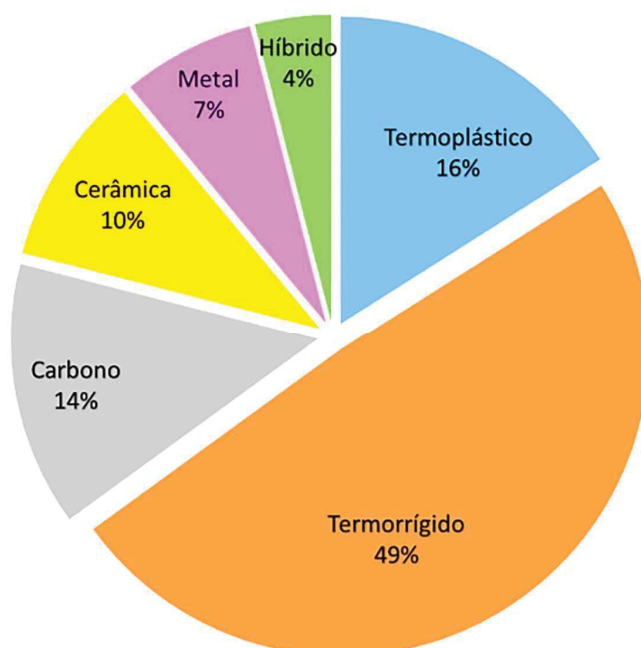
Fonte: Aviation Safety Bureau (2010).

Apesar das vantagens da fibra de carbono, o sucesso de seu comportamento, quando aplicado como material compósito avançado, se deve à qualidade de sua fabricação e que exige tecnologias complexas para a garantia de suas características (BRANDÃO, 2008).

2.3 MATRIZES POLIMÉRICAS

Os polímeros de engenharia mais conhecidos podem ser divididos em três classes principais: termoplásticos, termorrígidos e elastômeros (CUPERTINO, 2010). A maior porcentagem destes materiais, conforme apresentado na Figura 7, que vem sendo utilizada na indústria de compósitos em geral é de matriz termorrígida.

Figura 7: Distribuição (em %) do uso de diferentes matrizes em materiais compósitos.



Fonte: Witten, Kraus, & Kühnel (2016).

Os termorrígidos, que incluem o material em estudo, são polímeros cujo processamento acontece a partir das reações químicas de cura e, depois de curados, sua rigidez altera pouco com a temperatura, o que o difere significativamente dos termoplásticos, que amolecem e fundem-se e podem ser novamente moldados por várias vezes (MARK, 2004; RODA, 2015).

Os termorrígidos não curados são uma mistura de pequenas moléculas reativas, os monômeros, que geralmente contêm aceleradores de cura ou necessitam de agentes de cura para realizar a reação de cura (reticulação). Dentre as resinas termorrígidas, as epóxis são as mais conhecidas e usadas na indústria em geral dentro de uma família de resinas que incluem as fenólicas, os poliésteres insaturados, poliuretanos, dicianatos, bismaleimidas, acrilatos, entre outras (MARK, 2004; RATNA, 2009).

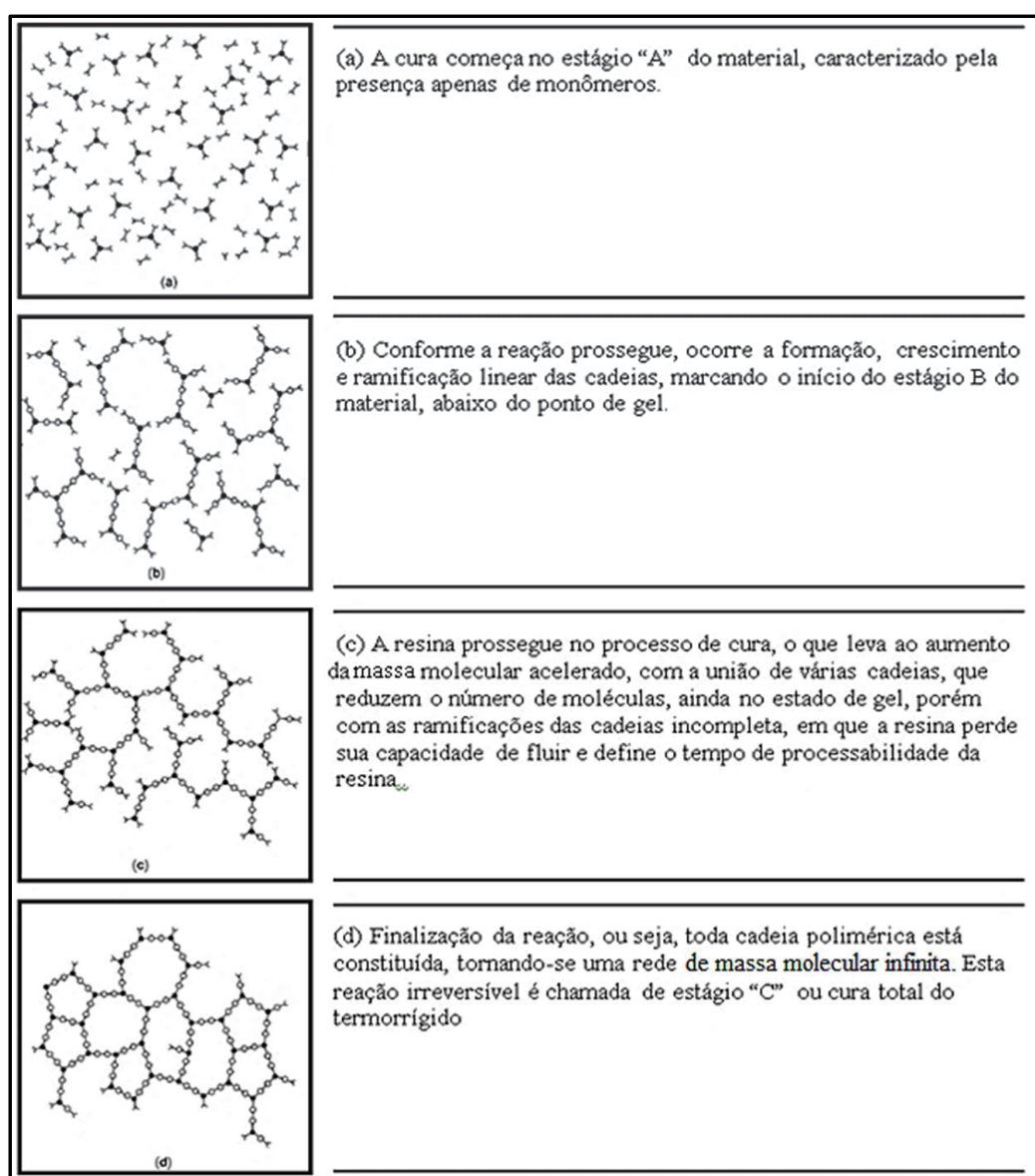
A polimerização de termorrígidos se caracteriza por crescimento ou reação em etapas entre monômeros bi-funcionais ou multifuncionais, em que um polímero de elevada massa molecular é formado após um grande número de etapas (CROW'S POLYMER CHEMISTRY, 2015).

Os polímeros de elevada massa molecular, depois de formados, não voltam a amolecer, mesmo quando aquecidos a temperaturas mais altas que a temperatura de transição vítrea (T_g), e por isso estão suscetíveis à degradação. Nos polímeros termorrígidos, as macromoléculas se desenvolvem em forma de reticulados, ou seja, constroem ligações que se estendem em todas

as direções do espaço constituindo uma rede tridimensional, que resiste a vibrações e rotações, que o caracteriza como um material com elevada estabilidade dimensional entre os polímeros conhecidos (CALLISTER, 2016; RATNA, 2009).

A Figura 8 ilustra esquematicamente o processo co-reativo de cura de um material termorrígido, que se inicia com o aumento na massa molecular, com o crescimento das cadeias de monômeros até a formação completa da rede polimérica.

Figura 8: Representação bidimensional das etapas de cura de um polímero termorrígido no processo co-reativo de sistema epóxi-diamina.



Fonte: Adaptado de Crow Polymer Properties Database (2015).

Essas redes ou cadeias poliméricas se mantêm unidas a partir de forças intramoleculares, covalentes e fortes, que vão determinar, como arranjo das unidades de repetição (os meros), a estrutura química e o tipo de cada cadeia, incluindo sua configuração. Estas forças também vão influenciar na rigidez ou flexibilidade da cadeia polimérica e, conseqüentemente, do polímero, assim como, na sua estabilidade (térmica, química, fotoquímica etc.). Além das forças intramoleculares, existem as forças intermoleculares, estas mais fracas que as primeiras, que influenciam nas propriedades físicas dos polímeros, permeabilidade de gases e vapores, deformações e escoamento, que ocorrem em função da quebra e formação destas ligações mais fracas (CALLISTER, 2016; CANAVEROLO, 2004; RUDIN, 2014).

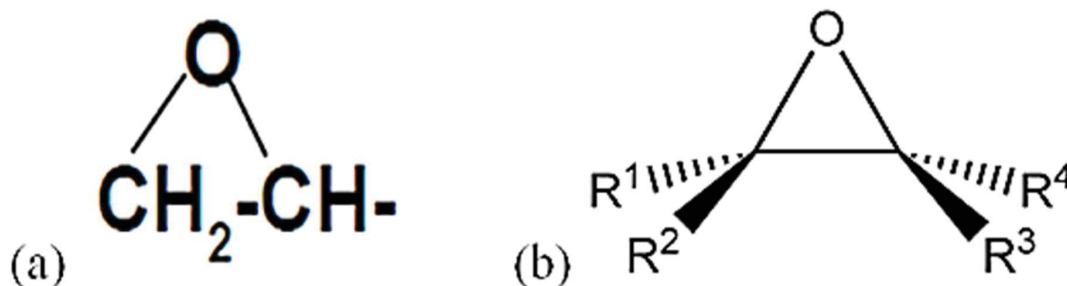
2.4 RESINAS EPÓXIS

Os primeiros registros de resinas epóxis são encontrados no ano de 1936, quando Dr. Pierre Castan realizou a síntese de uma resina epóxi com catalisador do tipo anidrido de ácido ftálico, com sucesso, na Suíça. Mas somente em 1939, as resinas epóxis a base de epicloridrinas e bisfenol-A, semelhantes às que são usadas na indústria atualmente, foram desenvolvidas por Greenlee, nos Estados Unidos da América. Em 1967, Nils Malmgreen e Curt Augustsson abriram a primeira empresa especializada na fabricação de produtos à base de epóxi e catalisadores, porém, o uso industrial desses materiais teve início apenas em 1990 (AUGUSTSSON, 2004).

A palavra epóxi vem do grego "EP" (sobre ou entre) e do inglês "OXI" (oxigênio), assim o termo epóxi significa literalmente oxigênio entre carbonos. Em outras palavras, o termo refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono (SILAEX, 2015). Já o termo epóxi, comumente utilizado na indústria, pode significar tanto um componente básico de formulações químicas, bem como denominar um produto final à base de resinas epóxis, ou ainda, um nome coloquial para o grupo funcional epoxídico (HADAD, 2018).

As resinas epóxis, ou poliepoxídicos, são definidas como moléculas com mais de um grupo epóxi e pertencem a uma classe de pré-polímeros e polímeros reativos que contém grupos epóxi na sua composição ou grupos glicídicos, nas quais estes grupos são os primeiros a passarem pelo processo de reticulação no processo de reação. A Figura 9 mostra uma estrutura de uma molécula do grupo epóxi e um grupo epóxi altamente reativo, respectivamente (AUGUSTSSON, 2004; BOYLE; MARTIN; NEUMER, 2012).

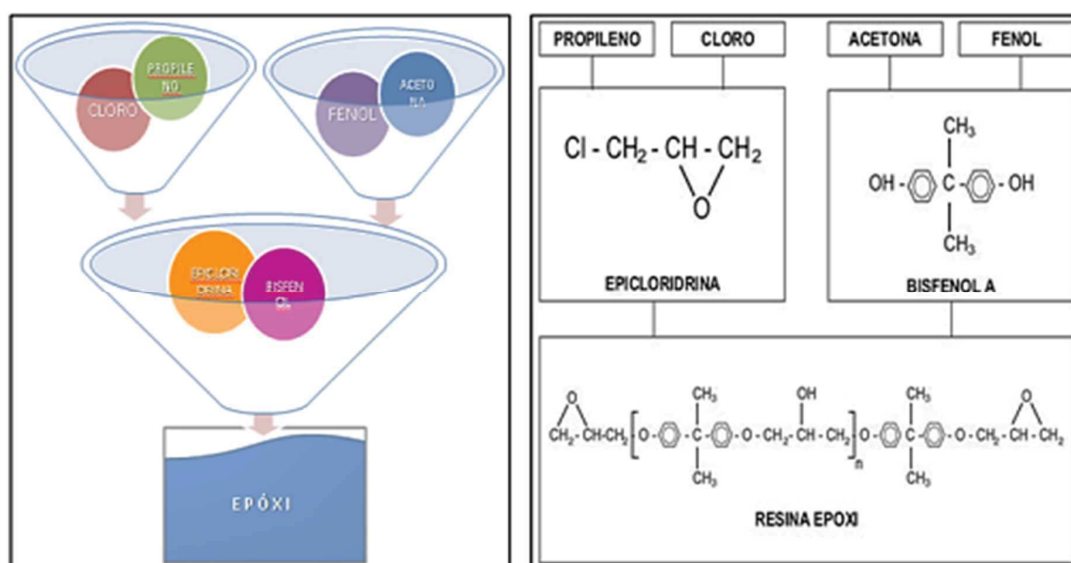
Figura 9: (a) Estrutura molecular do grupo epóxi e (b) Estrutura genérica de um grupo epóxi altamente reativo.



Fonte: Kindahl (2006); Augustsson (2004).

A Figura 10 ilustra que estas resinas são produzidas a partir de produtos químicos básicos disponíveis.

Figura 10: Exemplo de formação de uma resina epóxi do tipo Digliciléter do Bisfenol A (DGEBA): (a) ilustração da composição e (b) formulação química.



Fonte: Adaptado de Augustsson (2004); Hadad (2018).

As resinas epóxis podem reagir (ou curar) tanto consigo mesma, por um processo de reticulação, conhecido como homopolimerização catalítica ou com reagentes diversos (CTI REVIEWS, 2016).

Existe uma vasta gama de reagentes, também chamados de endurecedores ou agentes de cura, capazes de polimerizar as cadeias dos grupos epóxis, entre estes estão: as aminas polifuncionais, ácidos anídricos, fenóis, álcoois, entre outros; que após a cura, formam os

polímeros termorrígidos. Dependendo das combinações entre estes reagentes e as cadeias epóxis, o resultado dessas reações, podem formar polímeros com excelentes propriedades mecânicas e químicas e ainda com baixa contração durante a cura, favorecendo sua aplicação para impregnação de tecidos, uma vez que esse aspecto evita tensões internas residuais e formação de vazios capilares no composto (BOYLE; MARTIN; NEUMER, 2012; MAY, 1988).

Este material de cor característica, âmbar ou marrom, possui várias propriedades úteis, como já foi explicado anteriormente. Outro aspecto positivo e que popularizou esse produto foram suas opções de formas de comercialização, que podem variar de líquido à forma de gel ou pastoso, com ou sem catalisadores já misturados em sua composição dependendo da aplicação (SP SYSTEMS, 2016).

Na indústria aeronáutica, a resina epóxi mais popular é do grupo di-funcional do tipo DGEBA e outra, que vem ganhando popularidade, também por suas propriedades, é do grupo multifuncional, a tetraglicidil - 4,4' - difenil diamina metano (TGDDM), que tem surgido nas formulações dos materiais aeronáuticos, muitas vezes combinadas com a própria DGEBA (WU; ZHOU; YU, 2018).

As reações químicas entre monômeros são manipuladas para que haja uma ampla variedade de formas da resina. No caso da DGEBA, a proporção molar entre a epicloridrina e o bisfenol A pode variar de 10:1 até 1:1 ou 2:1, para que seja possível obtê-la desde as formas líquidas até as sólidas (oligômeros ou pré-polímeros).. (NUNES, 2013).

Um dos parâmetros usados para definir o estado físico e consequente mente a aplicação de uma resina do grupo epóxi do tipo DGEBA é a massa molecular (MM), que pode ser separada entre baixa, quando menor que 700u e elevada, quando acima desse valor. Essas resinas permanecem líquidas, se forem de baixa massa molecular e sólidas, quando a MM é alta, à temperatura ambiente (HADAD, 2018).

Como já mencionado anteriormente, a DGEBA é a formação intermediária mais importante na tecnologia de resinas epóxis, pois é o produto líquido da reação de excesso de epicloridrina com bisfenol-A, também conhecido como diglicil-éter de bisfenol-A, em que o grau de polimerização é quase zero ($n \approx 0,2$) (CALLISTER, 2016; MARK, 2004).

Os grupos funcionais adicionados às resinas epóxis, a fim de lhes atribuir diferentes características, interferem diretamente no seu comportamento. As aminas e amidas, por exemplo, favorecem a cura à temperatura ambiente. Os grupos hidroxilas de álcoois, por sua vez, requerem temperaturas mais elevadas para começarem as reações (SP SYSTEMS, 2016; ZACHARUK et al., 2011).

Existem ainda as resinas do grupo bisfenol-F, em que o bisfenol-A é substituído pelo bisfenol-F, propiciando maior densidade de ligações cruzadas e melhor desempenho mecânico, químico e térmico às resinas epóxis, principalmente quando curadas com aminas aromáticas ou anidridos (ALMEIDA, 2005; BANDEIRA, 2011).

Já as resinas epóxis bromadas são a base de epicloridrina, bisfenol-A e tetrabromobisfenol-A, na qual os átomos de bromo atribuem às resinas epóxis a característica de auto extingüível à chama (SILAEX, 2015).

O último grupo de resinas epóxis, mais comum, possui características de flexibilidade, com longas cadeias lineares, onde os bisfenóis são substituídos por poliglicóis pouco ramificados, tornando-a muito utilizada como flexibilizantes reativos, pois são de baixa reatividade e ao serem adicionadas a outras resinas melhoram a resistência ao impacto (BANDEIRA, 2011; HADAD, 2018);

Além dos quatro grupos principais mencionados, em proporção menor, há ainda uma série de outras resinas epóxis para aplicações específicas e tanto nas primeiras quanto nestas últimas, um elemento fundamental para a determinação da aplicação e manuseio dessas resinas é o agente de cura (COSTA *et al.*, 2003).

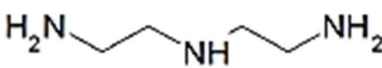
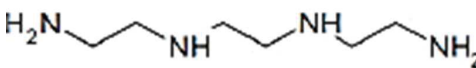
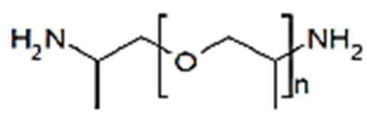
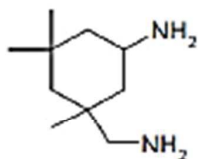
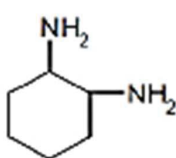
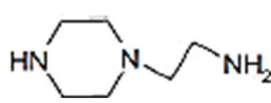
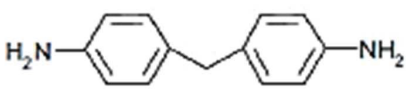
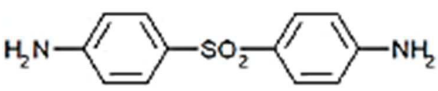
Há uma grande variedade de agentes de cura que podem ser empregados no processamento de resinas epóxis e devem ser adequados aos ciclos de processamento pelo qual o material passará, já que esses agentes também determinam características como as reações de cura, influenciam a cinética de reação, o tempo para processamento (viscosidade da resina por tempo) e gelificação, além de aspectos que afetarão as propriedades do material curado (LEVY; PARDINI, 2016).

A reação entre o agente de cura e os monômeros de epóxi geralmente envolvem reações de adição e nenhum subproduto volátil é formado durante a cura de resinas epóxis. Algumas vezes, este processo de reação não é rápido o suficiente para algumas aplicações específicas, pois afetam as propriedades finais da resina e se faz necessário a adição de alguns aceleradores na formulação dessas resinas, como os ácidos de Lewis, por exemplo, que aumentam a velocidade de reação entre os epóxis e os álcoois. Entre os aceleradores de reação usados com epóxis estão os ácidos fenólicos e carboxílicos (RATNA, 2009).

Os agentes de cura, acrescidos de aceleradores, ou não, além de promoverem as reações das resinas também são responsáveis por modificar sua temperatura de cura, influenciar seu desempenho em temperaturas elevadas, aumentar ou reduzir sua vida útil, absorção de umidade e toxicidade; podendo ainda determinar se essas resinas epóxis serão compatíveis se usadas em conjunto, ou não, quando aplicadas em produtos (COSTA *et al.*, 2003).

A Figura 11 apresenta algumas estruturas moleculares que representam estes endurecedores ou agentes de cura, bem como os seus nomes.

Figura 11: Aminas comerciais usadas como agentes de cura de resina epóxi.

Fórmula	Nome
Alifáticas	
	dietilenotriamina (DETA)
	trietilenotetramina (TETA)
	poli(oxipropileno diamina)
Ciclo alifáticas	
	Isoforona diamina (IPDA)
	1, 2-diamino ciclohexano (DAC)
	N, aminoetil piperazina (AEP)
Aromáticas	
	4, 4'-diamino difenil metano (DDM)
	4, 4'-diamino difenil sulfona (DDS)

Fonte: Rangel (2006)

Entre os agentes de cura mais conhecidos destaca-se o grupo das aminas aromáticas. O 4,4'-diamino-difenilmetano (DDM) e o diamino-difenilsulfona (DDS) são exemplos dessa classe. Estes tipos de endurecedores, quando devidamente formulados com a resina epóxi, favorecerão reações de cura em temperaturas superiores a 100 °C, o que torna essa classe de resinas adequadas para manufatura de *prepregs* (LEVY; PARDINI, 2016). Resinas que requerem temperaturas mais altas para sua cura, geralmente formam ramificações poliméricas mais complexas, e isso tende a melhorar as propriedades mecânicas e físicas do material. A consequência deste comportamento reflete diretamente no desempenho das peças, uma vez que aprimora sua capacidade de suportar temperaturas mais altas, quando em uso e a resistir melhor a condições ambientais adversas (WOOD, 2020).

As aminas aromáticas apresentam, ainda, como vantagens o seu bom desempenho a temperaturas elevadas, boa resistência térmica, longa vida útil, baixa absorção de umidade e como desvantagens a baixa reatividade espontânea, requerendo longos ciclos de cura e altas temperaturas para reagir com as resinas epóxis, longos ciclos de cura a altas temperaturas, além da alta toxicidade. Contudo, os benefícios adquiridos por essa mistura, favorece sua aplicação em compósitos de elevado desempenho estruturais, como em peças aeronáuticas, adesivos de alto desempenho, filamentos espiralados e encapsulantes elétricos (SILVA, 2013).

Dentre as propriedades que sofrem influência dos catalisadores, algumas devem ser ressaltadas, pois são objeto de estudo desta pesquisa, como a sensibilidade à temperatura e a umidade, por serem gatilhos para o início dos processos de reticulação (HADAD, 2018).

Há catalisadores que podem iniciar os processos de reação em diversas temperaturas, desde 5°C a mais de 150°C, o que define também o *potlife* (tempo de vida útil da resina) e *working time* (tempo de exposição da resina à temperatura ambiente, antes do início da gelificação). A quantidade de material misturado também influencia esses tempos, pois podem ocorrer reações exotérmicas, aumentando a temperatura da resina, acelerando a cura. No caso dos *prepregs*, em que as camadas de resina aplicadas nos tecidos (ou reforços) são muito finas essas reações exotérmicas não ocorrem, mas, também devido à espessura (0,35mm a 0,11mm) estas camadas chegam à temperatura ambiente a que estão expostas rapidamente. Este fator também influencia na velocidade de cura dos materiais impregnados, levando à sua aceleração, principalmente quando esta resina está no início do estágio “B” de cura, quando há uma grande quantidade de moléculas reativas disponíveis, com alta mobilidade e, baixa viscosidade da resina. Depois que moléculas epóxis são completamente formadas, o número de moléculas reativas diminui e, ao mesmo tempo, a viscosidade dessa resina aumenta e há a redução gradual da velocidade de reação (AUGUSTSSON, 2004).

No caso de produtos aeronáuticos, o comum é que esse processo de reação se dê de forma controlada, em ambiente inerte, altas temperatura e pressão, ou seja, com o auxílio de autoclaves, que são fornos herméticos que contém atmosfera de nitrogênio e pressões acima de 30 psi, o que é bastante oneroso para as empresas fabricantes (UPADHYA *et al.*, 2011).

Peças aeronáuticas fabricadas a partir de materiais com cura em autoclave, apesar de ser um método antigo, ainda promovem um diferencial competitivo, já que o uso das autoclaves garante calor e pressão adequados para consolidar as camadas individuais do *prepreg* em um pacote sólido e resistente, uma vez que a pressão exercida no laminado, quando curados nestes equipamentos, elimina possíveis poros; consequência do aprisionamento de ar durante o processo de laminação e garante a molhabilidade adequada das fibras do *prepreg* (GUILHERME, 2017).

Com o aumento do tamanho e da quantidade de peças em compósitos fabricadas com *prepregs*, começou a ter desvantagens significativas, em função dos custos de produção das peças e componentes aeronáuticos. Isto, porque, com a ampliação do uso de compósitos que requerem o uso de autoclave, trazem a necessidades de mais autoclaves para atender a demanda de fabricação e, quanto maiores são as peças, maiores devem ser esses equipamentos. As autoclaves são vasos de pressão de alto custo, devido à sua complexidade e quanto mais se aumentam suas dimensões, mais alto ainda são os preços desses equipamentos. A importância das autoclaves está atrelada à sua popularidades na indústria e isso muitas vezes se sobrepõe aos altos custos envolvidos na sua aquisição e instalação, uma vez que estas forma de produção de peças em compósitos traz a segurança da qualidade necessária, para as linhas de produção (UPADHYA *et al.*, 2011). Como toda indústria, a aeronáutica também busca alternativas para redução de seus custos de produção, com garantia de repetitividade, boa produtividade em seus processos e qualidade a partir de alternativas inovadoras e que atendam seus requisitos estruturais, para as devidas aplicações. Por isso, a inovação dos materiais compósitos se tornou uma boa opção, para substituição de metais e outras tecnologias de compósitos, mais antigas, que usam a autoclave; como explicado anteriormente.

Uma classe de tecnologia que não é nova, mas que teve grandes avanços, e abrange esse novo desafio de fabricação de peças grandes em compósitos, é a dos materiais de cura fora de autoclave (OOA – *Out of Autoclave* ou VBO – *Vacuum Bag Only*), em que a grande modificação está na formulação da resina epóxi, que pode ser utilizada para produzir peças de alto desempenho, utilizando apenas calor, sem a pressão das autoclaves. Há vários processos considerados como fora de autoclave ou OOA. Entre estes materiais e processos há os *prepregs*, um dos tipos de materiais compósitos e que foi utilizado nesta pesquisa. A fim de explicar um

pouco mais sobre os materiais e processos OOA, os tópicos seguintes são apresentados (CENTEA; GRUNENFELDER; NUTT, 2014).

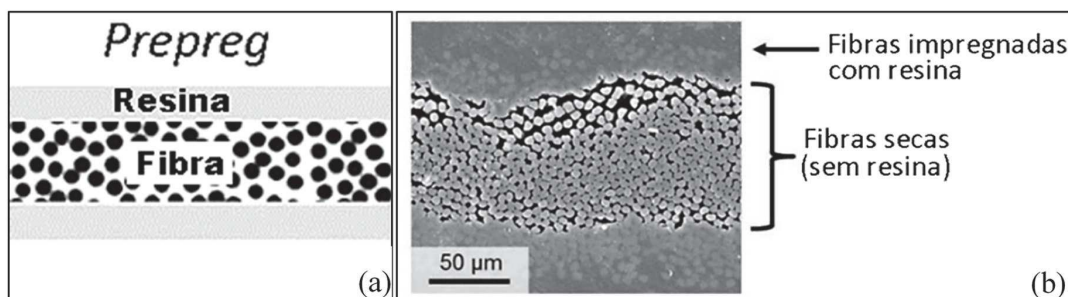
2.5 MATERIAIS E PROCESSOS OOA

Os materiais e processos que não requerem uso das autoclaves ficaram conhecidos como materiais, resinas e *prepregs* OOA devido a sua capacidade de produzir boas peças sem uso dos conhecidos vasos de pressão ou autoclaves (MOREY, 2010). Estes produtos têm sido cada vez mais procurados e estudados, para as mais diversas aplicações, tanto em peças aeronáuticas de alto requisito estrutural, quanto para outras indústrias como a automotiva, construção civil, esportiva, entre outras (STRATVIEW RESEARCH, 2019).

O aumento da procura das tecnologias OOA se deu em função de sua potencialidade em substituir processos que dependem de autoclaves, com melhor custo benefício, uma vez que o custo de produção de uma peça que não requer uma autoclave tende a ser consideravelmente menor (KIM; CENTEA; NUTT, 2014). No entanto, para que os materiais e métodos OOA pudessem substituir os de autoclave, as peças produzidas com os *prepregs* que curam em estufas precisariam alcançar propriedades e qualidade equivalentes àqueles que dependem das autoclaves. Estes vasos de pressão podem aplicar de 2 a 7 atm., ou até mais, nos laminados durante a cura, o que leva à dissolução dos voláteis na resina e suprimem os vazios que ali possam existir e isso resulta em peças consolidadas, de alta qualidade e com baixo ou nenhum conteúdo de vazios (SEON *et al.*, 2020).

Os materiais OOA, que não usam autoclaves para sua cura, também conhecidos como VBO (*Vacuum Bag Only*), não necessitam de pressão para resultar em um bom laminado ou peça curados, porém, para alcançar boa qualidade, baixa porosidade e desempenho mecânico adequado se valem de alguns recursos. Entre essas soluções estão a nova geração de resinas, com baixo teor de voláteis e constituídas por polímeros de adição, que não emitem gases durante o processo de reação e o uso do vácuo durante a cura (CENDER *et al.*, 2014; DONG *et al.*, 2018; GRUNENFELDER *et al.*, 2017). O processo de impregnação parcial dos reforços, deixando parte das fibras do *prepreg* secas, geralmente no centro, foi outra mudança significativa. Assim essas fibras secas se tornam canalizadores de voláteis ou outros gases liberados na polimerização (MILLER *et al.*, 2010). A Figura 12 ilustra essa impregnação parcial.

Figura 12: (a) Ilustração da configuração de impregnação parcial da fibra e (b) Imagem de MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) de uma camada de *prepreg* impregnada parcialmente



Fonte: CENTEA, GRUNENFELDER e NUTT (2014)

Além das características do material OOA, conhecer o processo de formação de vazios é essencial, pois, apesar de todo desenvolvimento do material, se o processamento dessa matéria-prima não for o adequado, a porosidade ainda pode ser um desafio (TORRES *et al.*, 2019).

Vazios e porosidade são uma preocupação no processamento de peças em compósitos, sendo o primeiro definido como espaços vazios entre camadas, que não são preenchidos com resina ou fibra e normalmente são causados por falhas no processamento do material (SEON *et al.*, 2020). A porosidade, que pode ser dividida em superficial e interna, são pequenos vazios, geralmente esféricos, originados em função de gases, voláteis ou umidade aprisionados e ocorrem entre ou dentro da camada e na superfície do laminado. Tanto a porosidade quanto os vazios podem reduzir as propriedades mecânicas dos compósitos, principalmente aquelas dominadas pela resina, como a resistência ao cisalhamento interlaminar, no qual os esforços são em flexão, e o cisalhamento no plano, que diminuem à medida que a porosidade aumenta (CENDER *et al.*, 2014; MEHDIKHANI *et al.*, 2019; SEON *et al.*, 2020).

Ainda que haja várias diferenças, os *prepregs* desenvolvidos para curar fora da autoclave são muito semelhantes àqueles utilizados em autoclaves, tanto na sua aparência, quanto forma e técnicas de laminação. Seus reforços são fibras em forma de tecido ou fita (*tape*) impregnadas por uma resina diferenciada (CENTEA; GRUNENFELDER; NUTT, 2014; MOREY, 2010). O *prepreg* OOA, assim como o *prepreg* de cura em autoclave, já vem com sua matriz pré-curada, no estágio B e, uma vez que a resina e o agente de cura são misturados antes da impregnação do tecido, necessitando, também, de armazenamento refrigerado (RUEDA, 2013). Por outro lado, para que seja possível realizar a manufatura de peças com *prepregs*, é necessário que estes sejam removidos dos refrigeradores, onde estão armazenados entre -12°C e -18°C, e alcancem a temperatura do ambiente de sala limpa (23°C), local de laminação das peças.

O tempo requerido para que um rolo de *prepreg* chegue à temperatura do ambiente das salas de produção depende da espessura do rolo e, em casos extremos, pode necessitar de 24 horas de exposição, antes que o rolo possa ser removido de sua embalagem e levado para o corte. Caso contrário, se o *prepreg* for desembalado antes deste processo de harmonização de temperatura, há o risco de condensação de umidade na sua superfície, consequentemente, danificando o *prepreg* e inutilizando todo o rolo do mesmo (TORAY, 2017).

No momento do degelo, o processo de polimerização, que estava adormecido por causa da baixa temperatura, começa novamente, em velocidade muito reduzida, mas continua, justamente por serem impregnados com resinas já aditadas com os agentes de cura, que, quando mantidos a temperaturas acima de -10°C , podem começar a avançar nos seus processos de polimerização (AUGUSTSSON, 2004; HADAD, 2018; TORAY, 2017). Quando há o avanço significativo da polimerização em temperaturas inadequadas, como explicado anteriormente no item de resinas epóxis, pode ocorrer a perda de qualidade e alteração das propriedades físicas e/ ou mecânicas do material e, consequentemente, das peças com ele fabricadas. Ainda que no caso dos *prepregs* OOA, os tempos de exposição à temperatura ambiente sejam relativamente extensos (quase o dobro quando comparados aos materiais de cura em autoclave), durante o seu manuseio para fabricação das peças, em ambiente controlado como recomendam os fabricantes, o tempo de exposição pode ser excedido, quando somados os tempos de degelo e de fabricação, dependendo do tamanho do produto a ser fabricado e o material começa a polimerizar em temperaturas abaixo das recomendadas para aquele sistema de resina, condição que deve ser observada no manuseio deste tipo de matéria-prima (KIM; CENTEA; NUTT, 2014).

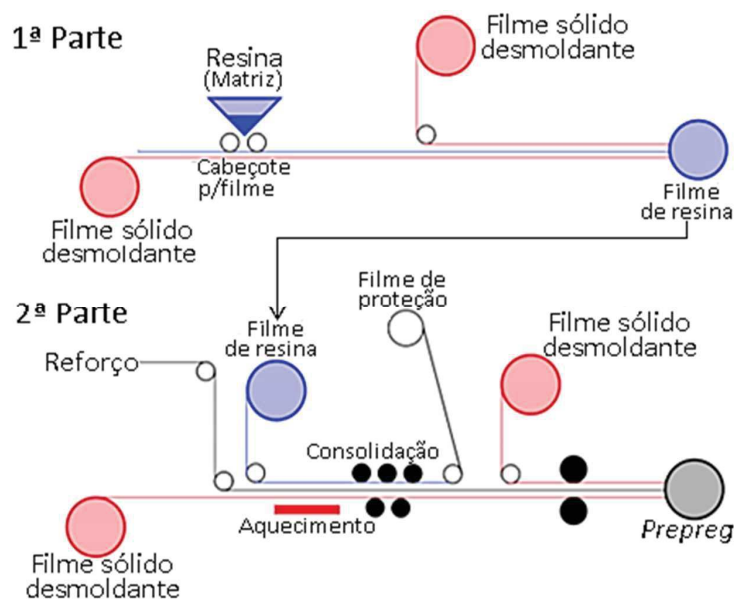
Assim, este estudo avaliará se o tempo de vida útil do *prepreg* F6273C-11M (ou 2511) pode ser prolongado, além de revelar se há alterações em suas características físico-químicas e mecânicas, ao longo da vida deste material e após o seu vencimento.

2.6 PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO DO TIPO HOT MELT

Os materiais pré-impregnados para cura em estufa, como já descrito anteriormente, permitem a fabricação de estruturas em compósitos com a mesma qualidade que os materiais de cura em autoclave e que, por sua vez, também podem ser curados em autoclaves (HU, W.; CENTEA, T.; NUTT, 2019; KRATZ *et al.*, 2013). Entre as principais diferenças, além da resina, inclui o método de impregnação, que nesses *prepregs* é parcial e para isso, a impregnação do tipo *Hot Melt* (Não Solvatado) é utilizada na maioria dos materiais OOA (TORAY, 2017).

O processo de *Hot Melt* consiste depositar um filme de resina aquecido em cada lado da fibra, com aplicação de calor e pressão. O procedimento é realizado em duas etapas, a primeira para produção do filme de resina e a segunda para impregnar a fibra ou tecido do compósito. Na primeira etapa, a resina, já aditada com o agente de cura, é convertida ao estado líquido e depositada sobre um papel desmoldante. Depois da deposição da resina no papel, este conjunto passa por uma série de rolos para ajuste da espessura do filme e, finalmente, é enrolado em um núcleo, para que possa ser armazenado até o momento de impregnar as fibras. Na segunda etapa, o filme de resina produzido na etapa 1 é posicionado na máquina de impregnação, em pares, um na parte superior e outro na parte inferior. Na posição central serão colocadas as fibras secas. Estes três elementos, as duas camadas de filme e o tecido, vão sendo puxados e, conforme os materiais se desenrolam, calor é aplicado fazendo com que as camadas se unam. O pré-impregnado normalmente é colocado contra o separador de filme de papel ou de polietileno, chamado intercalar, para que o *prepreg* não se cole entre si e seja possível enrolá-lo em um núcleo. Neste processo, o tecido ou o fio de fibra é passado sobre uma série de rolos. A resina polimérica no estado líquido molha as fibras e, em seguida, a folha impregnada de resina é compactada sobre uma folha de papel e posteriormente enrolada em rolos para armazenamento (CHMIELEWSKI; JAYARAMAN; PETTY, 1993; SANDS *et al.*, 2008) A Figura 13 ilustra um esboço do processo de fabricação de *prepregs* pelo processo de *Hot Melt*.

Figura 13: Esquema do processo de impregnação de fibras de carbono do tipo *Hot Melt*.



Fonte: Adaptação de Ermanni, (2017).

2.7 ENVELHECIMENTO DO *PREPREG*

Quando os reforços de um *prepreg* é impregnado parcialmente, a função da resina se torna ainda mais importante, uma vez que ela deve fluir o suficiente durante a cura, para finalizar a impregnação das fibras e evitar a presença de pontos secos e poros no produto curado. Assim, conhecer o efeito da exposição à temperatura ambiente nas matrizes, um dos motivadores deste estudo, é de grande importância, visto que suas características podem ser afetadas tanto pela temperatura, quando acima -18 °C, quanto pelo período de exposição nessas condições (CENTEA; HUBERT, 2012). Alguns estudos mostram que a exposição ao ambiente de laminação acelera a polimerização e as ligações cruzadas induzidas e isso pode afetar a capacidade de fluir da resina não curada (HWANG *et al.*, 2018). Segundo Luís (2014), quando o viscosidade da resina é afetada devido à exposição ao ambiente, seja em função do tempo prolongado ou por efeito de umidade, as camadas do *prepreg* perdem sua capacidade de aderência (ou *tack*), levando a formação de vazios ou poros durante a cura, além da possibilidade de defeitos superficiais como rugas, por baixa fixação ao molde de fabricação de peças, e ainda dificulta a laminação. Outro aspecto afetado pela falta de *tack* é a perda da flexibilidade do material (MILLER *et al.*, 2010; RAPONI *et al.*, 2019).

Kempner *et al.* (1997) e outros autores relatam que as epóxis desenvolvidas para curar em altas temperaturas podem ter suas propriedades alteradas, se expostas a temperatura ambiente e tiverem seu processo de cura ativado, ou seja, a exposição prolongada à temperatura ambiente pode afetar não apenas o “*tack*” e a viscosidade, mas também, seu grau de cura e a cinética de reação da resina, evento este, conhecido como processo de envelhecimento e capaz de comprometer as propriedades finais de uma peça em compósito (COLE *et al.*, 1989; HADAD, 2018; JONES; NG; MCCLELLAND, 2008; RATNA, 2009).

A vida de um material polimérico pode ser influenciada por vários fenômenos, dependendo do tempo e das condições do ambiente a que ele está exposto, como umidade, temperaturas elevadas ou à temperatura ambiente, como é o caso das salas de laminação de peças, em que a temperatura fica em torno de 23 °C e a umidade relativa (UR) pode chegar a 65% (CENTEA; GRUNENFELDER; NUTT, 2014; GRUNENFELDER *et al.*, 2017; HU, W.; CENTEA, T.; NUTT, 2019). Os efeitos do ambiente nos *prepregs* são diversos e entre eles estão efeitos de difusão, reações químicas e o envelhecimento (BUDELMANN; SCHMIDT; MEINERS, 2020). Isso acontece porque, os polímeros do tipo termorrígido presentes nos *prepregs*, após seu processo de produção, são rapidamente resfriados à temperaturas abaixo das de transição vítrea, o que leva ao rápido aumento da viscosidade dessa resina e consequente

redução da mobilidade molecular das suas cadeias, que são congeladas antes que o equilíbrio seja alcançado e o resultado é o excesso de volume livre entre as moléculas na rede polimérica, devido ao empacotamento desordenado e ineficiente que se formou, em função do congelamento (SANDHYA; LAKSHMIPRIYA; SREEKALA, 2018). Essa condição de empacotamento contribui para a instabilidade do sistema e quando o material é aquecido, existe uma tendência natural do polímero de buscar o equilíbrio e dependendo do tempo dessa exposição inicia-se a polimerização acelerada e conseqüentemente, o envelhecimento do material (CALLISTER, 2016; JONES; NG; MCCLELLAND, 2008).

O termo conhecido como envelhecimento, no caso de polímeros, se refere a qualquer processo físico ou químico produzido pela interação entre o material e o ambiente, ao qual ele está exposto. Este fenômeno, em nível molecular, pode modificar a estrutura química do material, sua composição ou simplesmente sua morfologia e em consequência disso, altera as propriedades intermediárias e/ou finais do produto; sejam elas físicas, térmicas, químicas, elétricas ou mecânicas (CENTEA; GRUNENFELDER; NUTT, 2014; MARK, 2004; RATNA, 2009).

O envelhecimento físico é o processo natural de alcançar o equilíbrio, e normalmente é visto como um fenômeno de recuperação de volume (densificação), ou relaxamento da entalpia. O efeito primário do envelhecimento físico nos polímeros é manifestado por alterações nos tempos de relaxamento (BAIR *et al.*, 1981; MARK, 2004; RATNA, 2009).

O envelhecimento químico, por sua vez, envolve reações de reticulação, e, à primeira vista, os resultados são semelhantes aos observados no envelhecimento físico, porém a reticulação, reduz a mobilidade das cadeias poliméricas, porque as reações ocorrem como resultado da presença de cadeias não reagidas, elas continuam por bastante tempo, alterando continuamente as propriedades do material (MAY, 1987).

Pode-se notar, que o termo envelhecimento de polímeros abrange vários tipos de degradação (MARK, 2004). Porém, o que diferencia o fenômeno químico do físico é que no primeiro, este processo altera a estrutura química do material e é irreversível, já o segundo, as cadeias poliméricas são conservadas, ou seja, elas não sofrem alterações definitivas e, por isso, são reversíveis (CANAVEROLO, 2006).

Os materiais à base de resina epóxi do tipo DGEBA, assim como outros polímeros, podem passar pelos dois processos de envelhecimento simultaneamente, só pelo físico, ou apenas o químico, em função do ambiente e tempo de exposição (HADAD, 2018; KIM; CENTEA; NUTT, 2014; MARK, 2004). Os materiais OOA, em sua maioria, possuem o tempo de exposição ao ambiente de sala limpa mais delongado do que dos *prepregs* de cura em autoclave,

enquanto o material de autoclave tem um bom *tack* para laminação de aproximadamente 15 dias quando expostos ao ambiente, para os *prepregs* OOA chegam a durar até 20 dias, como sugere a TCA para o material 2511.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta o material em estudo, o processo de envelhecimento que o *prepreg* foi submetido, a geometria dos corpos de prova (CDP), as técnicas de ensaios utilizadas para sua caracterização e as normas que embasaram os procedimentos executados e a motivação da escolha da matriz de ensaios apresentada.

A caracterização de um compósito constituído de polímero termorrígido pode ser feita por meio do uso de várias técnicas de ensaios físicos, químicos e mecânicos, porém pouco se sabe sobre os efeitos das mudanças percebidas antes da cura e o que tais efeitos causarão nas propriedades mecânicas após a cura.

Os ensaios físicos e químicos selecionados, já utilizados comumente na indústria aeronáutica para este tipo de caracterização, são apresentados na Figura 16 (c) e os ensaios mecânicos, na Figura 17. A escolha dos testes foi motivada pelas suas possibilidades de identificar aspectos relacionados ao avanço da polimerização (HADAD, 2018; NUNES, 2013). O ultrassom, que é um ensaio não destrutivo, foi definido dada a sua capacidade de detectar porosidade e auxiliar na avaliação da qualidade dos laminados fabricados, indicando se as exposições poderiam causar variação da porosidade. Com o intuito de ter uma segunda análise de porosidade, os ensaios de Arquimedes também foram selecionados. Este teste possibilita ainda a verificação de valores teóricos das porcentagens de fibra e resina, em volume, do laminado.

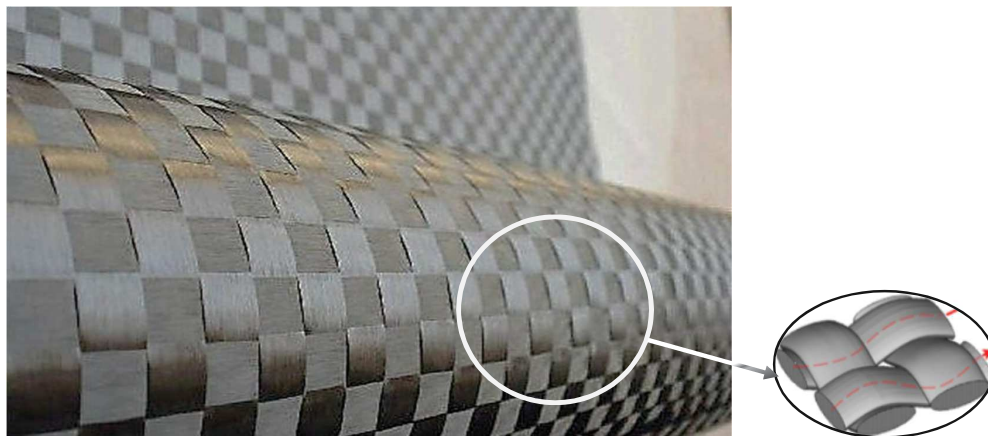
Já os ensaios com o *prepreg* curado foram selecionados para checar, como as diversas combinações entre períodos de armazenamento e exposições ao ambiente, afetariam o comportamento mecânico e viscoelástico do 2511.

3.1 MATERIAIS

O material utilizado neste estudo é um *prepreg* constituído de fibra de carbono, 12K e resina epóxi 2511, que pode ser curado em estufa ou equipamentos similares, como ferramental aquecido, sem pressão, designado F6273C-11M, fabricado pela *Toray Composites of America* (TCA), que em parceria com este desenvolvimento, gentilmente forneceu o produto e autorizou seu estudo. O material, que foi fornecido em forma de tecido pré-impregnado em rolos, não terá sua composição detalhada, devido ao sigilo industrial da fórmula. Segundo Guilherme (2017), a composição pode incluir resina epóxi do tipo diglicidiléter (ex: DGEBA) ou epóxis multifuncionais e agentes, ou aceleradores, de cura compostos com grupos sulfona e ciano. Este

prepreg é constituído de tecidos de fibras de carbono e impregnado de resina termorrígida, epóxi, como mostra a Figura 14 e suas características são listadas na Tabela 3.

Figura 14: Exemplo de tecido de carbono tipo *plain weave* – 12 k.



Fonte: Toray (2017).

Tabela 3: Características do *prepreg* 2511

Nome comercial:	F6273C-11M
Temperatura de armazenamento	-18 °C
Quantidade de fibra nominal (massa):	58 %
Quantidade de resina nominal (massa):	42 %
Massa/ área	191 g/m ²
Trama do tecido	Plain weave com 12000s filamentos (12K)
Resina	2511 do tipo não solvatado (Hot Melt)
Impregnação	Parcial – fibras secas no meio da camada

Fonte: Produção do próprio autor

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O presente estudo tem o objetivo de avaliar o material na sua condição habitual de uso, assim, as camadas do *prepreg* foram deixadas à temperatura ambiente, em sala limpa, para serem envelhecidas, com o intuito de avaliar o efeito dessas exposições no *prepreg* 2511 e a fim de validar quais ensaios, entre aqueles recomendados para avaliar a qualidade dos materiais compósitos na indústria aeronáutica foram realizados, após cada período de armazenamento e exposição ao ambiente, nas quantidades definidas e apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Lista de ensaios contendo a quantidade de corpos de prova utilizados para cada condicionamento (armazenamento e exposição) distribuídos no tempo

ARMAZENAMENTO EM CONGELADOR	MATERIAL NOVO S/ ARMAZEN.					MATERIAL 6 MESES NO CONGELADOR					MATERIAL 12 MESES NO CONGELADOR					·	MATERIAL 33 MESES NO CONGELADOR					MATERIAL 36 MESES NO CONGELADOR					TOTAL
EXPOSIÇÃO NA SALA LIMPA (DIAS)	5	15	25	35	45	5	15	25	35	45	5	15	25	35	45		5	15	25	35	45	5	15	25	35	45	
Fluxo de Resina	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	135	
Tempo de Gel	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	135	
Voláteis																											
Massa /Área	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	135	
DSC	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	135	
Tack	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	135	
TGA	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	135	
Arquimedes	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	135	
DMA	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	270	
IPS	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	540	
ILSS	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	540	
Tempo de Fabricação	Março / Abril 2014					Setembro / Outubro 2014					Fevereiro / Março 2015					Fevereiro / Março 2016					Fevereiro / Março 2016					1215	
Condicionamento úmido	3,5 MESES																										

Fonte: Produção do próprio autor

A fabricação de todos os corpos de prova foi feita a partir do mesmo lote e rolo de *prepreg*. Todo material foi cortado, identificado, separado em grupos de camadas, que foram empacotadas em diferentes sacos plásticos herméticos nesse mesmo dia, a fim de manter a mesma referência para todos os conjuntos de CDPs.

O pacote de referência, identificado como “novo” foi separado, para que fosse ensaiado e, as camadas necessárias para fabricar os corpos de prova curados, laminadas e curadas. Todos os outros, foram enviados para o congelador.

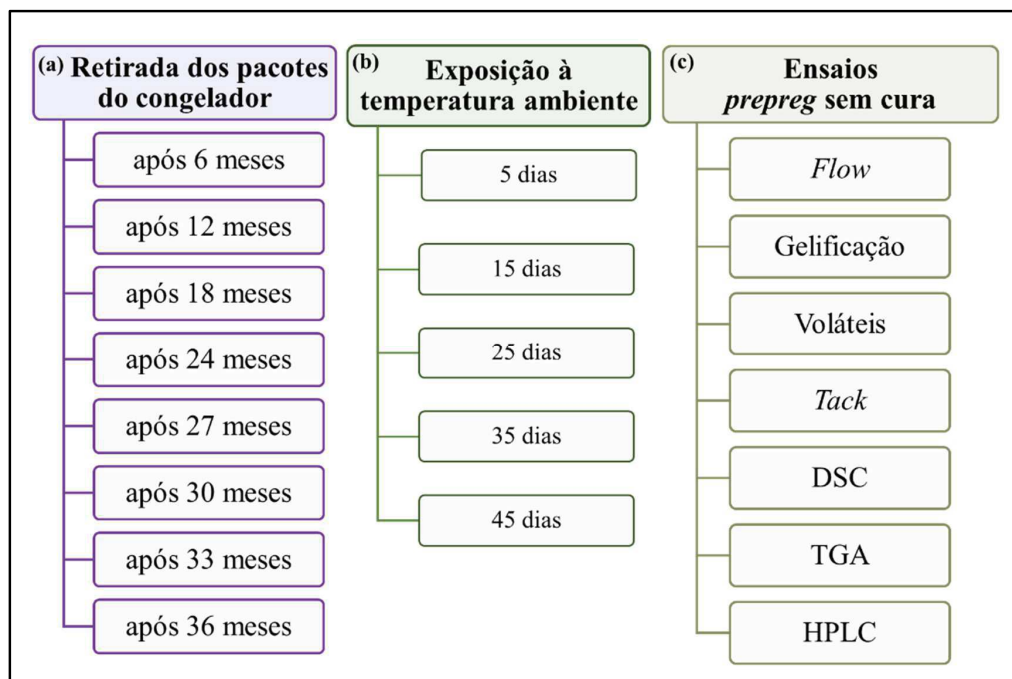
As condições de armazenamento, exposições e fabricação foram as mesmas para todos os CDPs, mudando apenas os tempos em cada condição. Os prazos de armazenamento à -18 °C foram de 6 a 36 meses, sendo que no primeiro ano esses conjuntos de camadas foram retirados a cada 6 meses do congelador e nos dois anos seguintes, a cada 3 meses, como apresentado na Figura 16 (a). Uma vez retirados do congelador, cada pacote foi deixado 24 horas à temperatura ambiente, para que descongelassem. Após esse período, os sacos plásticos foram abertos e as camadas, como seus papeis protetivos ainda colados nelas, expostas à condição ambiente. A Figura 16 (b) ilustra o tempo de exposição ao ambiente, que variaram de 5 a 45 dias e cada 10 dias neste intervalo, os ensaios dos *prepreg* sem cura e as laminações foram realizados. Os CDPs curados foram fabricados utilizando laminação manual e cura em estufa, no mesmo dia em que os ensaios com o *prepreg* sem cura foram realizados. Após a cura, as placas passaram por inspeções de ultrassom, do tipo *C-scan*, para averiguar a qualidade de cada uma delas quanto a porcentagem de porosidade. No passo seguinte, as placas curadas foram recortadas em cupons, e levadas para o laboratório de ensaios, onde metade deles foi para uma câmara de condicionamento úmido (UR 85% e temperatura 65 °C), na qual permaneceram por aproximadamente 6 meses; período necessário para a estabilização da absorção de umidade. A outra parte foi deixada no ambiente do próprio laboratório por 48 horas antes dos ensaios mecânicos, como estabelece a norma ASTM D618 (2008). Os ensaios, tanto com material curado como o sem cura, serão detalhados nas próximas etapas, que apresentarão os objetivos e parâmetros das análises de cada um deles. As Figura 15, Figura 16 e Figura 17 apresentam o fluxograma da metodologia experimental utilizada, os períodos de armazenamentos no congelador e exposições ao ambiente, e ensaios.

Figura 15: Fluxograma resumido preparação dos corpos de prova desde o recebimento do rolo até os ensaios.



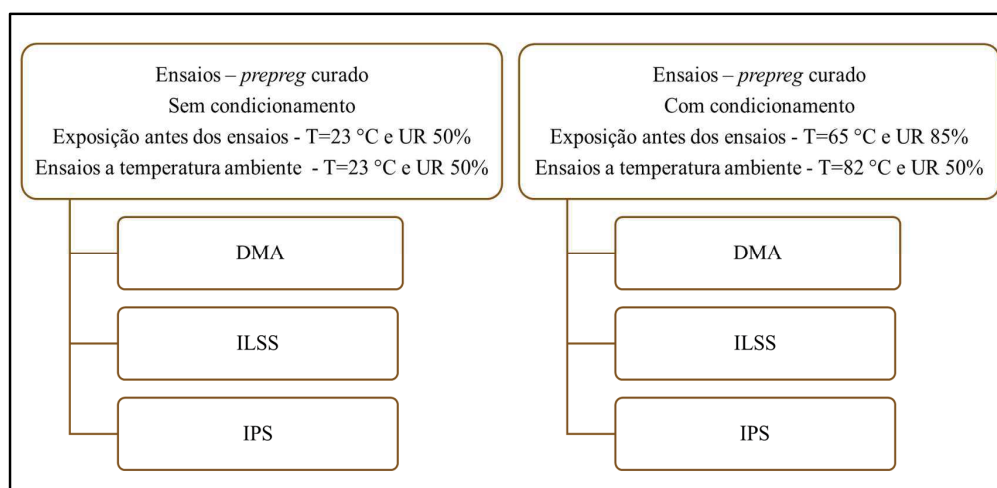
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 16: Fluxograma representativo das etapas com o prepreg não curado: (a) tempos de permanência no congelador antes da exposição ao ambiente, (b) tempos de exposição na temperatura ambiente antes dos ensaios com o prepreg não curado e laminação de placas a serem curadas, (c) lista de ensaios a que foram submetidos os CDPs não curados.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 17: Fluxograma representativo dos condicionamentos e ensaios dos CDPs curados.



Fonte: Produção do próprio autor.

Uma vez que o estudo tem o objetivo de conhecer o comportamento do material enquanto ele ainda é capaz de produzir boas peças e possível extensão da sua vida útil, a proposta deste estudo é manter o *prepreg* no congelador por 1 ano a mais que o recomendado pelo fabricante

e expô-lo ao ambiente de sala limpa, local onde a fabricação das peças de compósitos são laminadas, por 20 dias além do especificado e assim identificar o momento em que ele começa a perder sua capacidade de produzir bons laminados ou suas propriedades mecânicas, desta forma, o material foi monitorado desde o primeiro degelo até alcançar o tempo de envelhecimento proposto. Uma sala limpa precisa obedecer à alguns requisitos, como temperatura controlada na faixa de $(21 \pm 3) ^\circ\text{C}$ e a umidade relativa do ambiente deve ser 65%, no máximo, além de possuir o controle do número de partículas no ar deve ser menor do que 10.000 por metro cúbico (ASHRAE TECHNICAL COMMITTEE 9.11, 2017). Este espaço deve ficar isolado de outras áreas de fabricação, para evitar a entrada de poeira e outros contaminantes presentes na atmosfera industrial fabril, como vapores de óleos, solventes, entre outros. Isso, porque a qualidade do ar desse ambiente pode influenciar nas características final do laminado, então as entradas destas salas de fabricação são mantidas sempre fechadas e devem ter antessalas com pressão positiva em cada porta (CÂNDIDO; ALMEIDA; REZENDE, 2000).

Dentre todos os conjuntos de CDPs e ensaios houve um procedimento que se diferenciou dos demais, o HPLC. Estas amostras foram testadas pela TCA e os pacotes de corpos de prova foram divididos e três etapas. A primeira com o material novo, recém-processado, a segunda após um ano de armazenamento e a última, após 2 anos. Os tempos de exposição à temperatura ambiente respeitaram os mesmos parâmetros definidos para para todos os outros CDPS, que foram 5, 15, 25, 35 e 45 dias.

O outro conjunto de amostras com o ciclo um pouco diferente dos demais foi o pacote “novo”, que foi dividido em cinco grupos de camadas para que, além de ser usado como referência na condição sem envelhecimento, também fosse o marco inicial para as exposições ao ambiente. Deste modo, o primeiro grupo de camadas foi ensaiado sem exposições ao ambiente e sem armazenamento à $-18 ^\circ\text{C}$ e os outros quatro conjuntos de lâminas deste pacote ficaram expostos por 15, 25, 35 e 45 dias e ao final de ciclo de 10 dias, ensaiadas como proposto.

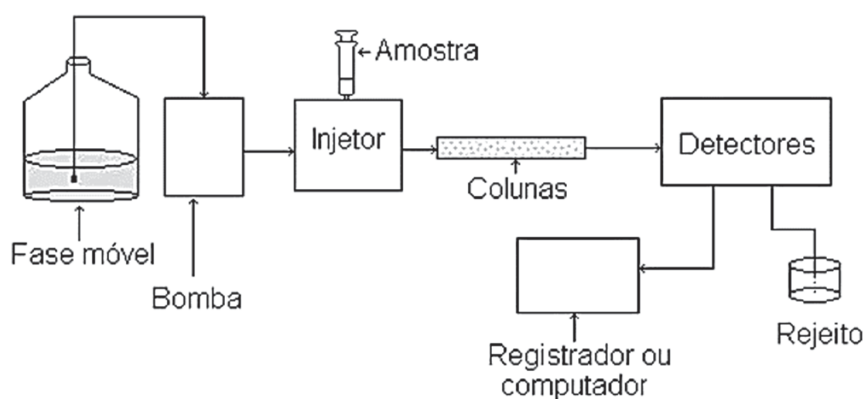
3.3 HPLC

A cromatografia é uma técnica analítica que tem por finalidade a separação de uma mistura, que se distribui, devido a diferentes interações e propriedades, como solubilidade, tamanho da cadeia molecular e massa. A precisão desta técnica depende da qualidade dos acessórios utilizados, como detectores de massas ou ultravioleta, pois são eles que farão a leitura dos elementos a fim de obter informações sobre a identidade das moléculas

(INTERNATIONAL LABMATE LIMITED, 2015).

O processo de separação acontece, quando, a substância em análise, passa por duas fases, uma fase móvel, que nestes ensaios era líquida, e outra estacionária, conhecidas como colunas. Desta forma os constituintes da amostra interagem com estas fases (móvel e estacionária) e através de forças intermoleculares e iônicas, separam os componentes da amostra (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Durante a separação, os analitos (componentes presentes na amostra em análise) se distribuem nas duas fases, devido a diferentes interações e com diferentes velocidades que aparecerão no cromatograma como picos específicos, com diferentes intensidades e cada um deles, em um tempo diferente. Essa combinação de características dos picos é o que representará cada elemento que constituem as amostras (INTERNATIONAL LABMATE LIMITED, 2015). Isso levou à seleção desse ensaio, a fim de identificar as moléculas mais significativas do *pregreg* 2511 e seus comportamentos durante a evolução do grau de cura durante o tempo de armazenamento e exposição ao ambiente. A Figura 18 ilustra a estrutura de um cromatógrafo líquido de alto desempenho

Figura 18: Desenho esquemático de um cromatógrafo líquido de alto desempenho.



Fonte: Lucas, Soares, & Monteiro, (2001).

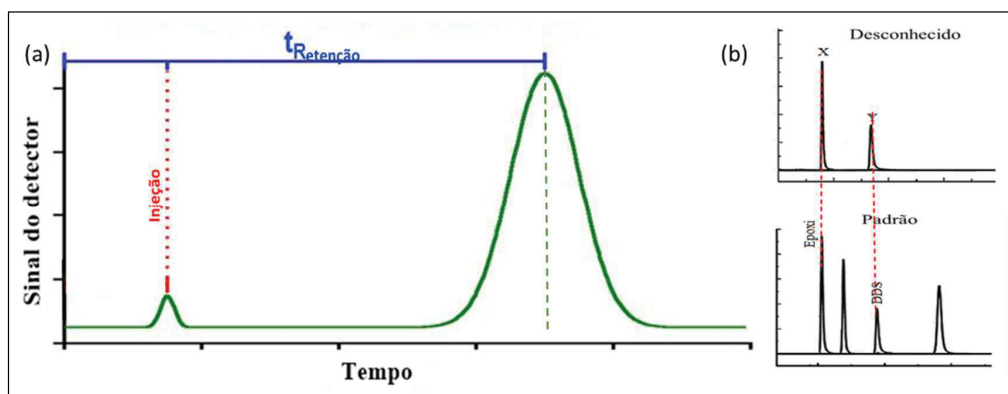
A técnica de HPLC foi utilizada pela Toray, a fim de identificar a vida útil do *pregreg* 2511, que gentilmente cedeu seus resultados, para que fosse possível comparar as técnicas propostas nesta pesquisa, com os dados de referência do fabricante do material.

O procedimento utilizado foi baseado na norma SACMA SRM 20R-94 (1994), em que a separação dos componentes se dá por partição termodinâmica (separação por gradiente) de fase reversa entre as fases estacionária e móvel, ou cromatografia líquida de alto desempenho de fase reversa.

As análises de HPLC podem ser qualitativas ou quantitativas. A análise qualitativa é usada

para identificação de componentes, quantidade de picos, monitoramento de qualidade, entre outros. A Figura 19 apresenta o detalhamento de uma análise qualitativa e dois exemplos de cromatograma.

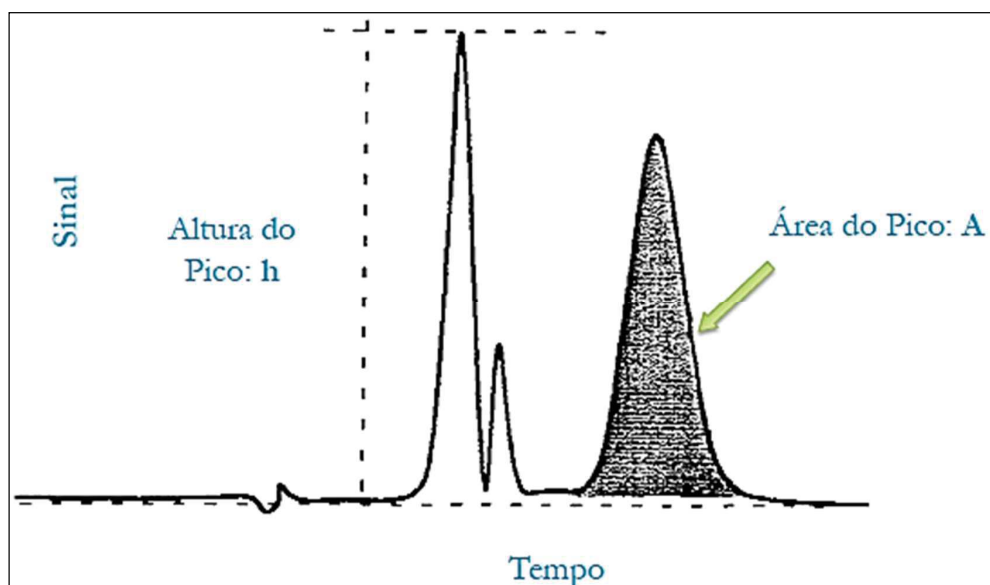
Figura 19: (a) Detalhamento de um pico em um cromatograma qualitativo e (b) dois exemplos de cromatograma.



Fonte: Adaptado de Lanças (2015).

A análise quantitativa tem foco na concentração dos analitos, tempos de retenção (RT) ou área de cada pico, que representa a quantidade do analito identificado naquele pico. A Figura 20 apresenta um exemplo desta análise.

Figura 20: Parâmetros para análise quantitativa no cromatograma: tempo, altura do pico e área do pico.



Fonte: Adaptado de Lanças (2015).

O equipamento utilizado para as análises aqui apresentadas foi o equipamento de HPLC - Waters 2695, com detector 2996 PDA e os parâmetros utilizados estão listados a seguir.

- I. Coluna de aço:
 - a. Tipo: *Waters Symmetry C18* 3,5 micron de fase reversa
 - b. Dimensões: diâmetro 4,6 mm x comprimento 150 mm
 - c. Temperatura da coluna: 30°C
 - d. Grupo funcional: Octadecil (ODS)
 - e. Carga de carbono: 19%
 - f. PH máximo: 8
 - g. PH mínimo: 2
 - h. Pressão máxima: 6.000 psi (415bar)
 - i. Material: aço inoxidável 316
 - j. Substrato interno: sílica esférica, 3,5 µm, com poros de 100 Å
- II. Detector de comprimento de onda ultravioleta: 230 nm
- III. Volume de injeção: 10µL
- IV. Taxa de fluxo: 1,8 mL/min
- V. Concentração da amostra: 3 mg/mL de acetonitrila
- VI. Tempo de corrida: 16 minutos
- VII. Fases móveis:
 - a. Reservatório A: acetonitrila (CH₃CN)
 - b. Reservatório B: água (H₂O)
- VIII. Massa da amostra: 0,03 g

Uma vez definido e conhecido os procedimentos de ensaio, algumas amostras da resina 2511 foram segregadas, ainda no fornecedor, e separadas em três grupos: o primeiro, testado no início do primeiro ano, o segundo no início do segundo ano e o terceiro, no final do segundo ano.

As amostras do primeiro grupo foram analisadas após 5 dias de sua fabricação, e, depois, a cada 10 dias, ou seja 15, 25, 35 e 45 dias. O procedimento utilizado está descrito a seguir e os parâmetros do programa de gradientes para o ensaio, apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Programa de gradientes para análise de HPLC.

Tempo (min)	Reservatório A (%/Vol)	Reservatório B (%/Vol)
0,0	46,0	54,0
10,0	46,0	54,0
10,5	55,0	45,0
13,0	55,0	45,0
13,5	100	0,00
14,0	100	0,00
14,5	46,0	54,0
16,0	46,0	54,0

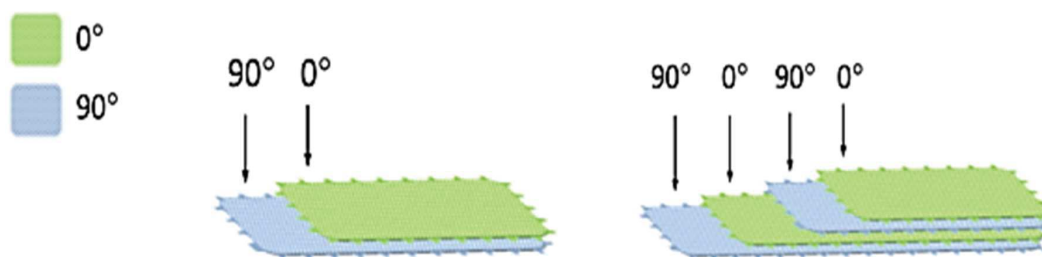
Fonte: Toray (2017).

3.4 FLUXO DE RESINA

O método que avalia o fluxo de resina, ou *flow*, mede a quantidade de resina que escoa de um *prepreg*, quando em condições específicas de temperatura e pressão e com isso identificar se o fluxo de resina muda ao longo do tempo, além de aferir se haveria a interferência do número de camadas no resultado, visto que a norma ASTM D 3035 (2014) recomenda utilizar 4 camadas de *prepreg* a norma TCA, 2 camadas (TORAY, 2017).

A fim de monitorar os CDPs ao longo dos envelhecimentos, dois tipos de corpos de prova foram confeccionados, ambos com dimensões (50 x 100) mm, sendo o primeiro com duas camadas e o outro, com quatro. Para as duas configurações de cupons, a laminação se deu alternando uma camada a 0° e outra a 90°, como apresenta a Figura 21.

Figura 21: CDPs para o ensaio de massa por área, com duas e quatro camadas.



Fonte: Produção do próprio autor.

Uma vez preparados os CDPs de fluxo de resina, eles foram pesados em uma balança de precisão da marca Mettler Toledo, com precisão de 0,0001g e que fica em ambiente de laboratório com ambiente controlados em $(23 \pm 3)^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $(50 \pm 5)\%$ e suas massas registradas, elas foram preparadas para os ensaios de *flow*. Para isso, os cupons com duas e quatro camadas foram posicionados, separadamente, entre duas camadas de absorvedor e essas envolvidas por camadas de desmoldante sólido a base de teflon e fibra de vidro.

Uma vez que as amostras estavam empacotadas, elas foram colocadas em uma prensa aquecida a 121°C e 100 psi de pressão, conforme procedimento “A” da norma ASTM D 3531 (2014) por 15 minutos, tempo necessário para que o material passasse o ponto de gel e chegasse ao estado sólido. Essa norma sugere 2 métodos para os testes, utilizando 121°C e 180°C , como a primeira temperatura é amais próxima da temperatura de cura e suficiente para promover o fluxo da resina, que ocorre à 80°C , ela foi escolhida.

Após o aquecimento, esses os CDPS permaneceram na prensa desligada, até que chegassem à temperatura ambiente, quando o *prepreg*, agora curado, foi removido do absorvedor, que recebeu todo o excesso de resina, e do *armalon*, sendo novamente pesado. Os resultados foram calculados conforme Equação (1):

$$RF(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

onde:

M_i = massa inicial do CDP (g),

M_f = massa final do CDP, ou seja, após o teste de Fluxo (g).

3.5 CONTEÚDO DE VOLÁTEIS E MASSA POR ÁREA

A medição do teor de voláteis em um *prepreg* avaliou se houve interferência dos períodos de armazenamento e exposições na porcentagem de voláteis desse material, por meio da variação da massa dos corpos de prova, após expô-los ao calor, em estufa, por tempo determinado como recomenda a norma ASTM D3530 (2008). Ji *et al.* (2002) afirmam que é comum uma pequena perda de massa, em forma de voláteis, devido ao avanço da cura em função de exposição prolongada de *prepregs* à temperatura ambiente, com consequente redução do *tack* (COLE *et al.*, 1989).

A fim de realizar os ensaios de voláteis, houve a necessidade conhecer a massa por área do material e isso possibilitou monitorar se haveria variações desta propriedade, antes da evaporação dos voláteis, ao longo dos tempos de exposição e por se tratar de um procedimento bastante simples, que requeria apenas algumas camadas laminadas e que tivessem as mesmas dimensões em todas as pesagens. Para isso os corpos de prova, com dimensões (50 x 50) mm, foram inicialmente pesados e estes dados registrados. Depois, eles foram expostos ao calor à 121 °C por 15 minutos, tempo necessário para que ao menos 90% dos voláteis seja evaporado. Com uso de luvas, o material foi colocado em grades, para que houvesse circulação homogênea de ar em torno de todo o cupom e esse suporte foi devidamente preparado com desmoldante, de forma que esse desmoldante não interferisse nos ensaios. Após este período, a estufa foi desligada e os CDPs ficaram ali até alcançarem a temperatura ambiente, quando foram finalmente retirados desse equipamento, para serem novamente pesados. A alteração de massa foi registrada como porcentagem de voláteis removidos. Esta variação (V_c) foi calculada conforme a Equação (2) e o resultado registrado em porcentagem (%) de massa (ASTM D3530, 2008).

$$V_c(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (2)$$

onde:

M_i = massa inicial do CDP (g),

M_f = massa final (após removido do forno) do CDP (g).

3.6 CAPACIDADE DE ADERÊNCIA (*TACK*)

O *tack* de um *prepreg* é uma propriedade essencial para o processo de laminação, pois interfere diretamente na capacidade do material de aderir a ele mesmo, ao ferramental ou outro material e assim produzir peças de boa qualidade, ajudando a reduzir a porosidade dos laminado, uma vez que a porosidade pode enfraquecer o produto final (CMH 17, 2012).

Há várias maneiras de determinar o *tack* e nesta pesquisa, o método qualitativo foi o utilizado, dada a sua simplicidade e também por ser o procedimento mais utilizado na indústria e pelo NCAMP (*National Center for Advanced Materials Performance*) (NG *et al.*, 2013). Apenas para esclarecimento, o NCAMP tem o objetivo de qualificar e disponibilizar um banco de dados de materiais compósitos avançados, para consultas públicas e está ligado ao FAA (*Federal Aviation Agency*) e parceiros do setor. O procedimento descrito pelo NCAMP consiste em classificar o *tack* em níveis, variando do I ao VI, como apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros Qualitativos dos Níveis de *Tack*.

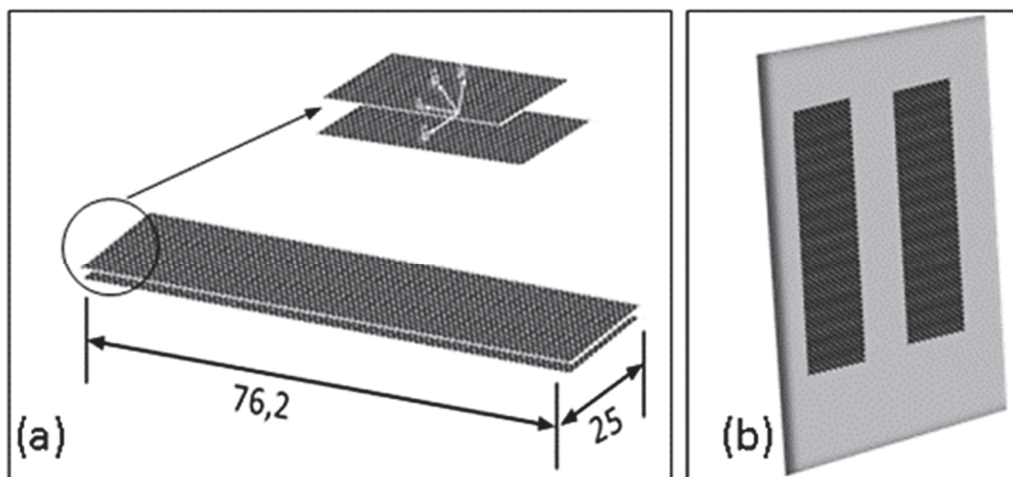
Nível de <i>Tack</i>	Parâmetro
I	Baixo <i>tack</i> , <i>prepreg</i> está rígido e não flexível;
II	<i>Prepreg</i> seco, mas ainda levemente dobrável;
III	<i>Prepreg</i> com leve <i>tack</i> , capaz de auto-aderência, mas não é capaz de colar a uma superfície vertical; ou incapaz de permanecer colado a uma superfície vertical por 30 minutos;
IV	<i>Prepreg</i> com bom <i>tack</i> , capaz de auto-aderência e de permanecer colado a uma superfície vertical por mais de 30 minutos;
V	<i>Prepreg</i> pegajoso, gruda na mão, nas luvas, mas sem deixar resíduo de resina;
VI	<i>Prepreg</i> com alto <i>tack</i> , sensivelmente molhado com resina e transfere resina quando tocado.

Fonte: Adaptado de Miller *et al.* (2010).

A fim de realizar este ensaio, são necessários: uma placa de aço inoxidável comercial, com acabamento 2D; uma sala climatizada a $(23^{\circ}\text{C} \pm 3)^{\circ}\text{C}$ e máximo de 65% de umidade relativa e os corpos de prova são constituídos por duas camadas de *prepreg* sobrepostas, nas

dimensões apresentadas na Figura 22, garantindo que as tiras de compósito tenham sua maior dimensão (76,2mm) na direção 0° , ou seja, no sentido do urdume (*warp*).

Figura 22: Desenho esquemático do corpo de prova (a) e do ensaio de *tack* (b).



Nota: dimensões em milímetros (mm).

Fonte: Produção do próprio autor.

A metodologia do ensaio de *tack* envolveu duas etapas: a primeira avaliou a pegajosidade do material durante seu manuseio, que foi qualificado conforme os parâmetros da Tabela 6, e a segunda, verificou a durabilidade da aderência em uma placa de aço inox.

Para execução dos ensaios, duas camadas do material foram cortadas nas dimensões (76,2 x 25) mm, o filme de polietileno utilizado como proteção do *prepreg* foi removida de uma das faces da camada e logo depois, ela foi posicionada em uma placa de aço inoxidável, com aplicação de uma leve pressão e o outro filme de proteção foi removido. O mesmo procedimento foi repetido para segunda camada, mas, ao invés de aderi-la à placa de Inox, ela foi montada sobre a primeira camada. Esse ensaio foi feito em triplicata e todos seguiram os mesmos passos e em paralelo.

A placa com os três CDPs aderidos a ela foi colocada na posição vertical por 30 minutos, a fim de avaliar se eles permaneceriam aderidos durante todo o tempo do ensaio, ou não; o que atesta a capacidade de aderência das camadas, nesse ensaio qualitativo. Este procedimento foi repetido após todas as condições de armazenamento e exposições.

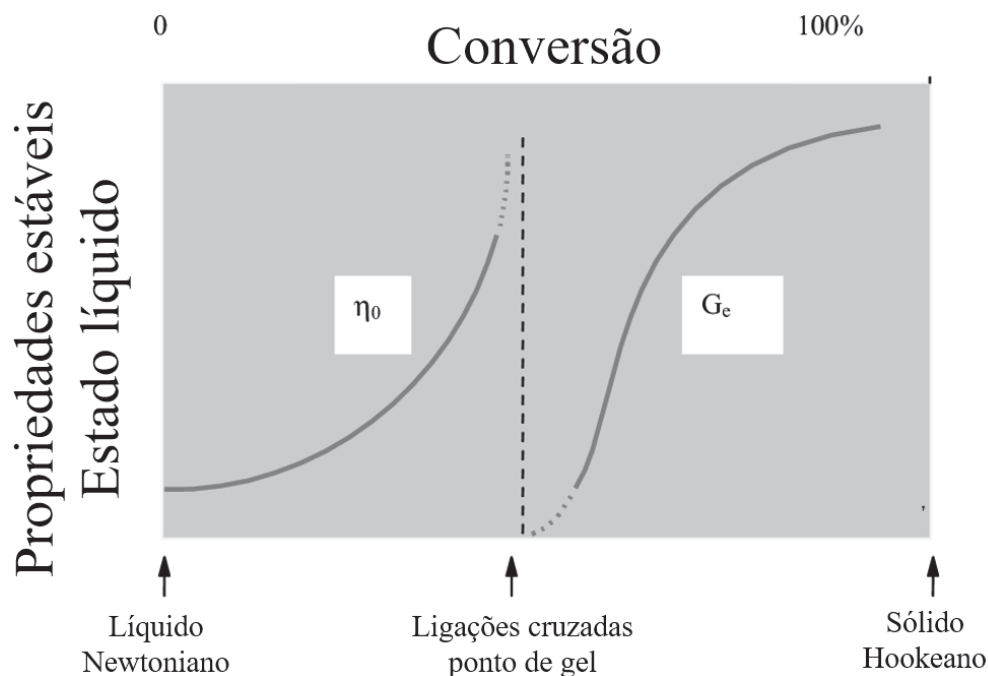
3.7 TEMPO DE GELIFICAÇÃO

O tempo de gel é um dos parâmetros de processamento, que indica que há formação incipiente de uma rede interligada, que é uma das principais características do termorrígido (YI; DU; ZHANG, 2017).

Quando um termorrígido perde sua capacidade de fluir, perde também a capacidade de ser processado e, portanto, o tempo de gelificação define o limite superior da vida de trabalho, ou seja, o tempo para laminação e preparação para a cura (MARK, 2004). Quando a gelificação ocorre, inicia-se um fenômeno molecular e sua consequência é a mudança de viscosidade macroscópica bem definida do estágio da reação química. Neste ponto, a resina deixa o estado líquido-viscoso, para dar início a formação de cadeias com ligações cruzadas, que levarão ao enrijecimento (estado sólido) da resina ou do *pregreg*, como ilustra a Figura 23. Essa formação de cadeias ramificadas é muito dependente da umidade e temperatura em que ocorrem, uma vez que, se há presença significativa de umidade, podem ocorrer ligações com as moléculas de água, ao invés de reações entre monômeros e agentes de cura, pois o material é altamente polar. A temperatura interfere na qualidade das cadeias formadas, porque alguns agentes de cura só reagem adequadamente em temperaturas mais altas, podendo afetar as propriedades mecânicas do produto (MARK, 2004; RATNA, 2009; YI; DU; ZHANG, 2017).

O ponto de gel é, então, definido como o tempo entre o aumento da viscosidade do pré-impregnado e o início da cura, sendo assim, uma especificação importante para parâmetros de processamento de materiais compósitos, ou seja, com o grau de reação. Em outras palavras, este procedimento é um dos métodos conhecidos para detectar possíveis deteriorações do material compósito polimérico

Figura 23: Transição do estado líquido para o estado sólido de uma resina termorrígida, sendo η_0 = nenhuma formação de fios e G_e = capacidade de detectar propriedades mecânicas durante a formação das ligações cruzadas. Ilustra a viscosidade tendendo a infinito e a propriedade do módulo no ponto de gel.



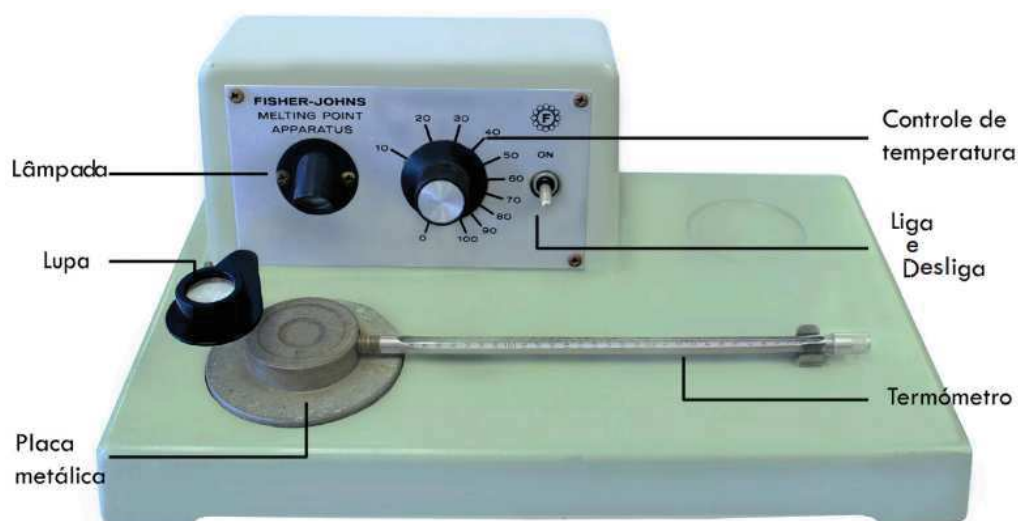
Fonte: Prime (2014).

O ensaio de tempo de gelificação foi realizado de acordo com a norma ASTM D3532 (2015) e consistiu em posicionar um pedaço de *prepreg* quadrado (5 mm x 5 mm) entre duas lâminas de vidro em uma placa pré-aquecida e à temperatura constante de 121 °C.

Utilizando um palito aplicou-se pressão a esta camada de material, que se encontrava entre as lâminas de vidro até que houvesse um excesso de resina nas bordas do vidro. Em seguida, o palito era usado para tocar a resina repetidamente, até que esta parasse de formar fios, ou seja, perdesse a maleabilidade e enrijecesse. O tempo entre a estabilização do aquecimento da resina, neste caso, aproximadamente 15 segundos, até seu enrijecimento é chamado de tempo de gel.

Os equipamentos utilizados neste ensaio foram um cronômetro e o *Melting Point Apparatus* da marca *Fisher-Johns*, ilustrado na Figura 24.

Figura 24: Equipamento *Melting Point Apparatus* da marca *Fisher-Johns*.



Fonte: Produção do próprio autor

3.8 TGA

Análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar a variação de massa (ganho ou perda) em função dos tempos de armazenamento e exposição. Para isso, após submeter as mostras aos diversos condicionamentos elas foram aquecidas, individualmente, a altas temperaturas, em atmosfera controlada pelo uso de um gás inerte, que não oxidará a fibra do material em estudo. Esta técnica também pode fornecer informações sobre o perfil de decomposição térmica de um material, que pode ocorrer nas reações de cura do termorrígidos e durante o processo de degradação da matriz em alta temperatura (CANAVEROLO, 2004).

Os ensaios foram realizados em um equipamento da PerkinElmer, modelo TGA 4000. O equipamento compreende ainda o uso de uma balança analítica associada a um forno com atmosfera controlada.

As amostras foram retiradas aleatoriamente das camadas e as massas iniciais variaram entre 8mg e 13 mg. Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio (N_2) com fluxo de 20 mL/min e as temperaturas variaram de 25 °C a 950 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A atmosfera de nitrogênio foi utilizada com o objetivo de determinar o resíduo de carbono fixo do sistema de resina deste compósito. Todas as análises realizadas usaram a norma ASTM E1131 (2020), como referência.

3.9 DSC

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica bastante conhecida por sua capacidade de detectar envelhecimento em materiais poliméricos não curados, seja por diferenças da energia da reação exotérmica produzida durante o processo de cura da resina ou por variações da temperatura de transição vítrea (UMA; DANIEL; HWANGA, 2001).

O DSC utiliza as variações do fluxo de calor que passa pela substância em análise e por um material de referência, para identificar variação de entalpia durante o processo de aquecimento/resfriamento, calor específico, transição vítrea ou ainda para monitorar cura em termorrígidos, entre outros aspectos que podem ser observados ou analisados (BERNAL *et al.*, 2002).

A técnica de DSC utilizada para este estudo seguiu as normas ASTM E1356 (2014) e ASTM E2160 (2018). A primeira indica como analisar a temperatura de transição vítrea e a outra, como avaliar o envelhecimento do material, pela porcentagem reagida da amostra, por meio da integração da área sob a curva de fluxo de calor exotérmica, fornecida pelo próprio equipamento, como resultado do teste, que pode ser traduzida como a quantidade de energia necessária para completar as reações de cura.

O equipamento utilizado para estes ensaios foi o DSC 8000 da marca PerkinElmer, com acessório de resfriamento tipo Intracooler II.

A fim de realizar os ensaios, pedaços de *prepreg* com massa entre 10mg e 20mg foram utilizados e alojados em panelinhas de alumínio herméticas. Os parâmetros dos ensaios foram:

- I. Aquecimento: -40°C a 230°C com taxa de aquecimento de 10°C/minuto;
- II. Resfriamento: 230°C a -40°C com taxa de resfriamento de 40°C/minuto;
- III. Aquecimento: -40°C a 230°C com taxa de aquecimento de 10°C/minuto.

Todos os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio (N₂), com fluxo de 20 mL/min. O ensaio de TGA foi utilizado para definir a temperatura final a ser empregada nas análises de DSC, a fim de evitar a degradação térmica da amostra.

3.10 INSPEÇÕES DE QUALIDADE DOS CORPOS DE PROVA CURADOS

O material em estudo nesta pesquisa é um *prepreg*, para cura em estufa; e como reportado por Grunenfelder *et al.* (2013), um material com esta característica tende a ter porosidade,

quando expostos por períodos prolongados fora de suas condições ideais de armazenamento. Este efeito se dá em função da tendência de uma resina epóxi sofrer evolução da cura, depois de iniciada sua reação, ou seja, após a mistura da base com catalisador e/ou agente de cura. O avanço da cura tende a reduzir o *tack* do material e a consequência é que o material fique mais seco e mais difícil à adesão e compactação entre camadas, o que pode abrigar vazios e reduzir as propriedades mecânicas do material curado.

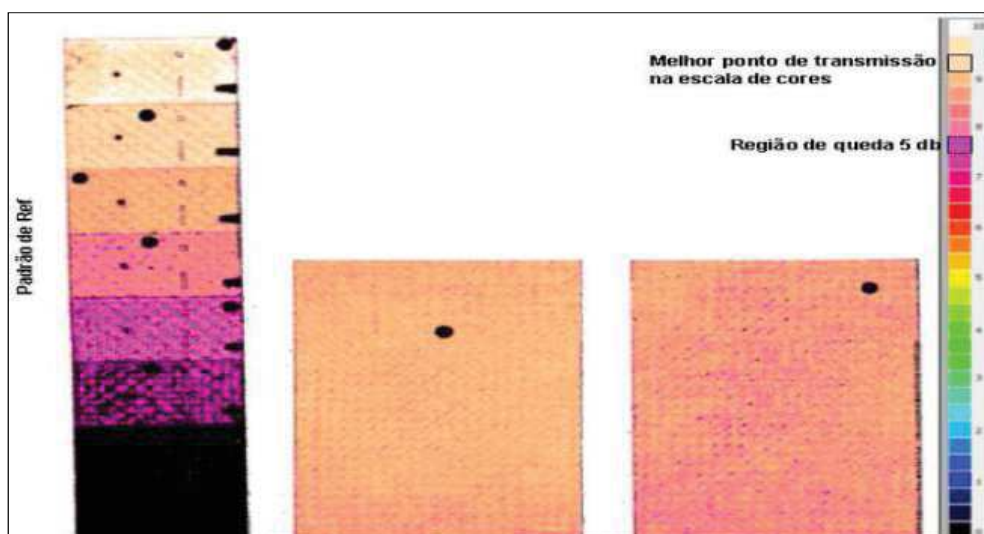
Dentre as várias maneiras de identificar se há vazios nas peças estão os ensaios não destrutivos e alguns que requerem corte e preparação delicada de cupons (CDPs) para esta análise. Assim, duas técnicas foram selecionadas: ultrassom por C-scan, por ser um ensaio não destrutivo, capaz de emitir uma imagem da análise realizada como resultado, o que possibilita a inspeção das placas da matriz de onde os corpos de prova foram cortados para realização dos ensaios mecânicos

O outro ensaio escolhido foi o de Arquimedes, que usa como referência a norma ASTM D2734 (2016), que mede, de forma teórica, a quantidade de vazios.

3.10.1 Inspeção Não Destrutiva por Ultrassom – Método C-Scan

As análises por ultrassom são métodos não destrutivos nos quais um feixe sônico de alta frequência é aplicado a um material a ser inspecionado com o objetivo de detectar descontinuidades internas, porém, em alguns casos, detectam-se também as descontinuidades superficiais. As aplicações de ensaios ultrassônicos também vão além da análise de descontinuidades. São muito utilizadas em medição de espessuras, determinação de certas propriedades físicas, como características da micro e macroestrutura, e para a estimativa da porcentagem de vazios. Entre os métodos disponíveis, o *C-Scan*, além de muito usado na identificação de descontinuidades volumétricas, fornece uma vista de topo da área inspecionada e seu tipo de visualização é baseado em uma combinação de sinais coletados em uma determinada área de varredura. Tais sinais são associados a uma paleta de cores, a qual pode representar, dependendo da amplitude de um conjunto de sinais, a profundidade do material ou qualquer delaminação, vazio, redução de espessura etc. A Figura 25 mostra um exemplo de imagem de *C-scan* (ORNELAS, 2017).

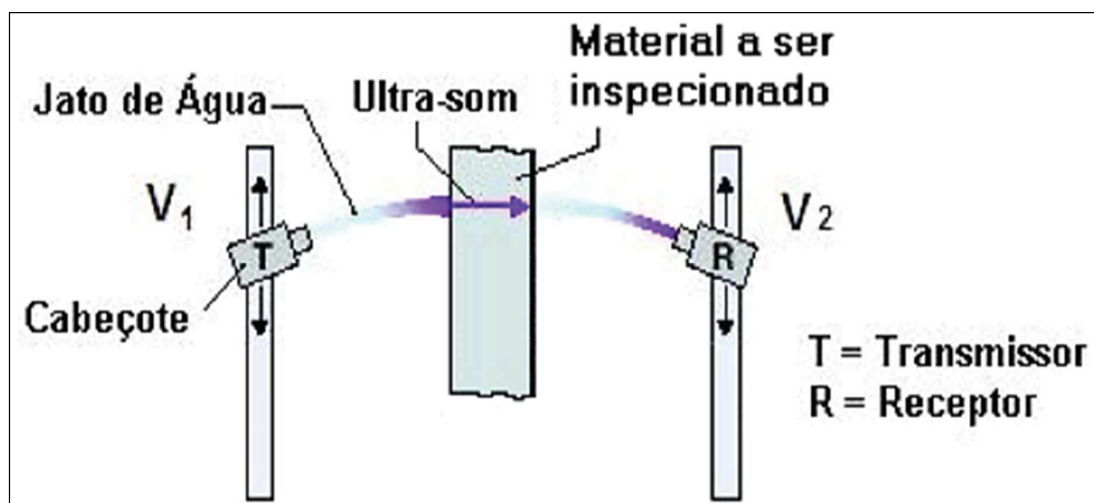
Figura 25: Exemplo de uma imagem de *C-Scan* de uma placa de laminado OOA.



Fonte: Produção do próprio autor.

A fim de averiguar se o envelhecimento causaria porosidade, todos os painéis passaram pelo processo de ultrassom, do tipo *C-scan*, por transmissão via jato d'água. O equipamento utilizado foi o Reflectoscope S80 com transdutores X19625 (transmissor) e X19627 (receptor), com diâmetro igual a $\frac{3}{4}$ de polegada. A frequência do teste foi calibrada a 5 MHz e o analisador de dados utilizado foi o ROBOTA. A Figura 26 demonstra o funcionamento do equipamento.

Figura 26: Esquema representativo do ultrassom do tipo *C-scan* com jato d'água.



Fonte: Prado (2009).

3.10.2 Método de Arquimedes

Define-se massa específica ou densidade de uma substância como a razão entre sua massa e seu volume (g/cm^3). Por se tratar de um cálculo teórico, adota-se a densidade da água pura a 22°C como $0,998 \text{ g/cm}^3$ para os cálculos das densidades como apresenta a Equação (3) (Brasil, 2017):

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (3)$$

onde ρ é a massa específica (g/cm^3); m é a massa (g) e V é o volume (mL ou cm^3).

Como os dados de densidade da fibra e da resina foram disponibilizados, bem como a porcentagem de cada um na constituição do compósito, pode-se obter a densidade teórica dos corpos de prova. Assim, ao usar o princípio de Arquimedes e uma balança de molas como equipamento básico, pode-se medir a densidade real e comparar com a teórica e a diferença é considerada a quantidade de vazios do material e o cálculo de vazios utiliza a norma ASTM D3171 (2015) como referência.

Neste estudo foi utilizada a balança analítica Mettler Toledo, com precisão de 0,0001g utilizada para todas as pesagens, a fim de monitorar o ganho de massa.

3.11 PROCESSOS DE CONDICIONAMENTO DOS CORPOS DE PROVA ANTES DOS ENSAIOS MECÂNICOS

As propriedades mecânicas de compósitos poliméricos geralmente sofrem alterações quando expostos a condições com elevadas umidade e temperatura (LARBI *et al.*, 2015). A fim de capturar este efeito, todos os corpos de prova foram acondicionados antes dos ensaios. O condicionamento ambiental, utilizado como referência, seguiu os procedimentos da norma ASTM D 618 (2008), que recomenda manter os corpos de prova na condição ambiente normal de laboratório, $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$ e $(50 \pm 5) \%$ de umidade relativa, denominada de "ambiente" (A), por no mínimo 48h. Para o condicionamento elevado úmido utilizou-se o procedimento "BHEE" da ASTM 5229 (2020), que determina manter os cupons a $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$ com teor de umidade relativa de $(85 \pm 5) \%$ em uma câmara de climatização, chamada de "úmida" ("W" - *wet*). Como rege a norma, cupons representativos da espessura do CDP, com massa aproximada de 5g (antes do condicionamento) foram fabricados e utilizados para monitorar a absorção de

umidade ao longo do tempo, até alcançar a estabilidade de absorção.

Para garantia do equilíbrio de absorção, isto é, que o corpo de prova atingiu o máximo de absorção na condição especificada, 3 pesagens consecutivas foram realizadas, uma a cada 7 dias, e a variação de massa entre estas, deve ser menor que 0,0002g, usando a Equação (4), que calcula a variação de massa de estabilização.

$$\left| \frac{M_i - M_{i-1}}{M_b} \right| < 0,00020 \quad (4)$$

onde:

$M(g)$ = massa do CDP

M_i = massa no tempo presente, g

M_{i-1} = massa no tempo da pesagem anterior, g

M_b = massa do CDP antes da exposição à umidade, g.

Como já mencionado anteriormente, a fim de realizar o procedimento de pesagem recomendado pela ASTM D5229 (2020) - BHEE, os corpos de prova devem ser pesados uma vez a cada 7 dias. Estes CDPs ao serem removidos da câmara úmida foram secados cuidadosamente com papel absorvente, que não solta resíduos, e o tempo destes cupons fora da câmara úmida, monitorado; para que o tempo de exposição ao ambiente, não ultrapassasse 30 minutos. A balança analítica Mettler Toledo, com precisão de 0,0001g foi utilizada para todas as pesagens, a fim de monitorar o ganho de massa. O efeito desta remoção sobre a determinação do ganho de massa foi desprezado. Este procedimento se repetiu até que o limite efetivo de saturação de umidade fosse alcançado (CÂNDIDO; ALMEIDA; REZENDE, 2000).

Este procedimento foi usado para os corpos de prova dos ensaios de DMA, cisalhamento no plano (*In-Plane*) e cisalhamento interlaminar (ILSS).

3.12 DMA

A análise dinâmico-mecânica (DMA) aplicada em amostras já curadas é uma técnica utilizada para caracterização de termorrígidos por meio da detecção dos processos de relaxação molecular. Ela fornece informações sobre: o módulo de armazenamento (E'), ou à rigidez do material; módulo de perda (E'') relacionado à energia dissipada durante uma transição ou relaxação molecular e amortecimento; ou atrito interno ($\tan \delta$) de um material sujeito a uma

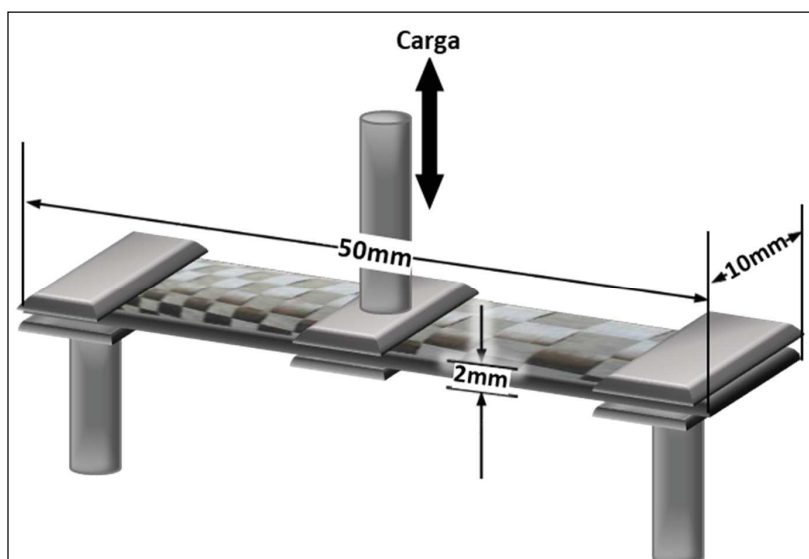
solicitação mecânica (HADAD, 2018). Esta técnica tem o objetivo de relacionar propriedades macroscópicas, como as propriedades termomecânicas, com relaxações moleculares, as quais podem ser ocasionadas por mudanças conformacionais e/ou deformações microscópicas desencadeadas pela movimentação molecular em função de variações de temperatura, frequência ou tempo (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016). Assim, em outras palavras, esses ensaios podem ser utilizados para conhecer comportamento mecânico dos materiais (em especial os poliméricos), sua estrutura, morfologia e comportamento viscoelástico, incluindo transições físico-químicas que envolvem pequenas quantidades de energia e que são normalmente imperceptíveis por meio de outras técnicas térmicas, como por exemplo, o DSC. Outra característica obtida por meio do DMA é a temperatura de transição vítrea (T_g) de forma direta e as transições secundárias relacionadas à relaxação/movimentação de grupos laterais da cadeia polimérica constituindo as transições chamadas T_g parcial, do tipo β e γ (GUILHERME *et al.*, 2017). A amplitude da abrangência desse ensaio foi o motivador de sua aplicação para o monitoramento do envelhecimento do *prepreg* 2511. O procedimento utilizado seguiu a norma ASTM D7028 (2018) como referência.

Os cupons utilizados neste ensaio foram acondicionados em dois tipos de condicionamentos diferentes antes de serem colocados nas máquinas de teste. O primeiro foi o ambiente, identificado como RTA, no qual os corpos de prova permaneceram por aproximadamente 48 horas no laboratório, à temperatura de aproximadamente 23°C e 50% de umidade relativa. A segunda condição, chamada de condicionamento elevado e úmido (ETW), ocorreu em câmara climática, onde a temperatura é 65 °C e umidade relativa em torno de 85%, até que os CDPs absorvessem umidade suficiente para que a massa de água absorvida estabilizasse, ou seja, não houvesse mais ganho de massa de água, conforme descrito na norma ASTM D 5229 (2020). Os parâmetros utilizados nos ensaios, uma vez que a amostra estava devidamente montada no equipamento, foram:

- IV. Aquecimento: 30°C a 230°C com taxa de aquecimento de 10°C/min;
- V. Frequência 1 Hz;
- VI. Amplitude 20 μ m;
- VII. Força Estática 2 N;
- VIII. Modo de Operação dual cantilever;
- IX. Atmosfera estática de ar;
- X. Verificação da calibração: PMMA – Poli(metil metacrilato).

O equipamento utilizado foi o DMA 8000 da marca PerkinElmer. A Figura 27 apresenta um exemplo esquemático do CDP curado, e suas dimensões, montado na garra *dual cantilever* do equipamento. As dimensões dos corpos de prova foram de (50 x 10 x 2) mm.

Figura 27: Imagem ilustrativa de um corpo de prova de DMA curado, suas dimensões em mm, montado em uma garra *dual cantilever*.



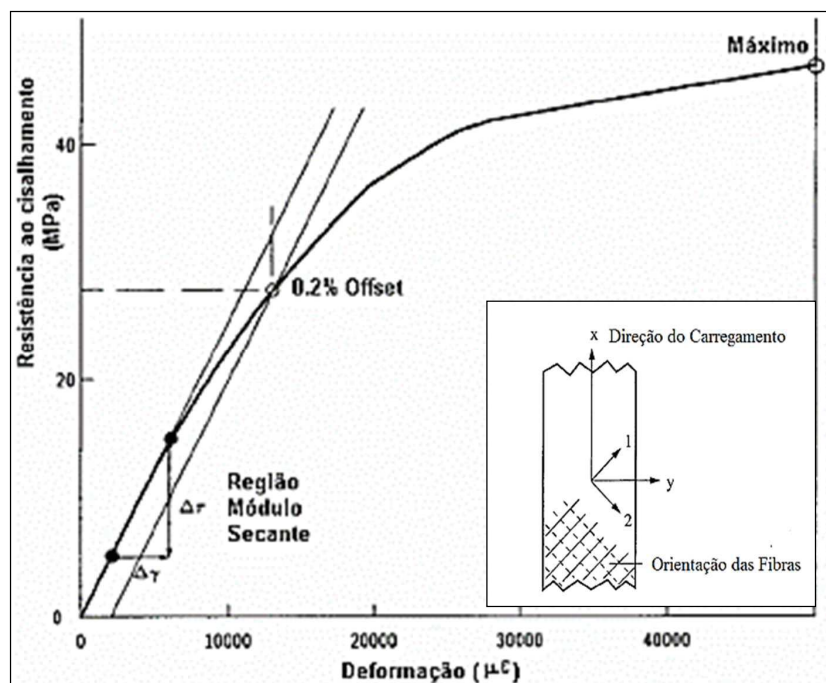
Fonte: Produção do próprio autor.

3.13 CISALHAMENTO NO PLANO (*IN-PLANE*)

O ensaio de cisalhamento no plano (IPS) é realizado sob esforços de tração e as orientações das camadas do laminado estão a $\pm 45^\circ$ em relação ao eixo de aplicação da carga, de forma que a matriz é o elemento responsável por resistir à movimentação das fibras e sua tendência a se alinhar com o eixo de aplicação da força, o que levou à seleção deste ensaio para caracterizar a matriz do 2511. A norma ASTM D 3518 (2018) foi usada para direcionar este ensaio, desde os corpos de prova, procedimentos de ensaios até os cálculos utilizados.

Neste ensaio, o estado de cisalhamento não é puro. A tensão de cisalhamento no plano (x, y) τ_{12} é obtida indiretamente pela força de tração aplicada ao corpo de prova e o módulo de elasticidade (G_{12}) é dado pela diferença da resistência ao cisalhamento no plano entre os dois pontos e a diferença da deformação ao cisalhamento no plano, também entre dois pontos (CALLISTER, 2016). A Figura 28 apresenta a orientação da fibra em relação aos pontos de aplicação da força e os pontos relevantes na análise de um gráfico de cisalhamento no plano ensaiado em uma máquina de tração.

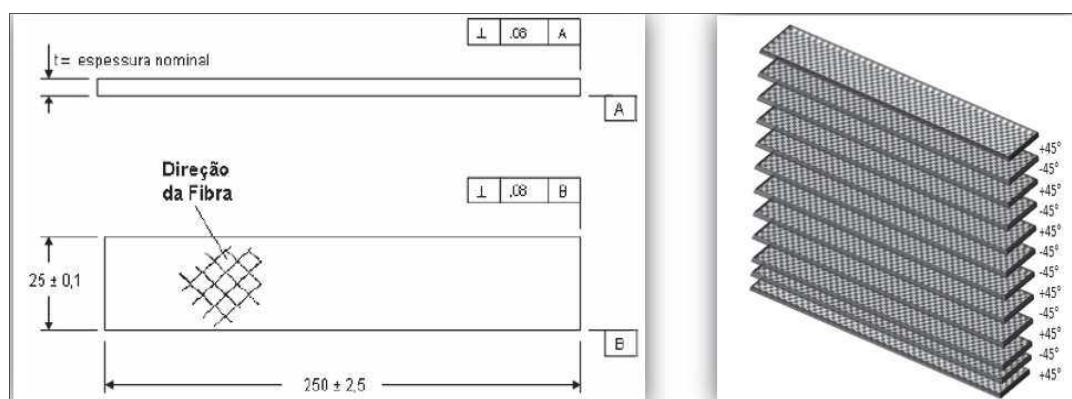
Figura 28: Exemplo de um gráfico de tensão em função da deformação do CDP em um ensaio de cisalhamento no plano.



Fonte: ASTM D3518 (2018).

As dimensões dos corpos de prova, a orientação das 12 camadas do laminado e sua espessura, aproximadamente 2,5 mm estão apresentadas na Figura 29. Os ensaios foram realizados na condição RTA e ETW e 6 amostras foram utilizadas para cada condicionamento.

Figura 29: Dimensões e sequência de laminação dos CDPs de cisalhamento no plano, conforme ASTM D 3518 (2018).



Fonte: Produção do próprio autor.

Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos marca MTS

– modelo 10T.743.D, com velocidade de ensaio a 1mm/min. Os ensaios não foram até a ruptura, como recomenda a norma, apenas até 6000 $\mu\epsilon$. A

Figura 30 mostra o CDP montado na máquina de ensaios. O cálculo da resistência ao cisalhamento no plano se dá pela Equação (5) e o cálculo do módulo, de acordo com a Equação (6), considerando que a aquisição do módulo deve ser entre 2000 $\mu\epsilon$ e 5000 $\mu\epsilon$.

$$\tau_{12} = \frac{P_m}{2 \times A} \quad (5)$$

onde:

τ_{12} – cisalhamento no plano máximo (MPa);

P_m – carga até 5000 $\mu\epsilon$ (N)

A – área da secção transversal do CDP (mm^2)

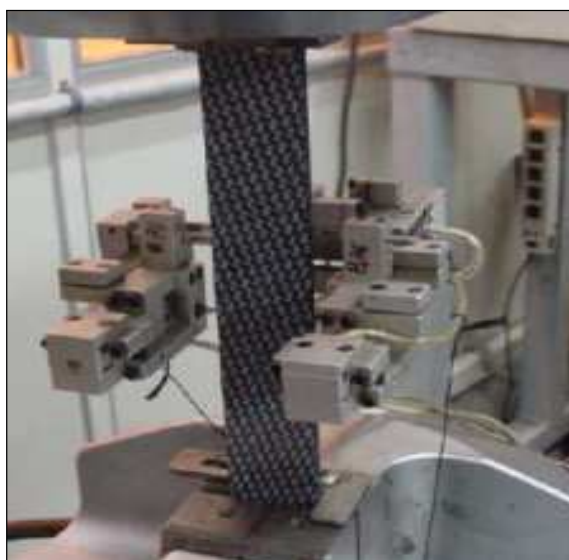
$$G_{12 \text{ Secante}} = \frac{\Delta \tau_{12}}{\Delta \gamma_{12}} \quad (6)$$

G_{12} – módulo de elasticidade (GPa);

$\Delta \tau_{12}$ – diferenças da resistência ao cisalhamento no plano entre dois pontos (MPa)

$\Delta \gamma_{12}$ - diferenças da deformação ao cisalhamento no plano entre dois pontos (MPa).

Figura 30: Exemplo de um CDP montado na máquina de ensaios para o ensaio de cisalhamento no plano.



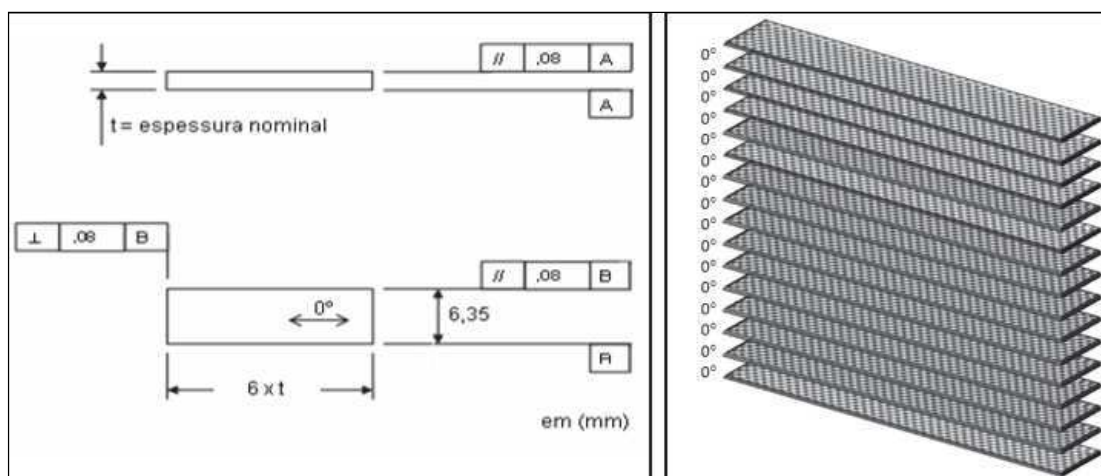
Fonte: Prado (2009)

3.14 CISALHAMENTO INTERLAMINAR (ILSS)

O ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar é bastante utilizado para a obtenção de dados qualitativos de laminados de compósitos poliméricos, devido à sua simplicidade e utilização de pouco material para confecção dos CDPs (ADAMS, 2017). A geometria desses cupons se assemelha a uma viga de dimensões reduzidas, que é apoiada em dois pontos na sua face inferior, para que um ponto de aplicação de força na face superior, gere o cisalhamento no seu plano médio. Este método não fornece dados como módulo e curva tensão/deformação de cisalhamento e todos os parâmetros usados foram baseados na norma ASTM D2344 (2016).

As dimensões do CDP são apresentadas na Figura 31. Todas camadas foram laminadas a 0° , 16 lâminas, o que configura um cupom de aproximadamente 3,4 mm de espessura. Note que a espessura do corpo de prova determinará suas dimensões: largura e comprimento, também mostrados nessa figura.

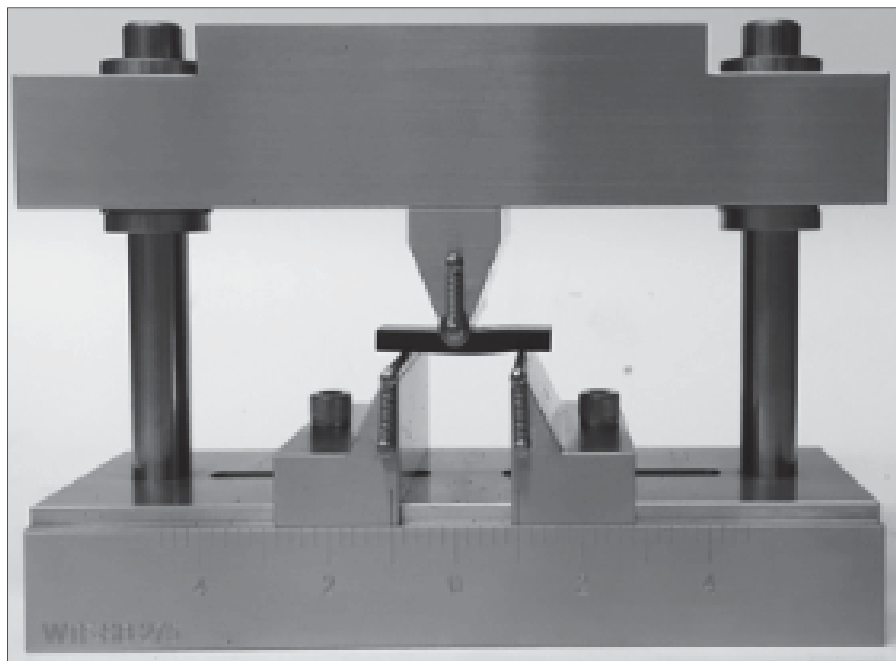
Figura 31: Dimensões do CDP de cisalhamento interlaminar conforme ASTM D 2344 (2016).



Fonte: Produção do próprio autor.

A montagem do CDP na máquina de ensaios pode ser vista na Figura 32. Foram ensaiados 6 CDPs para cada condição.

Figura 32: Exemplo de um CDP montado na máquina de ensaios para o teste de cisalhamento interlaminar.



Fonte: Adams (2017).

Os ensaios foram realizados em máquina universal de ensaios mecânicos marca MTS – modelo 10T.743.D, com velocidade de ensaio a 1mm/min. O posicionamento dos roletes, ou apoios, usa a relação 4:1, isto é, o espaço entre os roletes inferiores é de 4 vezes a espessura do cupom. Foram utilizados dois tipos de roletes, os inferiores com 3 mm de diâmetro e o superior com 6 mm.

Para calcular o valor da resistência ao cisalhamento, a Equação (7) foi empregada, como recomenda a norma ASTM D 2344 (2016):

$$\tau = \frac{3}{4} \times \frac{P_{falha}}{A} \quad (7)$$

onde:

τ – resistência ao cisalhamento interlaminar (MPa);

P_{falha} – carga de ruptura ou falha da amostra (N) e

A – área da seção transversal do CDP (mm²).

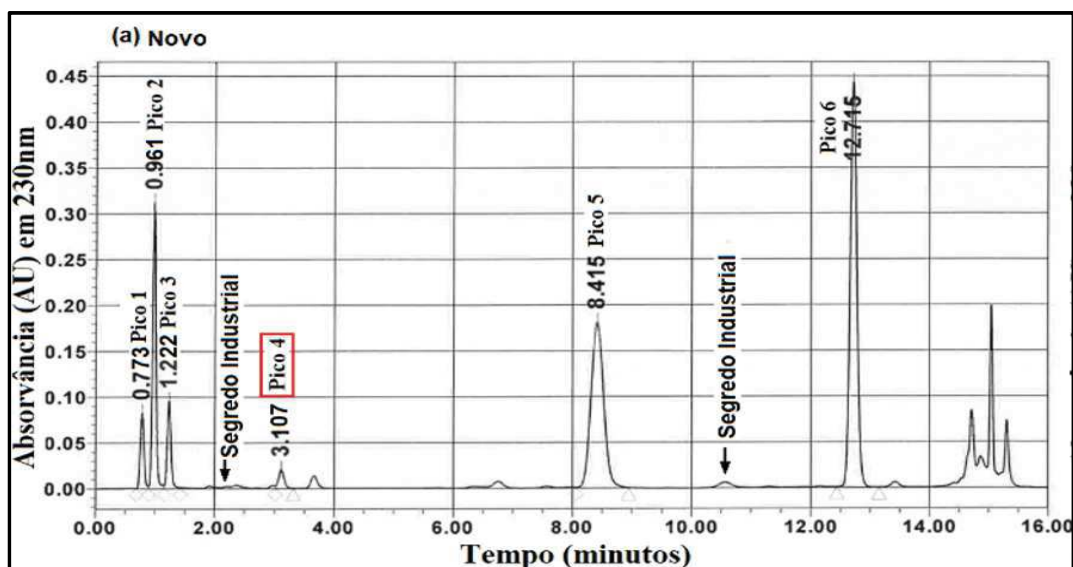
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTO DESEMPENHO – HPLC

O HPLC é conhecido como um ensaio preciso para caracterização de diversas substâncias, entre estas os polímeros e foi o primeiro ensaio a ser realizado, a fim de avaliar se período de exposições estabelecido, seria suficiente identificar alterações na estrutura molecular do material.

A Figura 33 apresenta o primeiro cromatograma do material analisado. Realizada a primeira corrida de ensaios, os picos principais (aqueles que ficaram destacados no cromatograma) foram identificados de 1 a 6. Estes ensaios foram realizados no laboratório da Toray.

Figura 33: Curvas de HPLC de uma amostra de resina extraída do *prepreg* 2511 nova (5 dias após a produção).



Fonte: Produção do próprio autor.

A fim de analisar os dados e entender o que realmente estava acontecendo com o *prepreg* 2511 durante as exposições, foram realizadas tanto as análises qualitativas quanto as quantitativas. Assim, algumas metodologias para ambas as técnicas foram avaliadas, entre elas, a variação de concentração dos componentes da resina em função do tempo, que segundo Valente *et al.* (2003), pode ser feita a partir da medição das áreas cromatográficas e das quantidades de analitos.

A análise quantitativa possibilitou traçar uma curva da variação da concentração dos componentes da resina, sendo os eixos “x” e “y”, a quantidade de analitos e área de cada pico, respectivamente, de forma a encontrar uma equação que possibilitasse uma previsão teórica da concentração de cada elemento ao longo do tempo, mesmo sem testar todos os pontos, utilizando a interpolação dos dados. Porém, não foi possível utilizar este método de análise, visto que a TCA, responsável por gerar os dados, não forneceu os dados brutos, nem a especificação de cada componente presente nas amostras, devido ao segredo industrial do produto 2511. Desta forma, as análises quantitativas foram prejudicadas e sua obtenção se deu de forma indireta.

Apesar desta limitação e de todos os resultados obtidos se apresentarem de forma gráfica, a análise qualitativa foi de grande valia, já que o objetivo principal é a detecção da degradação das amostras ao longo do tempo. A partir das curvas fornecidas, mesmo sem a identificação de cada componente que constitui os picos de 1 a 6, a avaliação das mudanças ao longo do tempo, foi realizada por meio da comparação dos cromatogramas, utilizando o inicial, que mostra o comportamento do material sem envelhecimento, com os outros.

Uma alternativa para essa análise foi buscar na literatura dados semelhantes de materiais análogos, a fim de identificar os componentes dos picos e consequentemente avaliar o comportamento de cada um deles. Desta forma, uma vasta pesquisa foi realizada e alguns trabalhos que usaram resinas similares foram correlacionados, a fim de possibilitar a análise qualitativa de forma indireta.

O artigo publicado por Guilherme *et al.* (2017) apresentou um estudo sobre interrupção de cura do *prepreg* 2511, com a técnica de FT-IR e isso possibilitou a identificação de alguns dos grupos moleculares principais desta resina e seu comportamento durante o avanço da cura com temperaturas elevadas. Os grupos moleculares identificados foram aqueles à base de epóxi di-funcionais a base de diglicil-éter e o agente de cura do tipo sulfona.

Colthup e Grasselli (1992) e González, Cabanelas e Baselga (2012) estudaram a espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Kim, Centea e Nutt (2014) realizaram análises de HPLC similares às desta tese e com resinas que possuíam os mesmos grupos moleculares principais que a 2511.

Jones, Ng e McClelland (2008) analisaram o envelhecimento da resina OOA 2510 (resina precursora da 2511 e do mesmo fabricante), utilizando também o FT-IR, o que favoreceu a identificação de alguns componentes da 2511 e revelou a presença de moléculas de resinas epóxis multifuncionais, como o seu constituinte majoritário, e confirmou a presença dos grupos sulfona como endurecedores e isso possibilitou a correlação entre os estudos dos diversos

autores e materiais. Assim como no caso deste trabalho, Jones *et al.* (2008) também não possuía a formulação da resina 2510 e por isso comparou seus resultados com os de Cole *et al.* (1989), que avaliou o material Narmco5280.

Cole *et al.* (1989) caracterizou o *prepreg* Narmco5280 com as técnicas de FT-IR e HPLC, assim, as analogias necessárias para relacionar o 2511 com os resultados de Jones *et al.* (2008) e que a partir deste ponto, será usado como uma das referências que auxiliaram nas análises e caracterização da resina do 2511 desta tese.

O HPLC realizado por Cole *et al.* (1989) identificou a presença dos picos do grupo sulfona dos agentes de cura (AG) e epóxis multifuncionais (EMF) nas análises do material Narmco5280. Ao comparar os cromatogramas do Narmco5280 e 2511, foram identificados picos semelhantes entre eles, possibilitando a identificação de alguns grupos moleculares nos cromatogramas do 2511.

Partindo deste pressuposto e avaliando os resultados apresentados a seguir, podem-se associar os principais picos encontrados no presente trabalho aos monômeros de epóxi multifuncionais e ao agente de cura do grupo sulfona. Além destes picos, observam-se ainda dois picos associados a produtos de reação, possivelmente polímeros em formação, sendo que um dos picos é mais representativo e o outro muito discreto, sendo denominados Produto Principal da Reação (PPR) e Produto Secundário da Reação (PSR), respectivamente. A Figura 33 apresenta o gráfico do material com 5 dias de exposição, em que os componentes representados pelos picos são descritos na Tabela 7. Nota-se que a presença do grupo difuncional não ficou evidente no cromatograma, talvez por não ficar destacado como um pico bem definido, a exemplo do intervalo entre 14 e 16 minutos da Figura 33, dificultando sua identificação. Os picos 1 e 5 identificados como agentes mascaradores, são alguns grupos funcionais que aparecem no cromatograma e seu comportamento não revela sua funcionalidade na fórmula, pois os picos que os representam não variam de forma significativa ao longo do tempo.

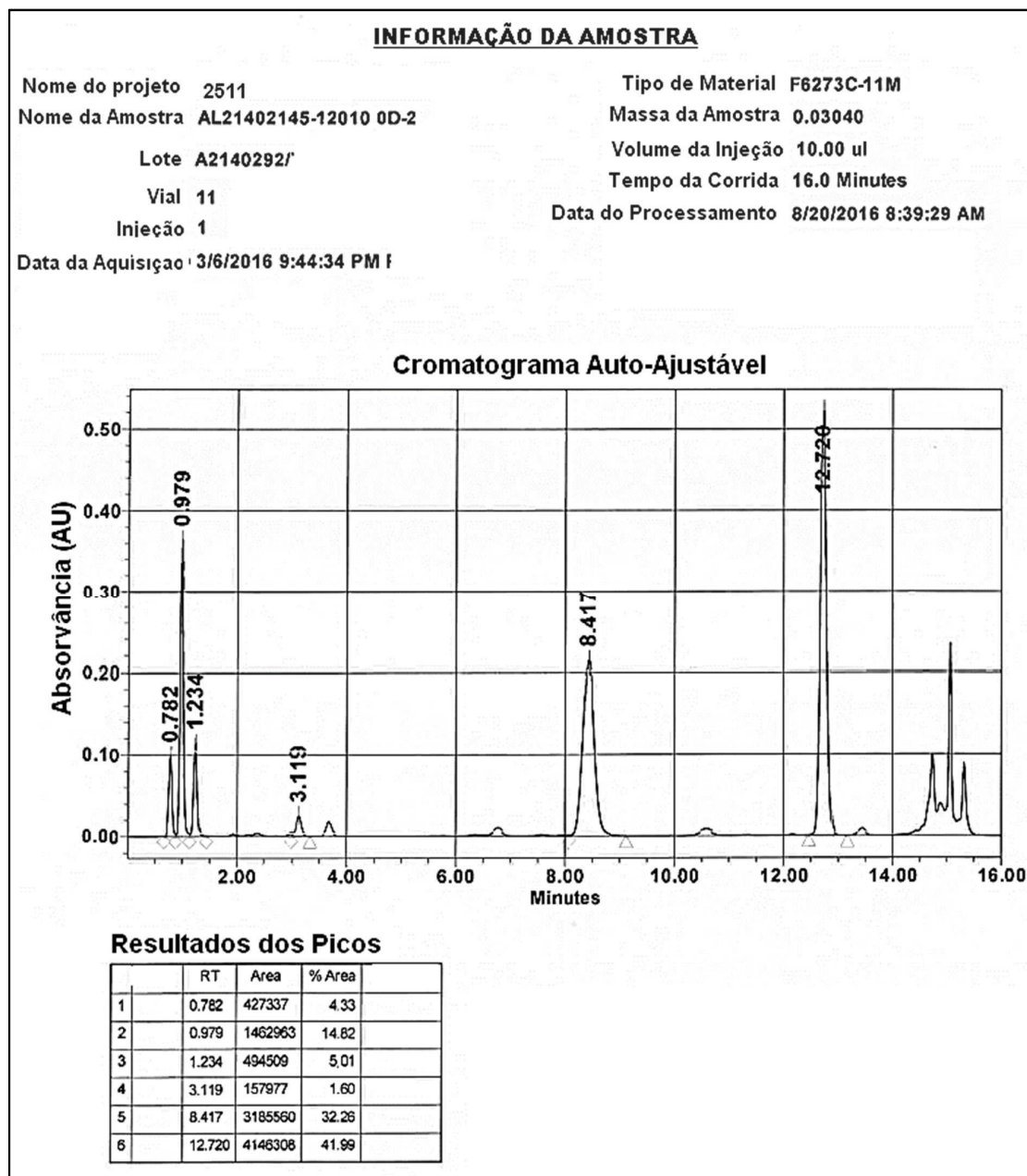
Tabela 7: Identificação dos principais picos do cromatograma do *prepreg* 2511.

Pico	Monômero, reagentes e polímeros
Pico 1	Agente mascarador
Pico 2	Produto Secundário da Reação (PSR)
Pico 3	Agente de cura do grupo sulfona
Pico 4	Produto Principal da Reação (PPR)
Pico 5	Agente mascarador
Pico 6	Grupo epóxi multifuncional

Fonte: Produção do próprio autor.

A fim de entender o comportamento do material, todos os dados levantados durante o seu envelhecimento foram tabelados, para posteriormente realizar análises qualitativas e quantitativas. Assim, é de fundamental importância apresentar os dados de saída de cada análise realizada por HPLC. A Figura 34 apresenta um exemplo da folha de dados emitida após cada ensaio.

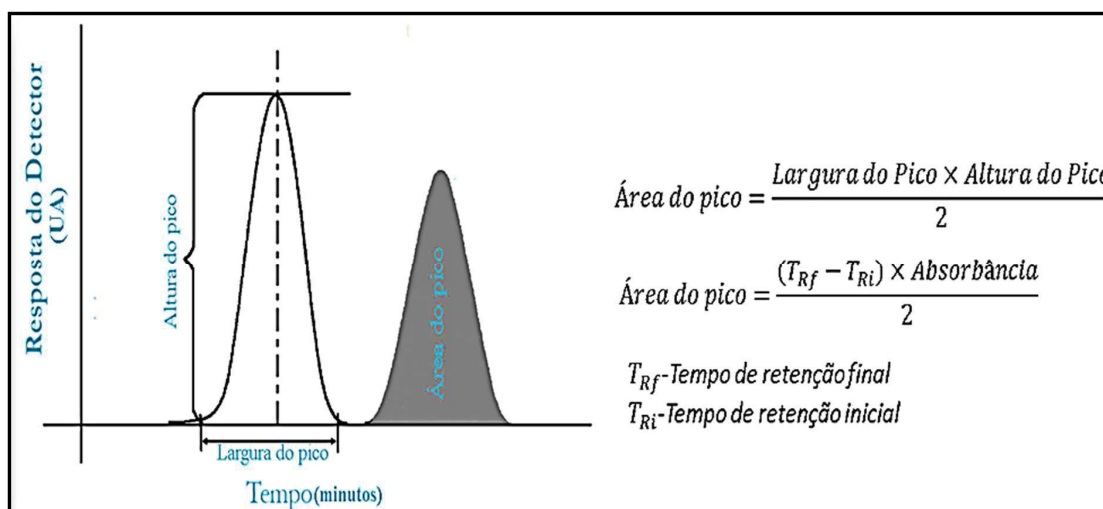
Figura 34: Modelo de uma folha de resultado do ensaio de HPLC de uma amostra de resina extraída do *prepreg* 2511.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados obtidos das áreas dos picos dos cromatogramas ao longo dos tempos de exposição durante o primeiro e segundo anos de ensaios foram registradas. A área dos picos foi calculada automaticamente pelo equipamento, de outra forma, seria necessário calcular esta área como mostra a Figura 35.

Figura 35: Cálculo da área do pico.



Fonte: Produção do próprio autor.

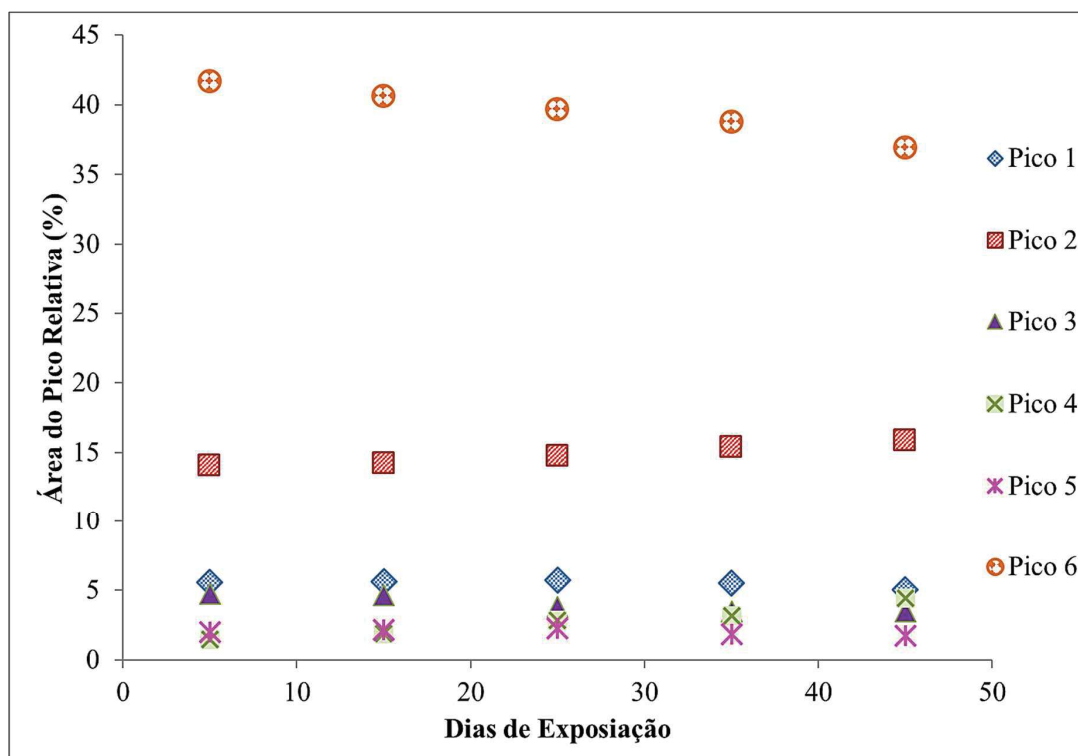
A fim de melhorar o entendimento desta figura, vale explicar que tempo de retenção é o tempo que a substância (monômero, agente de cura (AC) ou polímero) fica retido na fase estacionária. Outro item a ressaltar é quanto à unidade de leitura da altura do pico “UA”, que significa unidade de absorvância (ou absorvância, segundo alguns autores) e se refere à atenuação do detector de UV durante o ensaio, quando parte da luz ultravioleta é absorvida pela amostra ao passar através do emissor de radiação eletromagnética, ou seja, é o resultado da leitura de cada componente presente na resina (LC RESOURCES, 2018).

Ainda, a partir da análise das folhas de dados, outra informação relevante é a parametrização das áreas dos picos em função do somatório de todos os picos, uma metodologia conhecida para calcular a concentração dos elementos em função das áreas (PASCH; TRATHNIGG, 2013). Os resultados do cálculo desta parametrização são apresentados nas Tabela 8 e Tabela 9 e possibilitam a avaliação das variações de cada pico ao longo do tempo. A fórmula da normalização é dada pela Equação 8.

$$\%P_x = \frac{A_{P_x}}{A_T} \times 100 \quad (8)$$

Nesta equação, P_x é pico que se quer calcular a concentração, A_{P_x} é a área do pico a ser calculado e A_T , o somatório de todas as áreas. Este método se mostrou pouco efetivo para esta análise, pois, como explica Pasch (2013), é muito sensível a pequenas variações, o que dificultou a clareza da análise. A Figura 36 mostra um gráfico que demonstra a variação da área dos picos ao longo dos tempos de exposição.

Figura 36: Avaliação da variação dos picos em função da área total, monitoradas durante o envelhecimento ao longo do primeiro ano, onde o Pico 1 e 5 são os agentes mascaradores; Pico 2 é o PSR; Pico 3, agente de cura do grupo sulfona; Pico 4 é o PPR e o Pico 6, o grupo epóxi multifuncional.



Fonte: Produção do próprio autor.

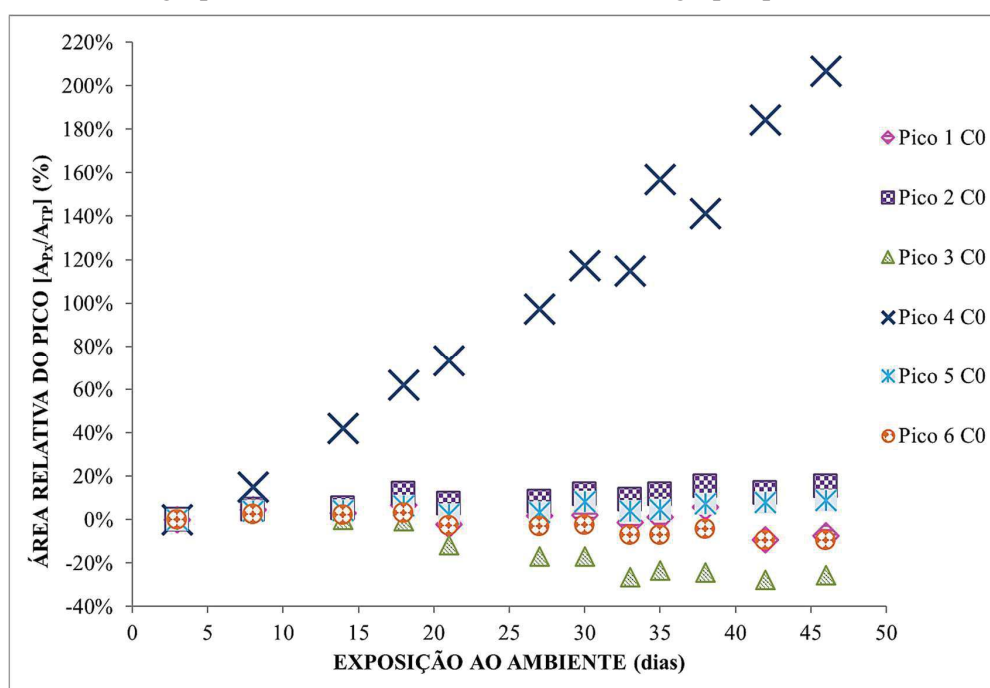
Observa-se que com o passar do tempo de exposição, a área do pico 6 (correspondente ao grupo epóxi multifuncional) e do pico 3 (correspondente ao agente de cura do grupo sulfona) diminuem, provavelmente, devido à reação de polimerização ou reticulação, uma vez que o primeiro é um monômero e o segundo um agente de cura (AC). Já a área do pico 2 (identificado como Produto Secundário da Reação - PSR) aumenta presumivelmente em função da formação de subprodutos da reação de reticulação indicando o avanço da reação de cura. A área do pico 4 (Produto Principal da Reação - PPR) também sofre um incremento como consequência da interação do grupo epóxi multifuncional e o AC.

Outra avaliação realizada neste estudo foi o cálculo da variação do pico ao longo do tempo, mas desta vez, analisando o incremento ou decaimento de cada pico ao longo do tempo, considerando o dia 3 (exposição inicial) como o ponto zero. O cálculo foi realizado com o auxílio da Equação 9.

$$\Delta P(\%) = \frac{P_{t_0}}{P_{t_0}} - \frac{P_{t_0+t_n}}{P_{t_0}} = 1 - \frac{P_{t_0+t_n}}{P_{t_0}} \quad (9)$$

Nesta equação, P_{t_0} é o pico no tempo inicial, ou seja, 3 dias e P_m é o pico no tempo “n”, sendo que “n” varia de 6 a 45 dias, mostrando as variações por período. O resultado pode ser visto no gráfico da Figura 37.

Figura 37: Curvas da variação das áreas dos picos em função do tempo de envelhecimento durante o primeiro ano, onde o Pico 1 e 5 são os agentes mascaradores; Pico 2 é o PSR; Pico 3, agente de cura do grupo sulfona; Pico 4 é o PPR e o Pico 6, o grupo epóxi multifuncional.



Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se na Figura 37 que o Pico 4 (definido como Produto Principal da Reação (PPR)) é claramente o produto principal da reação e que o Pico 3 (definido como agente de cura, DDS) é consumido durante este processo, indicando que este pico participa do processo de formação do Pico 4. Os outros picos sofrem variações muito discretas, dificultando a identificação dos constituintes que participam do produto de reação.

Como o intuito desta exploração é conhecer o comportamento de cada um dos picos, outras formas de análise foram pesquisadas e dois métodos são sugeridos pela literatura. Na primeira análise considera-se a parametrização pelo maior pico (COLE *et al.*, 1989), que é bem semelhante à normalização pela área total dos picos, mas, neste caso, os cálculos são em função

do maior pico da primeira condição de envelhecimento, ou seja, o material no início do primeiro ano (3 dias de exposição) e o maior pico destas amostras é o Pico 6. Especificamente para este trabalho de pesquisa, este método não se mostrou como a melhor forma de acompanhar o processo de envelhecimento.

A segunda análise sugerida pela literatura, a que foi escolhida para acompanhar o comportamento dos constituintes presentes nesta resina, é o método de cálculo pela variação da concentração de cada substância presente na resina (VALENTE; RIEDO; AUGUSTO, 2018). Esta análise requer conhecer a porcentagem de cada um dos constituintes e a massa das amostras. A porcentagem de cada substância representadas em forma de picos nos cromatogramas foi obtida pela Equação (8) e a massa das amostras encontra-se na folha de dados de cada leitura do HPLC, uma vez que todas as amostras foram pesadas antes dos ensaios. A concentração foi calculada conforme Equação 10:

$$C_x = \frac{M_T \times \% Resina}{V_{solvente}} \times \left(\frac{A_{Px}}{A_T} \right) \quad (10)$$

Sendo, C_x a concentração do constituinte que se quer calcular, M_T a massa total da amostra em gramas, $\% Resina$ a porcentagem em massa de resina da amostra (42%) (TORAY, 2017), $V_{solvente}$ a quantidade, em volume, de solvente utilizado para diluir a resina da amostra e remover a fibra (10µL), A_{Px} a área do pico, que representa a substância, da qual se quer a concentração e A_T , o somatório das áreas de todos os picos. Os valores resultantes das concentrações capturadas ao longo dos anos encontram-se apresentados nas Tabela 8 e Tabela 9.

Tabela 8: Concentração dos constituintes presentes no *prepreg* 2511 durante o primeiro ano de exposições.

Nº de dias de exposição	Pico 1 C ₀	Pico 2 C ₀	Pico 3 C ₀	Pico 4 C ₀	Pico 5 C ₀	Pico 6 C ₀
5	69,136	174,203	59,100	18,213	377,276	516,539
15	71,272	182,947	59,124	25,889	393,351	527,474
25	70,245	188,488	49,136	35,910	389,589	499,404
35	69,964	194,373	45,183	46,810	394,254	479,863
45	63,969	200,881	43,994	55,878	410,739	466,869

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 9: Concentração dos constituintes presentes no *prepreg* 2511 no final do segundo ano de exposições.

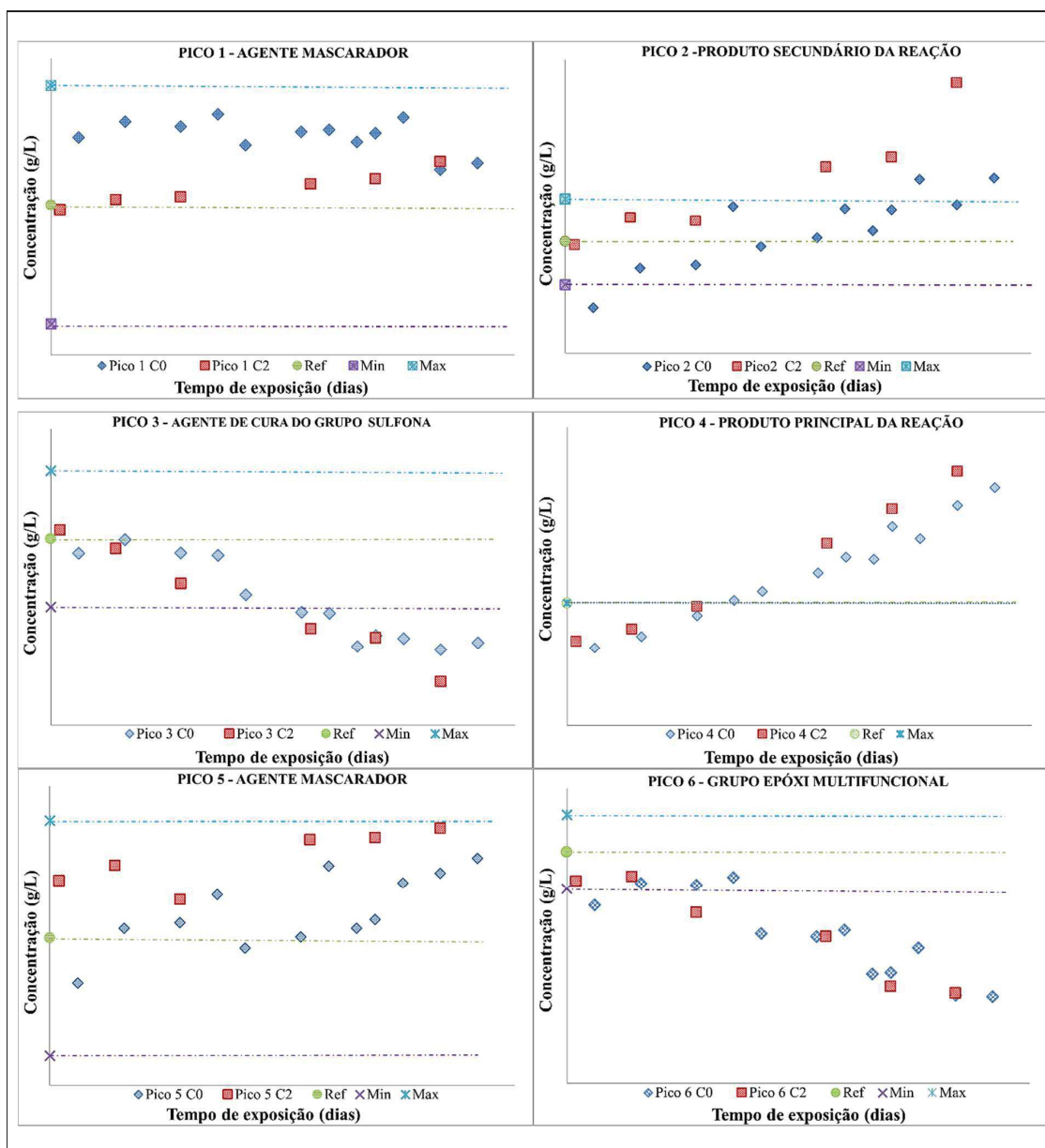
Nº de dias de exposição	Pico 1 C ₃	Pico2 C ₃	Pico 3 C ₃	Pico 4 C ₃	Pico 5 C ₃	Pico 6 C ₃
5	54,497	186,973	63,015	19,762	404,732	529,619
15	57,105	191,998	53,998	27,965	399,597	512,496
25	59,674	203,052	46,338	42,784	415,705	499,407
35	60,757	205,070	44,798	50,915	416,281	472,378
45	64,202	220,187	37,380	59,652	418,866	468,743

Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados da concentração dos constituintes, quando plotados individualmente, possibilitam estimar o comportamento de cada um deles durante o envelhecimento. Nota-se que algumas curvas não deixam claro, se seus elementos participam da reação ou se são apenas agentes mascaradores ou mesmo subprodutos de reação, visto que há uma variação em seus comportamentos, mas ainda dentro dos limites desejáveis, ou muito próximo destes limites, como é o caso dos resultados provenientes dos Picos 1, 2 e 5. Sendo assim, a partir deste ponto serão tratados apenas os picos mais relevantes, que se referem ao grupo epóxi multifuncional (Pico 6), AC do grupo sulfona (Pico 3) e PPR (Pico 4).

Os gráficos da Figura 38 facilitam a visualização do comportamento de cada componente do material ao longo do período de exposição e como o foco dessas curvas é mostrar o comportamento de cada elemento, elas são adimensionais propositalmente.

Figura 38: Variação da concentração dos principais constituintes ao longo do tempo.



Fonte: Produção do próprio autor.

Se observados os dados, e realizar os ajustes das curvas de tendência, pode-se afirmar que a concentração do agente de cura é reduz a uma taxa de 0,5% por dia no primeiro ano, aumentando para 0,6 % no segundo ano à temperatura ambiente. Já o epóxi multifuncional, que será consumido ao reagir com o agente de cura, tem um decaimento de 1,5% por dia no primeiro ano e 1,6%, no segundo ano. O resultado é o produto principal da reação (PPR), que aumenta 0,85% por dia no primeiro ano e 1% no segundo ano. A partir desta análise pode-se concluir que apesar do material permanecer no freezer em temperaturas abaixo de -18°C, o processo de

reação de cura do material continua avançando; aumentando, conseqüentemente, o grau de cura do *prepreg*. Sendo assim, a técnica de HPLC foi eficiente em demonstrar o envelhecimento do *prepreg* e possibilita estabelecer e monitorar os limites da vida útil do material.

4.2 FLUXO DE RESINA (*FLOW*)

Alguns autores, como Cole, Noel e Hechle, sugerem que o comportamento da resina pode mudar ao longo do tempo de exposição à temperatura ambiente e interferir nas características do *prepreg* e até mesmo iniciar um processo de degradação (CAUSSE *et al.*, 2013; COLE *et al.*, 1989). O que os autores chamam de processo de degradação é geralmente um processo de avanço da reação da resina, ou polimerização das moléculas.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de HPLC mostram que realmente há um avanço no processo de reação, pois ao comparar a variação do Pico 4, resultado da reação da resina epóxi com o agente de cura, há um aumento considerável desse pico, ultrapassando os limites estabelecidos qualidade estabelecidos pelo fornecedor. A fim de investigar os efeitos dessa polimerização na fluidez da resina, os procedimentos da norma ASTM D3531 (2014) foram realizados como descrito no tópico Materiais e Métodos, pois esse é um método recomendado para comparar lotes do mesmo material e verificar se há avanço da cura da resina. Outro aspecto investigado por este ensaio foi a interferência do número de camadas no resultado e por isto corpos de prova com 2 e 4 camadas foram fabricados.

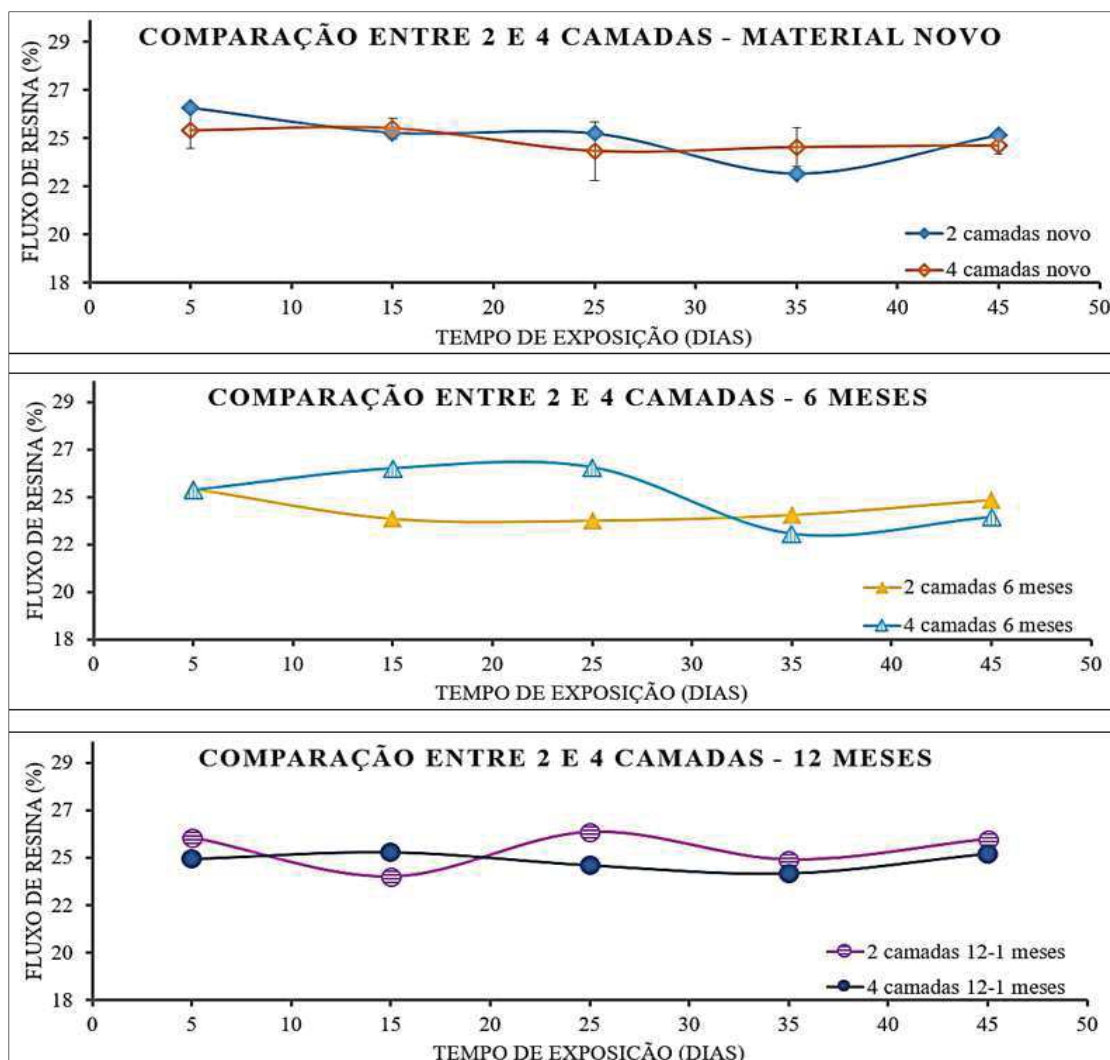
Logo nos primeiros meses de ensaio percebeu-se que o número de camadas não interferiu no resultado e, após o 12º mês, foram testados apenas os CDPs com 4 camadas. A Tabela 10 e a Figura 39 mostram os resultados obtidos com 2 e 4 camadas, para os ensaios com o material novo até 12 meses e 45 dias de exposição. Observa-se que, para os resultados que seguem, o termo “novo” foi utilizado para identificar o conjunto de lâminas ensaiadas imediatamente após o corte e não ficaram refrigeradas, diferentemente das outras, em que os pacotes contendo as camadas de material 2511 foram identificadas e seladas para que permanecessem no refrigerador durante os tempos definidos na matriz de ensaios apresentada no capítulo anterior, na Figura 16.

Tabela 10: Dados de porcentagem do fluxo de resina para a amostra de *prepreg* 2511 com 2 e 4 camadas até 12 meses.

Nº de dias exposto ao ambiente	[nº de camadas (unidades)]	Tempo no refrigerador (meses)		
		novo	6	12
5	2	25,97	25,00	25,54
5	4	24,96	24,91	24,54
15	2	24,84	23,58	23,72
15	4	25,05	25,92	24,86
25	2	24,8	23,5	25,78
25	4	24,01	25,97	24,26
35	2	22,99	23,76	24,5
35	4	24,19	22,9	23,88
45	2	24,73	24,47	25,46
45	4	24,27	23,67	24,79

Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 39: Gráficos de comparação do comportamento do material no ensaio de *flow* com 2 e 4 camadas para os tempos: novo, 6 meses e 12 meses.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os cálculos para aferir a porcentagem de fluxo de resina, como mostra a equação 2, do item 3.5, contabiliza a massa do *prepreg*, que é constituída de fibra e resina. Lembrando que neste material a fibra está em forma de tecido.

Inicialmente, pode-se associar que a repetibilidade da porcentagem de *flow* ocorre porque o incremento de camadas contribui proporcionalmente tanto para o aumento da quantidade de fibra, quanto da quantidade de resina e, como explica KAZANO *et al.*, (2018), a arquitetura do tecido pode interferir no comportamento do fluxo da resina.

A norma ASTM D3531 (2014) afirma que os resultados desse ensaio dependem da geometria e tamanho dos CDPs, corroborando a linha de estudos de KAZANO *et al.*, (2018) e

com os resultados aqui obtidos. Supondo que o reforço em forma de tecido ajude a reter a resina, a quantidade de camadas não interferirá no aumento ou na redução da saída da resina do *prepreg*, quando esta atinge o estado de baixa viscosidade, pois, de outra forma, durante a fabricação de peças em que há maior número de camadas de *prepreg* empilhados, seria favorecida a formação de vazios e de pontos secos no interior das peças de compósitos a base *prepregs*.

Apesar do que indica a norma ASTM D3531 (2014), esta metodologia é recomendada para detectar o grau de avanço de cura da resina, uma vez que esta propriedade pode mudar com o tempo. Ao seguir os procedimentos descritos, os resultados obtidos não deixam claro se o material sofreu alterações significativas durante os tempos de exposição, considerando que ele ficou armazenado até um ano a mais que o recomendado pelo fabricante e que, durante cada período de exposição ao ambiente, o tempo desta exposição foi de 45 dias, quase o dobro do limite de validade indicado na especificação deste *prepreg* (exposição máxima ao ambiente é de 28 dias) (TORAY, 2017). A

Tabela 11 apresenta as médias dos resultados obtidos durante o desenvolvimento desta pesquisa. Note que para a condição 27 meses e 35 dias os ensaios não foram realizados.

Tabela 11: Resultados dos ensaios de *flow* (%)

Armazenamento no refrigerador (meses)	Exposições ao ambiente (dias)				
	5	15	25	35	45
novo	24,96	25,05	24,01	24,20	24,27
6	24,91	25,92	25,97	22,90	23,67
12	24,78	24,38	24,58	23,94	23,90
18	24,98	24,47	24,86	24,80	24,25
24	23,78	23,96	24,42	25,29	23,74
27	24,76	23,36	22,47	-	22,18
30	23,03	24,55	23,27	23,48	22,45
33	24,62	24,76	25,07	24,54	23,64
36	24,54	24,53	23,78	23,48	24,35

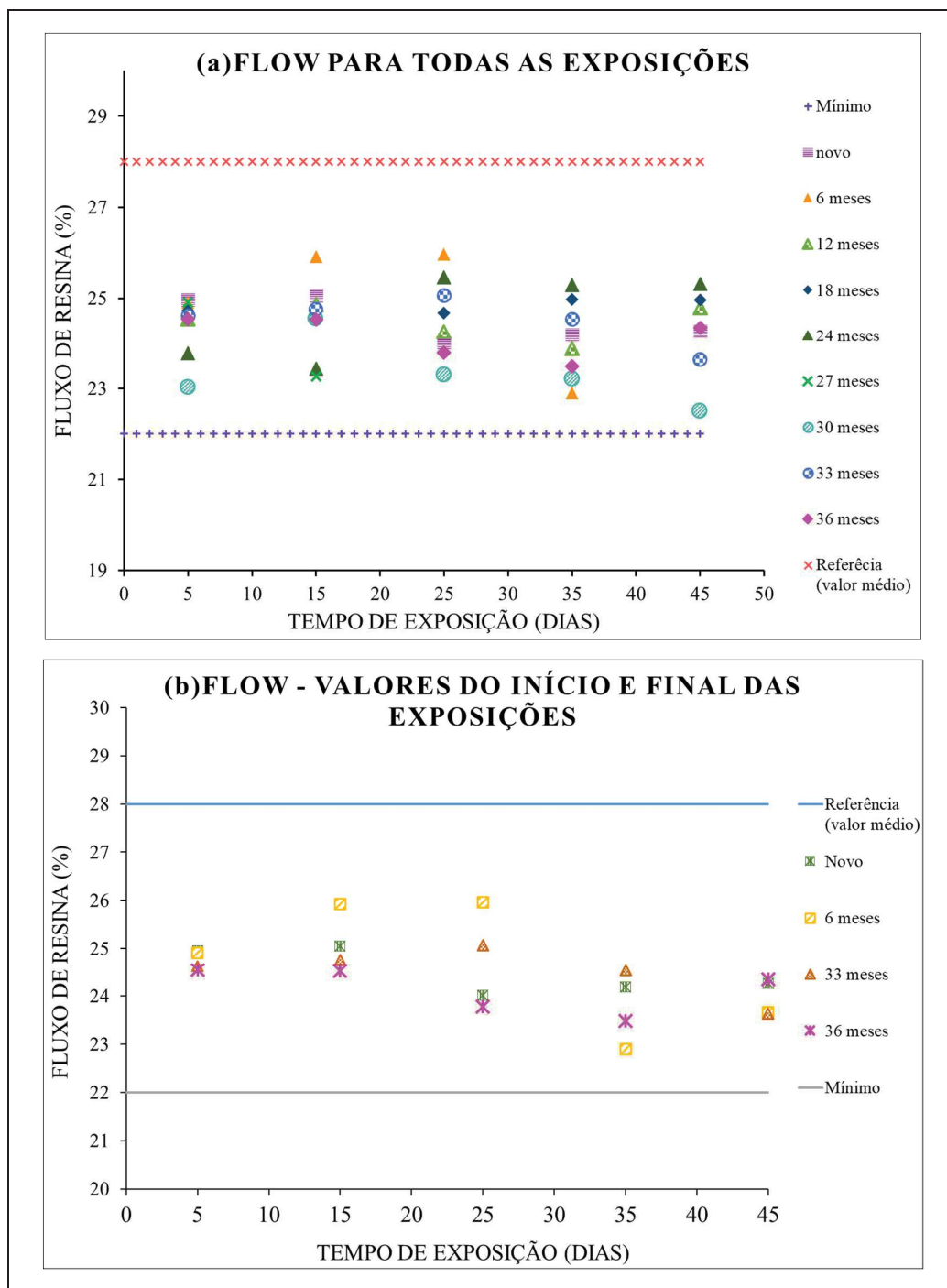
Fonte: Produção do próprio autor.

Os gráficos da Figura 40 ilustram como as variações foram pequenas para estes ensaios, apesar dos diferentes tempos de exposição ao qual o material foi exposto. No gráfico (a) estão os dados apresentados na

Tabela 11 e mostra como os resultados obtidos durante os diversos tempos de exposição se comportaram, quando comparados com os limites definidos pela TCA em sua norma, que é $28\% \pm 6\%$ (TORAY, 2017). Note que a maioria dos resultados, apesar de estarem abaixo da média definida (28%), representada pela linha “Referência” no gráfico, ainda se encontram, em sua maioria, dentro dos limites (barras perpendiculares à linha de referência) que definem a boa qualidade do material (22% a 34%), conforme estabelecido pelo fabricante. Na imagem (b) foram representados os dados do material em 3 estágios distintos dos ensaios, inicial, intermediária (no limite final da validade estabelecida pelo fornecedor, 24 meses) e no final dos ensaios (36 meses); para ilustrar as nuances de mudança, no comportamento do material, ao longo das exposições, mantendo ainda a linha de referência e limites de aceitação definidos para este ensaio. O gráfico (b) mostra que há a tendência de aumento do fluxo de resina até o limite da vida útil do material definida pela Toray (2017), 24 meses de armazenamento e 25 dias de exposição ao ambiente. Logo após este período, volta a cair.

Quando as condições “novo” e 36 meses são comparadas, percebe-se que elas são quase coincidentes, o que vai contra as constatações de COLE *et al.* (1989); JONES, NG e MCCLELLAND (2008) e KIM, CENTEA e NUTT (2014), que observaram reduções na porcentagem de *flow* com o envelhecimento do *prepreg*, a ponto de afetar o *tack* e aumentar a porosidade nos laminados depois da cura. Vale ressaltar, que o aumento da viscosidade observado por esses pesquisadores pode ser em consequência dos tempos de exposição muito extensos, cerca de 60 dias ou em função de condicionamentos em temperaturas superiores às do ambiente. Contudo, esses procedimentos não representam a realidade dos materiais, enquanto no ambiente produtivo da indústria, como é o tema deste trabalho. Analisando o conjunto dos resultados, observa-se que os dados se misturam, dificultando a identificação de uma tendência de aumento ou redução do fluxo, visto que há dados do início e final das exposições que são coincidentes.

Figura 40: Gráficos com os resultados de *flow*: (a) todos os dados ao longo do tempo e (b) valores de *flow* das duas primeiras e das duas últimas exposições.



Fonte: Produção do próprio autor.

Assim, ao analisar os dados desse ensaio de forma global, não é possível identificar um comportamento regular ou tendências de mudanças ao longo dos tempos de exposição. Uma

alternativa utilizada para avaliar os resultados foi por meio das práticas estatísticas, com o programa *CMH17-Stat17 Rev. G (2012)*, vide Figura 41. Para isso, os valores obtidos nas várias condições avaliadas foram organizados em lotes de ensaios e identificados conforme os tempos de armazenamento e exposição. Ao fim da análise, os dados foram classificados como sendo de uma mesma população, em uma distribuição estatística Normal ou Gaussiana. Estes dois termos, no programa *Stat17*, indica que não há variabilidade significativa entre os resultados e em outras palavras, há 90% de chance dos resultados apresentados se repetirem, se outros ensaios de *flow* desse mesmo lote forem realizados com os mesmos procedimentos, com 95% de confiabilidade (CMH-17 Vol 1- Composite Materials Handbook, 2012). Em resumo, não há evidências de diferença significativa entre os valores encontrados.

Tal constatação confirma os estudos de Cole e colaboradores, que afirmam que o ensaio de *flow* não é capaz de demonstrar os efeitos de envelhecimento em um *prepreg* (COLE, *et al.*, 1999). O resultado da análise estatística realizada é apresentado na Figura 41.

Uma vez realizadas as análises dos corpos de prova desta tese, estes foram comparados aos dados gerados pela empresa Toray, no início deste desenvolvimento. A comparação mostrou que os dados gerados na TCA também demonstraram pouca variação nos resultados do fluxo da resina, apesar do envelhecimento.

Figura 41: Resultado da análise estatística realizada com o programa STAT17.

MIL-HDBK-17 STATISTICAL ANALYSIS FOR B-BASIS AND A-BASIS VALUES																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
		CLEAR HEADER INFO. -- >> CALCULATE																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		MATERIAL: OOA 2511 PROPERTY: FLOW TEST ENVIRONMENT: Ambiente PROGRAM: CHARGE NO.: DATA SOURCE: RUN DATE: 02/09/2020 NOTE / COMMENT:																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		INPUT DATA CLEAR INPUT DATA <table border="1"> <thead> <tr> <th>BATCH ID</th> <th>DATA SET NO.</th> <th>COUPON ID</th> <th>DATA VALUES</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1 mês</td><td>1 mês</td><td>5 dias</td><td>25,0</td></tr> <tr><td>1 mês</td><td>1 mês</td><td>15 dias</td><td>25,1</td></tr> <tr><td>1 mês</td><td>1 mês</td><td>25 dias</td><td>24,0</td></tr> <tr><td>1 mês</td><td>1 mês</td><td>35 dias</td><td>24,2</td></tr> <tr><td>1 mês</td><td>1 mês</td><td>45 dias</td><td>24,3</td></tr> <tr><td>6 meses</td><td>6 meses</td><td>5 dias</td><td>24,9</td></tr> <tr><td>6 meses</td><td>6 meses</td><td>15 dias</td><td>25,9</td></tr> <tr><td>6 meses</td><td>6 meses</td><td>25 dias</td><td>26,0</td></tr> <tr><td>6 meses</td><td>6 meses</td><td>35 dias</td><td>22,9</td></tr> <tr><td>6 meses</td><td>6 meses</td><td>45 dias</td><td>23,7</td></tr> <tr><td>12 meses</td><td>12 meses</td><td>5 dias</td><td>25,0</td></tr> <tr><td>12 meses</td><td>12 meses</td><td>15 dias</td><td>23,9</td></tr> <tr><td>12 meses</td><td>12 meses</td><td>25 dias</td><td>24,9</td></tr> <tr><td>12 meses</td><td>12 meses</td><td>35 dias</td><td>24,0</td></tr> <tr><td>12 meses</td><td>12 meses</td><td>45 dias</td><td>22,9</td></tr> <tr><td>18 meses</td><td>18 meses</td><td>5 dias</td><td>25,2</td></tr> <tr><td>18 meses</td><td>18 meses</td><td>15 dias</td><td>24,5</td></tr> <tr><td>18 meses</td><td>18 meses</td><td>25 dias</td><td>25,0</td></tr> <tr><td>18 meses</td><td>18 meses</td><td>35 dias</td><td>24,6</td></tr> <tr><td>18 meses</td><td>18 meses</td><td>45 dias</td><td>23,5</td></tr> <tr><td>21 meses</td><td>21 meses</td><td>5 dias</td><td>23,9</td></tr> <tr><td>21 meses</td><td>21 meses</td><td>15 dias</td><td>24,2</td></tr> <tr><td>21 meses</td><td>21 meses</td><td>25 dias</td><td>23,6</td></tr> <tr><td>21 meses</td><td>21 meses</td><td>35 dias</td><td>23,0</td></tr> <tr><td>21 meses</td><td>21 meses</td><td>45 dias</td><td>23,5</td></tr> <tr><td>24 meses</td><td>24 meses</td><td>5 dias</td><td>23,8</td></tr> <tr><td>24 meses</td><td>24 meses</td><td>15 dias</td><td>23,4</td></tr> <tr><td>24 meses</td><td>24 meses</td><td>25 dias</td><td>25,5</td></tr> <tr><td>24 meses</td><td>24 meses</td><td>35 dias</td><td>25,3</td></tr> <tr><td>24 meses</td><td>24 meses</td><td>45 dias</td><td>25,3</td></tr> <tr><td>27 meses</td><td>27 meses</td><td>5 dias</td><td>24,6</td></tr> <tr><td>27 meses</td><td>27 meses</td><td>15 dias</td><td>23,5</td></tr> <tr><td>27 meses</td><td>27 meses</td><td>25 dias</td><td>23,3</td></tr> <tr><td>27 meses</td><td>27 meses</td><td>45 dias</td><td>22,2</td></tr> <tr><td>30 meses</td><td>30 meses</td><td>5 dias</td><td>23,0</td></tr> <tr><td>30 meses</td><td>30 meses</td><td>15 dias</td><td>24,5</td></tr> <tr><td>30 meses</td><td>30 meses</td><td>25 dias</td><td>23,3</td></tr> <tr><td>30 meses</td><td>30 meses</td><td>35 dias</td><td>23,2</td></tr> <tr><td>30 meses</td><td>30 meses</td><td>45 dias</td><td>22,5</td></tr> <tr><td>33 meses</td><td>33 meses</td><td>5 dias</td><td>24,6</td></tr> <tr><td>33 meses</td><td>33 meses</td><td>15 dias</td><td>24,8</td></tr> <tr><td>33 meses</td><td>33 meses</td><td>25 dias</td><td>25,1</td></tr> <tr><td>33 meses</td><td>33 meses</td><td>35 dias</td><td>24,5</td></tr> <tr><td>33 meses</td><td>33 meses</td><td>45 dias</td><td>23,6</td></tr> <tr><td>36 meses</td><td>36 meses</td><td>5 dias</td><td>24,5</td></tr> <tr><td>37 meses</td><td>37 meses</td><td>15 dias</td><td>24,5</td></tr> <tr><td>38 meses</td><td>38 meses</td><td>25 dias</td><td>23,8</td></tr> <tr><td>39 meses</td><td>39 meses</td><td>35 dias</td><td>23,5</td></tr> <tr><td>40 meses</td><td>40 meses</td><td>45 dias</td><td>24,4</td></tr> </tbody> </table> <tr> <td colspan="2"> OUTLIERS BEFORE POOLING AFTER POOLING </td> <td colspan="2"> OUTPUT RESULTS <table border="1"> <tbody> <tr><td>Number of Specimens:</td><td>49</td></tr> <tr><td>Number of Batches:</td><td>14</td></tr> <tr><td>Number of Data Sets:</td><td>14</td></tr> <tr><td>Minimum Data Value:</td><td>22,2</td></tr> <tr><td>Maximum Data Value:</td><td>26,0</td></tr> <tr><td colspan="2">Results of k-sample Anderson-Darling Test</td></tr> <tr><td>AD_{calculated}</td><td>1,17</td></tr> <tr><td>AD_{critical}</td><td>1,32</td></tr> <tr><td>Same Population?</td><td>YES</td></tr> <tr><td colspan="2">Normal Distribution Statistics</td></tr> <tr><td>Observed Significance Level (OSL)</td><td>0,538</td></tr> <tr><td>Mean</td><td>24,2</td></tr> <tr><td>Standard Deviation</td><td>0,874</td></tr> <tr><td>Coefficient of Variation (%)</td><td>3,62</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,7</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>21,7</td></tr> <tr><td colspan="2">Lognormal Distribution Statistics</td></tr> <tr><td>Observed Significance Level (OSL)</td><td>0,518</td></tr> <tr><td>Log Mean</td><td>3,18</td></tr> <tr><td>Log Standard Deviation</td><td>0,0363</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,8</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>21,8</td></tr> <tr><td colspan="2">Weibull Distribution Statistics</td></tr> <tr><td>Observed Significance Level (OSL)</td><td>0,263</td></tr> <tr><td>Scale Parameter</td><td>24,6</td></tr> <tr><td>Shape Parameter</td><td>30,3</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,3</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>20,3</td></tr> <tr><td colspan="2">Nonparametric Statistics</td></tr> <tr><td>B-Basis Method</td><td>Rank</td></tr> <tr><td>A-Basis Method</td><td>Hans-Koop</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,5</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>20,1</td></tr> <tr><td colspan="2">Results of Equality of Variances Test</td></tr> <tr><td>F_{calculated}</td><td>0,895</td></tr> <tr><td>F_{critical}</td><td>2,01</td></tr> <tr><td>Variances Equal?</td><td>YES</td></tr> <tr><td colspan="2">Analysis of Variance (ANOVA) Statistics</td></tr> <tr><td>Sample Between-batch Variance (MSB)</td><td>0,989</td></tr> <tr><td>Sample Within-batch Variance (MSE)</td><td>0,681</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,7</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>21,6</td></tr> </tbody> </table> </td> </tr>		BATCH ID	DATA SET NO.	COUPON ID	DATA VALUES	1 mês	1 mês	5 dias	25,0	1 mês	1 mês	15 dias	25,1	1 mês	1 mês	25 dias	24,0	1 mês	1 mês	35 dias	24,2	1 mês	1 mês	45 dias	24,3	6 meses	6 meses	5 dias	24,9	6 meses	6 meses	15 dias	25,9	6 meses	6 meses	25 dias	26,0	6 meses	6 meses	35 dias	22,9	6 meses	6 meses	45 dias	23,7	12 meses	12 meses	5 dias	25,0	12 meses	12 meses	15 dias	23,9	12 meses	12 meses	25 dias	24,9	12 meses	12 meses	35 dias	24,0	12 meses	12 meses	45 dias	22,9	18 meses	18 meses	5 dias	25,2	18 meses	18 meses	15 dias	24,5	18 meses	18 meses	25 dias	25,0	18 meses	18 meses	35 dias	24,6	18 meses	18 meses	45 dias	23,5	21 meses	21 meses	5 dias	23,9	21 meses	21 meses	15 dias	24,2	21 meses	21 meses	25 dias	23,6	21 meses	21 meses	35 dias	23,0	21 meses	21 meses	45 dias	23,5	24 meses	24 meses	5 dias	23,8	24 meses	24 meses	15 dias	23,4	24 meses	24 meses	25 dias	25,5	24 meses	24 meses	35 dias	25,3	24 meses	24 meses	45 dias	25,3	27 meses	27 meses	5 dias	24,6	27 meses	27 meses	15 dias	23,5	27 meses	27 meses	25 dias	23,3	27 meses	27 meses	45 dias	22,2	30 meses	30 meses	5 dias	23,0	30 meses	30 meses	15 dias	24,5	30 meses	30 meses	25 dias	23,3	30 meses	30 meses	35 dias	23,2	30 meses	30 meses	45 dias	22,5	33 meses	33 meses	5 dias	24,6	33 meses	33 meses	15 dias	24,8	33 meses	33 meses	25 dias	25,1	33 meses	33 meses	35 dias	24,5	33 meses	33 meses	45 dias	23,6	36 meses	36 meses	5 dias	24,5	37 meses	37 meses	15 dias	24,5	38 meses	38 meses	25 dias	23,8	39 meses	39 meses	35 dias	23,5	40 meses	40 meses	45 dias	24,4	OUTLIERS BEFORE POOLING AFTER POOLING		OUTPUT RESULTS <table border="1"> <tbody> <tr><td>Number of Specimens:</td><td>49</td></tr> <tr><td>Number of Batches:</td><td>14</td></tr> <tr><td>Number of Data Sets:</td><td>14</td></tr> <tr><td>Minimum Data Value:</td><td>22,2</td></tr> <tr><td>Maximum Data Value:</td><td>26,0</td></tr> <tr><td colspan="2">Results of k-sample Anderson-Darling Test</td></tr> <tr><td>AD_{calculated}</td><td>1,17</td></tr> <tr><td>AD_{critical}</td><td>1,32</td></tr> <tr><td>Same Population?</td><td>YES</td></tr> <tr><td colspan="2">Normal Distribution Statistics</td></tr> <tr><td>Observed Significance Level (OSL)</td><td>0,538</td></tr> <tr><td>Mean</td><td>24,2</td></tr> <tr><td>Standard Deviation</td><td>0,874</td></tr> <tr><td>Coefficient of Variation (%)</td><td>3,62</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,7</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>21,7</td></tr> <tr><td colspan="2">Lognormal Distribution Statistics</td></tr> <tr><td>Observed Significance Level (OSL)</td><td>0,518</td></tr> <tr><td>Log Mean</td><td>3,18</td></tr> <tr><td>Log Standard Deviation</td><td>0,0363</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,8</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>21,8</td></tr> <tr><td colspan="2">Weibull Distribution Statistics</td></tr> <tr><td>Observed Significance Level (OSL)</td><td>0,263</td></tr> <tr><td>Scale Parameter</td><td>24,6</td></tr> <tr><td>Shape Parameter</td><td>30,3</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,3</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>20,3</td></tr> <tr><td colspan="2">Nonparametric Statistics</td></tr> <tr><td>B-Basis Method</td><td>Rank</td></tr> <tr><td>A-Basis Method</td><td>Hans-Koop</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,5</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>20,1</td></tr> <tr><td colspan="2">Results of Equality of Variances Test</td></tr> <tr><td>F_{calculated}</td><td>0,895</td></tr> <tr><td>F_{critical}</td><td>2,01</td></tr> <tr><td>Variances Equal?</td><td>YES</td></tr> <tr><td colspan="2">Analysis of Variance (ANOVA) Statistics</td></tr> <tr><td>Sample Between-batch Variance (MSB)</td><td>0,989</td></tr> <tr><td>Sample Within-batch Variance (MSE)</td><td>0,681</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,7</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>21,6</td></tr> </tbody> </table>		Number of Specimens:	49	Number of Batches:	14	Number of Data Sets:	14	Minimum Data Value:	22,2	Maximum Data Value:	26,0	Results of k-sample Anderson-Darling Test		AD _{calculated}	1,17	AD _{critical}	1,32	Same Population?	YES	Normal Distribution Statistics		Observed Significance Level (OSL)	0,538	Mean	24,2	Standard Deviation	0,874	Coefficient of Variation (%)	3,62	B-Basis Value	22,7	A-Basis Value	21,7	Lognormal Distribution Statistics		Observed Significance Level (OSL)	0,518	Log Mean	3,18	Log Standard Deviation	0,0363	B-Basis Value	22,8	A-Basis Value	21,8	Weibull Distribution Statistics		Observed Significance Level (OSL)	0,263	Scale Parameter	24,6	Shape Parameter	30,3	B-Basis Value	22,3	A-Basis Value	20,3	Nonparametric Statistics		B-Basis Method	Rank	A-Basis Method	Hans-Koop	B-Basis Value	22,5	A-Basis Value	20,1	Results of Equality of Variances Test		F _{calculated}	0,895	F _{critical}	2,01	Variances Equal?	YES	Analysis of Variance (ANOVA) Statistics		Sample Between-batch Variance (MSB)	0,989	Sample Within-batch Variance (MSE)	0,681	B-Basis Value	22,7	A-Basis Value	21,6
		BATCH ID	DATA SET NO.	COUPON ID	DATA VALUES																																																																																																																																																																																																																																																																																														
		1 mês	1 mês	5 dias	25,0																																																																																																																																																																																																																																																																																														
		1 mês	1 mês	15 dias	25,1																																																																																																																																																																																																																																																																																														
1 mês	1 mês	25 dias	24,0																																																																																																																																																																																																																																																																																																
1 mês	1 mês	35 dias	24,2																																																																																																																																																																																																																																																																																																
1 mês	1 mês	45 dias	24,3																																																																																																																																																																																																																																																																																																
6 meses	6 meses	5 dias	24,9																																																																																																																																																																																																																																																																																																
6 meses	6 meses	15 dias	25,9																																																																																																																																																																																																																																																																																																
6 meses	6 meses	25 dias	26,0																																																																																																																																																																																																																																																																																																
6 meses	6 meses	35 dias	22,9																																																																																																																																																																																																																																																																																																
6 meses	6 meses	45 dias	23,7																																																																																																																																																																																																																																																																																																
12 meses	12 meses	5 dias	25,0																																																																																																																																																																																																																																																																																																
12 meses	12 meses	15 dias	23,9																																																																																																																																																																																																																																																																																																
12 meses	12 meses	25 dias	24,9																																																																																																																																																																																																																																																																																																
12 meses	12 meses	35 dias	24,0																																																																																																																																																																																																																																																																																																
12 meses	12 meses	45 dias	22,9																																																																																																																																																																																																																																																																																																
18 meses	18 meses	5 dias	25,2																																																																																																																																																																																																																																																																																																
18 meses	18 meses	15 dias	24,5																																																																																																																																																																																																																																																																																																
18 meses	18 meses	25 dias	25,0																																																																																																																																																																																																																																																																																																
18 meses	18 meses	35 dias	24,6																																																																																																																																																																																																																																																																																																
18 meses	18 meses	45 dias	23,5																																																																																																																																																																																																																																																																																																
21 meses	21 meses	5 dias	23,9																																																																																																																																																																																																																																																																																																
21 meses	21 meses	15 dias	24,2																																																																																																																																																																																																																																																																																																
21 meses	21 meses	25 dias	23,6																																																																																																																																																																																																																																																																																																
21 meses	21 meses	35 dias	23,0																																																																																																																																																																																																																																																																																																
21 meses	21 meses	45 dias	23,5																																																																																																																																																																																																																																																																																																
24 meses	24 meses	5 dias	23,8																																																																																																																																																																																																																																																																																																
24 meses	24 meses	15 dias	23,4																																																																																																																																																																																																																																																																																																
24 meses	24 meses	25 dias	25,5																																																																																																																																																																																																																																																																																																
24 meses	24 meses	35 dias	25,3																																																																																																																																																																																																																																																																																																
24 meses	24 meses	45 dias	25,3																																																																																																																																																																																																																																																																																																
27 meses	27 meses	5 dias	24,6																																																																																																																																																																																																																																																																																																
27 meses	27 meses	15 dias	23,5																																																																																																																																																																																																																																																																																																
27 meses	27 meses	25 dias	23,3																																																																																																																																																																																																																																																																																																
27 meses	27 meses	45 dias	22,2																																																																																																																																																																																																																																																																																																
30 meses	30 meses	5 dias	23,0																																																																																																																																																																																																																																																																																																
30 meses	30 meses	15 dias	24,5																																																																																																																																																																																																																																																																																																
30 meses	30 meses	25 dias	23,3																																																																																																																																																																																																																																																																																																
30 meses	30 meses	35 dias	23,2																																																																																																																																																																																																																																																																																																
30 meses	30 meses	45 dias	22,5																																																																																																																																																																																																																																																																																																
33 meses	33 meses	5 dias	24,6																																																																																																																																																																																																																																																																																																
33 meses	33 meses	15 dias	24,8																																																																																																																																																																																																																																																																																																
33 meses	33 meses	25 dias	25,1																																																																																																																																																																																																																																																																																																
33 meses	33 meses	35 dias	24,5																																																																																																																																																																																																																																																																																																
33 meses	33 meses	45 dias	23,6																																																																																																																																																																																																																																																																																																
36 meses	36 meses	5 dias	24,5																																																																																																																																																																																																																																																																																																
37 meses	37 meses	15 dias	24,5																																																																																																																																																																																																																																																																																																
38 meses	38 meses	25 dias	23,8																																																																																																																																																																																																																																																																																																
39 meses	39 meses	35 dias	23,5																																																																																																																																																																																																																																																																																																
40 meses	40 meses	45 dias	24,4																																																																																																																																																																																																																																																																																																
OUTLIERS BEFORE POOLING AFTER POOLING		OUTPUT RESULTS <table border="1"> <tbody> <tr><td>Number of Specimens:</td><td>49</td></tr> <tr><td>Number of Batches:</td><td>14</td></tr> <tr><td>Number of Data Sets:</td><td>14</td></tr> <tr><td>Minimum Data Value:</td><td>22,2</td></tr> <tr><td>Maximum Data Value:</td><td>26,0</td></tr> <tr><td colspan="2">Results of k-sample Anderson-Darling Test</td></tr> <tr><td>AD_{calculated}</td><td>1,17</td></tr> <tr><td>AD_{critical}</td><td>1,32</td></tr> <tr><td>Same Population?</td><td>YES</td></tr> <tr><td colspan="2">Normal Distribution Statistics</td></tr> <tr><td>Observed Significance Level (OSL)</td><td>0,538</td></tr> <tr><td>Mean</td><td>24,2</td></tr> <tr><td>Standard Deviation</td><td>0,874</td></tr> <tr><td>Coefficient of Variation (%)</td><td>3,62</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,7</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>21,7</td></tr> <tr><td colspan="2">Lognormal Distribution Statistics</td></tr> <tr><td>Observed Significance Level (OSL)</td><td>0,518</td></tr> <tr><td>Log Mean</td><td>3,18</td></tr> <tr><td>Log Standard Deviation</td><td>0,0363</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,8</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>21,8</td></tr> <tr><td colspan="2">Weibull Distribution Statistics</td></tr> <tr><td>Observed Significance Level (OSL)</td><td>0,263</td></tr> <tr><td>Scale Parameter</td><td>24,6</td></tr> <tr><td>Shape Parameter</td><td>30,3</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,3</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>20,3</td></tr> <tr><td colspan="2">Nonparametric Statistics</td></tr> <tr><td>B-Basis Method</td><td>Rank</td></tr> <tr><td>A-Basis Method</td><td>Hans-Koop</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,5</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>20,1</td></tr> <tr><td colspan="2">Results of Equality of Variances Test</td></tr> <tr><td>F_{calculated}</td><td>0,895</td></tr> <tr><td>F_{critical}</td><td>2,01</td></tr> <tr><td>Variances Equal?</td><td>YES</td></tr> <tr><td colspan="2">Analysis of Variance (ANOVA) Statistics</td></tr> <tr><td>Sample Between-batch Variance (MSB)</td><td>0,989</td></tr> <tr><td>Sample Within-batch Variance (MSE)</td><td>0,681</td></tr> <tr><td>B-Basis Value</td><td>22,7</td></tr> <tr><td>A-Basis Value</td><td>21,6</td></tr> </tbody> </table>		Number of Specimens:	49	Number of Batches:	14	Number of Data Sets:	14	Minimum Data Value:	22,2	Maximum Data Value:	26,0	Results of k-sample Anderson-Darling Test		AD _{calculated}	1,17	AD _{critical}	1,32	Same Population?	YES	Normal Distribution Statistics		Observed Significance Level (OSL)	0,538	Mean	24,2	Standard Deviation	0,874	Coefficient of Variation (%)	3,62	B-Basis Value	22,7	A-Basis Value	21,7	Lognormal Distribution Statistics		Observed Significance Level (OSL)	0,518	Log Mean	3,18	Log Standard Deviation	0,0363	B-Basis Value	22,8	A-Basis Value	21,8	Weibull Distribution Statistics		Observed Significance Level (OSL)	0,263	Scale Parameter	24,6	Shape Parameter	30,3	B-Basis Value	22,3	A-Basis Value	20,3	Nonparametric Statistics		B-Basis Method	Rank	A-Basis Method	Hans-Koop	B-Basis Value	22,5	A-Basis Value	20,1	Results of Equality of Variances Test		F _{calculated}	0,895	F _{critical}	2,01	Variances Equal?	YES	Analysis of Variance (ANOVA) Statistics		Sample Between-batch Variance (MSB)	0,989	Sample Within-batch Variance (MSE)	0,681	B-Basis Value	22,7	A-Basis Value	21,6																																																																																																																																																																																																												
Number of Specimens:	49																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Number of Batches:	14																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Number of Data Sets:	14																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Minimum Data Value:	22,2																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Maximum Data Value:	26,0																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Results of k-sample Anderson-Darling Test																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
AD _{calculated}	1,17																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
AD _{critical}	1,32																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Same Population?	YES																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Normal Distribution Statistics																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Observed Significance Level (OSL)	0,538																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Mean	24,2																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Standard Deviation	0,874																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Coefficient of Variation (%)	3,62																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
B-Basis Value	22,7																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
A-Basis Value	21,7																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Lognormal Distribution Statistics																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Observed Significance Level (OSL)	0,518																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Log Mean	3,18																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Log Standard Deviation	0,0363																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
B-Basis Value	22,8																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
A-Basis Value	21,8																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Weibull Distribution Statistics																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Observed Significance Level (OSL)	0,263																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Scale Parameter	24,6																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Shape Parameter	30,3																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
B-Basis Value	22,3																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
A-Basis Value	20,3																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Nonparametric Statistics																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
B-Basis Method	Rank																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
A-Basis Method	Hans-Koop																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
B-Basis Value	22,5																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
A-Basis Value	20,1																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Results of Equality of Variances Test																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
F _{calculated}	0,895																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
F _{critical}	2,01																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Variances Equal?	YES																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Analysis of Variance (ANOVA) Statistics																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
Sample Between-batch Variance (MSB)	0,989																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Sample Within-batch Variance (MSE)	0,681																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
B-Basis Value	22,7																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
A-Basis Value	21,6																																																																																																																																																																																																																																																																																																		

Fonte: Produção do próprio autor e Composite Materials Handbook-17 Statistics Working Group (2002).

A Tabela 12 apresenta os dados de *flow* considerando a variação médias das exposições sendo estes mais uma evidencia, de que este ensaio apresenta uma variação muito pequena em seus resultados, demonstrando sua pouca sensibilidade para detectar a evolução da cura em *prepregs*, já que o valor da porcentagem média de fluxo de resina no início das exposições foi de 24,98%, praticamente igual ao encontrado no final das exposições, que foi de 24,35%. A fim de verificar se esse comportamento se repetiria com outro lote e testado em outro laboratório, alguns dados de ensaios realizados na Toray, foram analisados e são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12: Comportamento do fluxo da resina durante os tempos de exposição medidos pela empresa Toray no final do segundo ano.

Tempo (Dias)	Fluxo de Resina (%)	
	Média	Desvio Padrão
5	20,10	1,05
10	19,83	2,02
15	21,88	0,33
20	21,45	0,52
25	18,38	0,77
45	19,77	0,40

Fonte: Produção do próprio autor.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 12, observa-se que a variação de resultados entre lotes, uma vez que o lote testado pela Toray é diferente daquele testado na Embraer, apresentam uma diferença de aproximadamente 20% entre suas médias e um desvio padrão muito mais elevado do que aqueles observados em cada lote de material (lote testado na Toray e lote ensaiado pela Embraer), porém, quando as médias dentro do lote Toray são comparadas entre elas, novamente não há distinção significativa entre o material com 5 dias e com 45 dias.

Desta forma, pode-se concluir que o ensaio de *flow* demonstra pouca variação dos valores de porcentagem do fluxo da resina, apesar do envelhecimento, não sendo capaz de identificar o avanço da reação de cura de forma simples e confiável, principalmente quando há variação de lote.

4.3 CONTEÚDO DE VOLÁTEIS

Conhecer o conteúdo de voláteis dos *prepregs* é de grande importância para áreas que utilizam laminação manual como técnica de fabricação, pois as alterações do teor de voláteis podem denunciar avanços na cura da resina e também interfere diretamente no manuseio dos pré-impregnados e, conseqüentemente, na qualidade final de uma determinada peça favorecendo a formação de porosidade ou vazios por falta de *tack*; principalmente para os materiais que possuem alto teor de voláteis na sua composição (PARK; SEO, 2011). Segundo Cole e colaboradores (1989), esta é uma das propriedades físicas mais afetadas pelo envelhecimento e sua redução afeta diretamente o *tack* dos materiais pré-impregnados.

O *prepreg* 2511, por ser um material que cura fora da autoclave, possui baixo teor de voláteis, menos de 2%, pois o elevado teor de voláteis poderia ser uma fonte de porosidade no produto final (RUEDA, 2013; TORAY GROUP, 2017).

O ensaio de teor de voláteis foi considerado nesta tese, para verificar se as exposições poderiam alterar a porcentagem de voláteis, principalmente em função da absorção de umidade do ambiente, uma vez que o termo voláteis representa, não apenas os solventes da resina, mas também outros constituintes que possam volatilizar na temperatura do teste (ASTM D3530, 2008). Seguindo os parâmetros de ensaios estabelecidos na ASTM D 3530 (2008), o material foi colocado em um forno de circulação de ar, a 121°C por 15 minutos, como explicado no capítulo Materiais e Métodos (item 3.5) e a perda de massa é medida gravimetricamente. O tempo e a temperatura foram selecionados de acordo com o ciclo de cura do material, para que os voláteis evaporassem completamente e os sólidos da resina não se volatilizassem ou degradassem. Assim, os ensaios foram realizados em ambiente com umidade e temperatura controlados e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13.

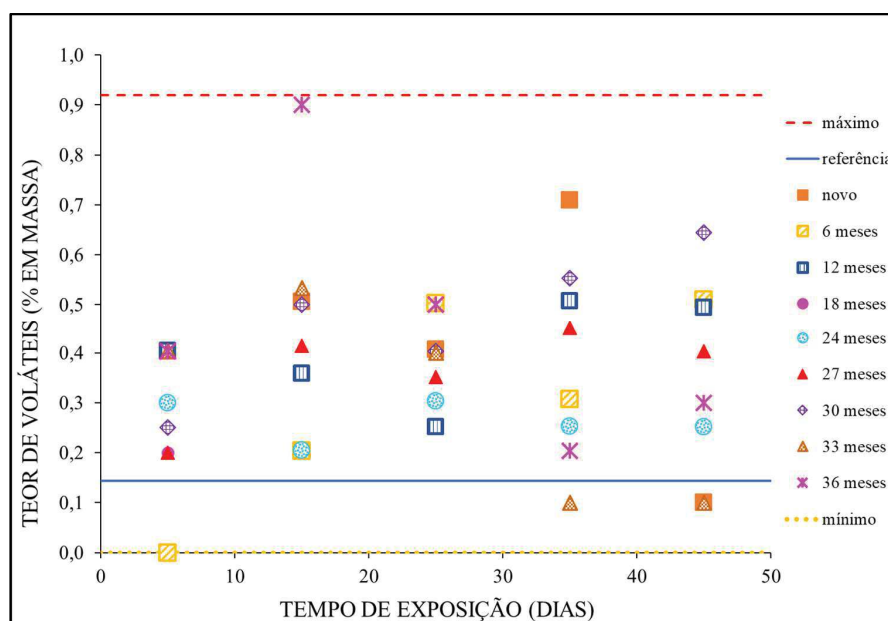
Tabela 13: Médias dos resultados de teor de voláteis (%) dos CDPs obtidas durante as exposições ao ambiente ao longo do tempo.

Armazenamento em refrigerador	Exposição ao ambiente (dias)				
	5	15	25	35	45
novo	0,403%	0,507%	0,407%	0,710%	0,100%
6 meses	0,000	0,203%	0,503%	0,307%	0,510%
12 meses	0,403%	0,358%	0,252%	0,507%	0,493%
18 meses	0,200%	0,400%	0,297%	0,497%	0,550%
24 meses	0,300%	0,205%	0,303%	0,253%	0,252%
27 meses	0,200%	0,413%	0,352%	0,450%	0,403%
30 meses	0,250%	0,500%	0,403%	0,553%	0,645%
33 meses	0,403%	0,533%	0,400%	0,100%	0,100%
36 meses	0,403%	0,900%	0,500%	0,203%	0,300%

Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados da Tabela 13 são apresentados de maneira gráfica na Figura 42, onde são comparados à referência definida pela Toray, fabricante deste *pregreg*, que é de no máximo 2%, segundo a especificação da Toray (2017).

Figura 42: Gráfico da variação do teor de voláteis (médias) ao longo dos tempos de exposição.



Fonte: Produção do próprio autor

Apesar de se observar que há o aumento da dispersão dos valores de acordo com que o tempo de exposição ao ambiente se estende, não há evidências de extrapolação dos limites aceitáveis para dispersão natural desta propriedade, uma vez que os resultados são iguais, ou menores, que o máximo valor encontrado até o maior tempo de exposição considerado pelo fornecedor (24 meses e 25 dias) e muito inferior ao maior valor definido pelo fabricante, que é até 2 % de variação em massa para este ensaio. Sendo assim, pode-se concluir que o ensaio de teor de voláteis também não é sensível o bastante para identificar o envelhecimento ou evolução da cura do *prepreg* ao longo do tempo estudado.

4.3.1 Massa por Área

O ensaio de massa por área é uma parte do ensaio de voláteis, pois os corpos de prova que serão utilizados para o teste de teor de voláteis são pesados em balança analítica, para que seja possível identificar a variação de massa após o ensaio de teor de voláteis e compará-la com a massa inicial.

Dentro dos objetivos desta tese, os ensaios de massa por área também foram usados para identificar se haveria variação da massa em função das exposições e se fosse detectada alguma variação, haveria uma segunda verificação pelo ensaio de teor de voláteis.

Realizadas as pesagens ao longo das exposições, não houve variação significativa da

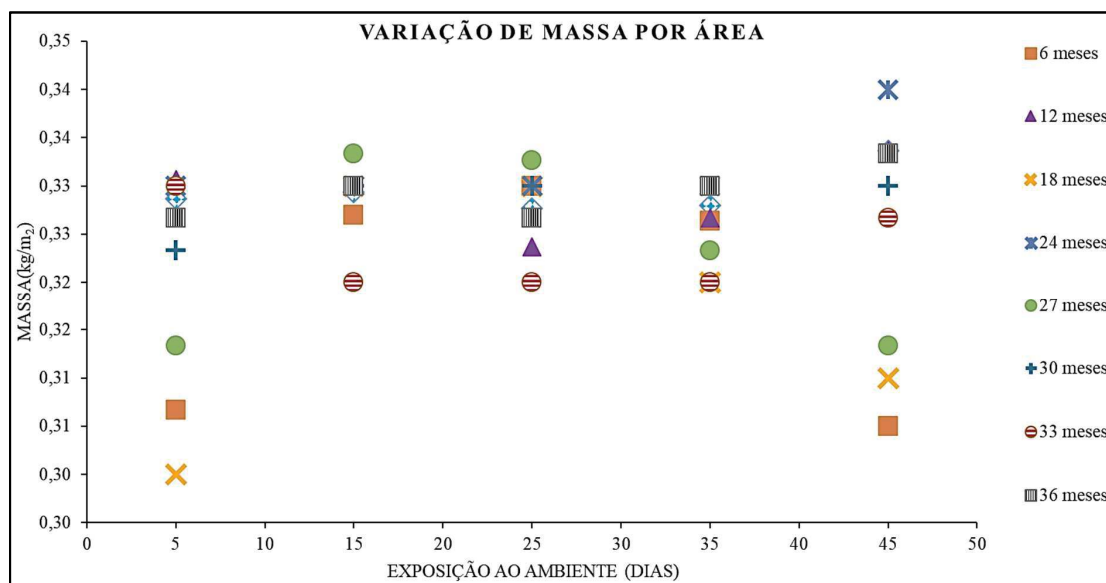
massa, como apresentado na Tabela 14 e na Figura 43, e isso se confirma pela baixa variação nos resultados dos ensaios de teor de voláteis.

Tabela 14: Médias dos resultados de variação de massa (m) por área (A) ao longo do tempo (kg/m^2).

Exposição ao ambiente (dias)	Variação da massa específica $-\Delta m/A$ (kg/m^2)								
	Tempo de armazenamento no refrigerador (meses)								
	novo	6	12	18	24	27	30	33	36
5	0,329	0,307	0,331	0,300	0,330	0,313	0,323	0,330	0,327
15	0,329	0,327	0,330	0,330	0,330	0,333	0,330	0,320	0,330
25	0,328	0,330	0,324	0,330	0,330	0,333	0,330	0,320	0,327
35	0,328	0,326	0,327	0,320	0,330	0,323	0,330	0,320	0,330
45	0,334	0,305	0,334	0,310	0,340	0,313	0,330	0,327	0,333

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 43: Representação gráfica da variação de massa por área ao longo do tempo.



Fonte: Produção do próprio autor.

A partir destes resultados pode-se observar que, assim como aconteceu com o ensaio de teor de voláteis, há uma pequena dispersão dos valores de massa por área, porém pouco

significativa, e como este é um ensaio em que as camadas de *prepreg* são cortadas à mão, naturalmente já era esperado que ocorresse uma pequena variação entre os valores encontrados. Mais uma vez pode-se concluir que o ensaio de massa por área também não é sensível o bastante para identificar o envelhecimento ou evolução da cura do material ao longo do tempo estudado.

4.4 CAPACIDADE DE ADERÊNCIA (*TACK*)

O *tack*, como explicado anteriormente, é a capacidade de aderência que o *prepreg* tem de aderir em outra camada do mesmo material, em uma ferramenta de conformação ou mesmo em outros materiais. Esta propriedade é fundamental para garantir a fabricação de peças com o *prepreg* por meio do empilhamento das camadas, seja ela, laminação manual ou automatizada (DUBOIS; LE CAM; B'ÉAKOU, 2009).

Um dos objetivos de se conhecer o comportamento do material quanto à sua aderência é melhorar a fabricação por meio de ajustes de temperatura e umidade de uma sala limpa, local onde ocorre a fabricação de peças (BUDELMANN; SCHMIDT; MEINERS, 2020). Contudo, a medição de aderência no momento do processamento do material tomaria muito tempo e em um ambiente de produção industrial, não seria viável; daí a importância de se conhecer esse aspecto do material com antecedência.

Para o levantamento desta propriedade, o procedimento e os parâmetros de avaliação sugeridos pelo NCAMP e descrito no tópico 3.6 desta tese, foram seguidos para realização dos ensaios e para cada exposição 3 CDPs foram testados. Os resultados que constam na Tabela 15 são as médias destes 3 CDPs utilizados em cada condição.

Tabela 15: Resultados dos ensaios de *tack* que podem variar de 6 a 1, sendo 6 o mais pegajoso e 1 o mais seco.

Exposição ao ambiente (dias)	Tempo de armazenamento no refrigerador (meses)								
	Novo	6	12	18	24	27	30	33	36
5	4	4	4	4	4	4	4	4	4
15	4	4	4	4	4	4	4	4	4
25	4	4	4	4	4	4	4	4	4
35	4	4	4	4	4	3	4	4	3
45	4	3	4	4	4	3	3	3	2

Fonte: Produção do próprio autor.

Ao analisar os dados resultantes destes ensaios, observa-se que no sexto mês, após 45 dias de exposição, já ocorre um pequeno decaimento na capacidade de aderência do material e após 24 meses (do material armazenado em refrigerador) e 25 dias (exposição ao ambiente), que é o tempo de vida útil estabelecido pelo fornecedor, o decaimento do *tack*, aparece com maior frequência. Por outro lado, ao observar os dados de 27 a 36 meses do material estocado à baixas temperaturas e exposto ao ambiente até 15 dias, o *tack* permanece o mesmo. Apesar deste ensaio ser qualitativo, ele é capaz de indicar que ainda seria possível fabricar um laminado com o material nestas condições, principalmente se resultados de *flow* forem considerados, pois isso significa que a resina seria capaz de preencher e ocupar as áreas secas do *prepreg*.

Outro fato que desperta interesse são os resultados de 27 a 36 meses, depois de 25 dias, que apresentam uma série de valores abaixo do que foi considerado aceitável (*tack* = 4), chegando a 2 na condição 36 meses e 45 dias, e ainda assim, não houve evidências de redução de fluidez da resina nos ensaios de *flow* nas mesmas condições. Segundo Cole e colaboradores (1989), a dificuldade de se confiar nos ensaios de *flow* para detectar o envelhecimento, se deve às condições de contorno requeridas para sua realização, que são o ambiente de laboratório, temperatura e pressão; o que promove que haja o fluxo de resina, ainda que esta esteja parcialmente polimerizada (COLE *et al.*, 1991).

Outra abordagem sobre essa diferença de comportamento do material entre o ensaio de *flow* e *tack* é a possibilidade do decaimento do *tack* ser em função de envelhecimento físico, que, como explicado no item 2.7, ocorre devido a interação entre o material e o ambiente no qual este encontra-se exposto (JONES; NG; MCCLELLAND, 2008; LUIS, 2014; MARK, 2004). Porém, o envelhecimento físico não afeta de forma definitiva o material e é uma mudança reversível, diferentemente do envelhecimento químico, nos quais há a quebra ou a formação de ligações químicas, como o avanço da cura, ou envelhecimento hidrolítico, degradação térmica. Esse evento é geralmente atribuído ao fato de as resinas à base de epóxi sofrerem uma interrupção abrupta no início da sua polimerização, quando são rapidamente congelados no início do estágio “B”, mantendo-as num estado de não-equilíbrio, em que a cadeia polimérica contém excesso de volume livre. Assim, conforme a resina é aquecida, saindo das temperaturas abaixo de zero grau Celsius e alcançando à ambiente, o polímero gradualmente busca o equilíbrio, com consequente redução no volume livre da cadeia e um aumento na sua densidade, sem que ocorra alterações na estrutura química (CANAVEROLO, 2004; HADAD, 2018; MARK, 2004). Com isto, pode-se afirmar que o ensaio de *tack* é capaz de identificar que há algum envelhecimento no *prepreg*, mas sem necessariamente definir se é uma mudança temporária ou definitiva e por este material ser impregnado com uma resina do

tipo *hot melt*, ou seja, sem a presença de solventes, só é eficaz quando o processo já está bem avançado e, portanto, não seria um ensaio apropriado para definir se o material está, ou não, em condição de uso; visto que só após os 27 meses de armazenamento e 25 dias de exposição ao ambiente é que alguma alteração do *tack* foi percebida e apenas na última condição (36 meses no refrigerador e 45 dias de exposição) é que decaimento foi representativo.

4.5 TEMPO DE GELIFICAÇÃO

O tempo de gelificação ou tempo de gel (*gel time*), como já mencionado anteriormente, é conhecido, por ser uma das técnicas mais simples para investigar os avanços na reação de cura das resinas ou *prepregs*.

Como o tempo de gel é o período de tempo necessário para que ocorra a conversão do material do fluido para se tornar um sólido macio, este processo de solidificação leva o nome do resultado "tempo de gel" (GOTRO; PRIME, 2005). A flexibilidade do ponto de gel do material pode ser causada pela fraca conectividade entre as moléculas no início do processo de gelificação ou até pela grande quantidade de moléculas não ligadas (não ligadas ou parcialmente reticuladas). A transição de fluido para sólido, o ponto de gel, ocorre quando há uma ramificação do arranjo da estrutura molecular (início da formação das ligações cruzadas), que tende a se propagar por todo material até a sua cura total. Este estado de gel pode ser interrompido por um processo de resfriamento rápido, semelhante ao que é realizado no processo de fabricação do *prepreg*, quando a resina já se encontra no estágio B e o processo de avanço de cura da resina precisa ser interrompido para garantir a extensão da vida útil do *prepreg* (KIM; CENTEA; NUTT, 2014). Vale ressaltar que o mesmo equipamento e procedimentos foram utilizados ao longo de todo tempo do experimento, sendo que todos os CDPs foram retirados do mesmo lote de material, para todos os testes ao longo dos anos, a fim de reduzir interferências indesejadas nos resultados e conferir se a sensibilidade deste ensaio seria suficiente, para detectar variações no comportamento da resina, como afirma Cole e colaboradores (1989). Para este fim, 3 amostras de cada condição foram ensaiadas e os resultados do comportamento da resina são apresentados no Apêndice. A Tabela 16 mostra as médias ao longo dos tempos de exposição.

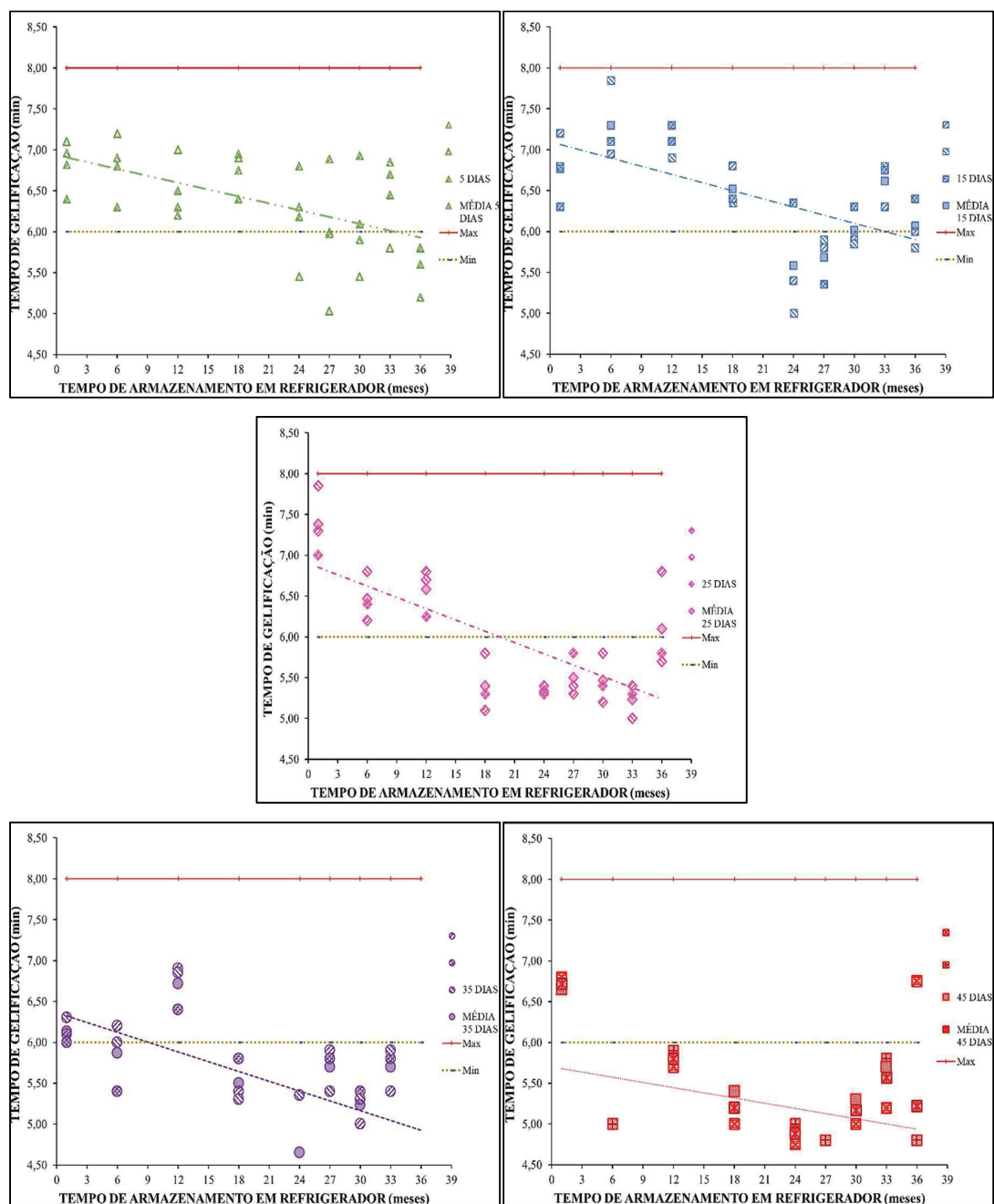
Tabela 16: Resultados das médias dos ensaios de tempo de gelificação (min).

Tempo de exposição ao ambiente	Tempo de armazenamento no refrigerador a -18°C (meses)								
	Novo	6	12	18	24	27	30	33	36
5 dias	6,8	6,8	6,5	6,8	6,2	6,0	6,1	6,5	5,6
15 dias	6,8	7,3	7,1	6,5	5,6	5,7	6,0	6,6	6,1
25 dias	7,4	6,5	6,6	5,4	5,3	5,5	5,5	5,2	6,1
35 dias	6,1	5,9	6,7	5,5	4,7	5,7	5,2	5,7	4,3
45 dias	6,7	4,4	5,8	5,2	4,9	4,4	5,2	5,6	5,2

Fonte: Produção do próprio autor

Para melhor visualização e compreensão dos dados, eles são apresentados em forma de gráfico separados por tempos de exposição ao ambiente, como mostra a Figura 44. .

Figura 44: Distribuição dos dados de tempo de gelificação ao longo dos períodos de exposição.



Fonte: Produção do próprio autor.

Como explicado anteriormente, ao agrupar todos os dados no mesmo gráfico, fica difícil compreender o que realmente está acontecendo durante os períodos de exposição, por isso foram traçados gráficos com informações do comportamento de gel do material apenas no início, no limite definido pelo fornecedor (24 meses) e o no final dos períodos de exposições

(36 meses) para demonstrar o comportamento deste *prepreg*.

Aproveitando o conhecimento disseminado por Cole e colaboradores (1989), uma análise de regressão linear foi realizada, na tentativa de prever o comportamento do material ou checar se esse aspecto, do tempo de gel, está correlacionado com os aspectos de envelhecimento, seja este apenas físico e não afete as propriedades térmicas e mecânicas do material, ou não. Para isso, após a separação dos dados, nos vários estágios de envelhecimento, aqueles que foram denominados como série novo, 24 meses e 36 meses foram colocados no mesmo gráfico para que a análise comparativa destas condições fosse feita.

Os dados gerados no primeiro pacote de ensaios da série “novo” foram contabilizados junto com o grupo de 5 dias de exposição, para facilitar a organização e entendimento dos dados, e esta foi a condição de referência para averiguação do comportamento do material após as exposições que se seguiram.

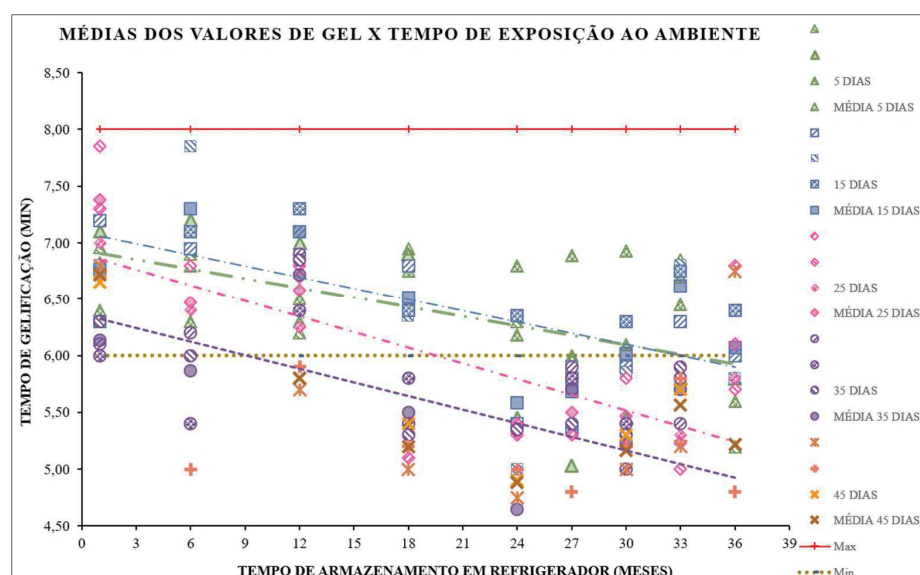
A segunda série, apresentada no gráfico, identificada como 24 meses, pois permaneceu na temperatura de -18 °C por 24 meses antes das exposições ao ambiente, foram de 5, 15, 25 35 e 45 dias, respectivamente, antes dos ensaios. Este também é período máximo de armazenamento recomendado para este material, ou seja, é o limite da garantia de qualidade fornecido pela empresa Toray. Como o objetivo era extrapolar os tempos de validade do *prepreg* 2511 para verificar seu comportamento após a validade, a terceira série de ensaios e, a última a ser testada neste estudo, foi a identificada como 36 meses.

Analisando as equações de regressão linear e o formato das curvas, percebe-se que há uma tendência ao decaimento do tempo de gelificação e, apesar das oscilações encontradas, percebe-se que a dispersão aumenta com o envelhecimento do material, de forma a requerer equações de segunda e quarta ordem para realizar o ajuste das regressões. Outro ponto interessante, a se observar no gráfico da

Figura 44, é que os dados resultantes das séries 24 e 36 meses tendem a mostrar uma redução significativa do tempo de gel após 25 dias de exposição ao ambiente. Isto, talvez corrobore com os dados encontrados por Cole e colaboradores (1989), quando eles afirmam que o decaimento da propriedade de tempo de gel nas suas pesquisas é evidente, uma vez que, diferentemente deste estudo, em que o envelhecimento foi gradual e dois terços dos tempos escolhidos estão dentro do especificado pelo fornecedor, no deles, a exposição foi mais agressiva, 60 dias. Ao que tudo indica, quanto mais tempo o material ficar exposto, pior será o comportamento do tempo de gel, pois existe uma tendência de o material secar e enrijecer após muito tempo exposto ao ambiente. Esse comportamento fica evidente no ensaio de *tack*, em que as últimas exposições resultaram em *tacks* III, que representa que o *prepreg* está com leve *tack*, capaz apenas de auto aderência, ou seja, o material não é mais capaz de permanecer colado a uma superfície vertical por 30 minutos, e *tack* II, que significa que o *prepreg* está seco, mas ainda levemente flexível.

Dando continuidade às análises de tempo de gel, agruparam-se os resultados por tempos de exposição ao ambiente em função dos tempos de armazenamento em refrigerador, a fim de avaliar se o comportamento do tempo de gel do material ficaria mais evidente. Com este objetivo, o gráfico da Figura 45 foi elaborado.

Figura 45: Exposição de todos os dados de tempo de gel em função dos tempos de exposição ao ambiente



Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 45 mostra claramente uma tendência de decaimento dos valores de tempo de gel

e nota-se também nesta figura, que a partir de 24 meses os valores ficam abaixo do valor mínimo encontrado, para os parâmetros definidos pelo fornecedor (24 meses de refrigerador e 25 dias de exposição ao ambiente), tempo médio de 6 minutos, para gelificação da resina 2511, ainda que a variação no valor nominal de cada dado tenha sido pequena.

Ao observar cada exposição separadamente, o tempo de permanência no refrigerador, ainda que em temperaturas próximas ou menores que -18°C , não foi suficiente para evitar algum avanço da resina contida no *prepreg* e, com o passar do tempo, os resultados do tempo de gelificação vão caindo em menor espaço de tempo proporcionalmente ao aumento dos tempos de armazenamento. Uma característica observada foi que a partir do 18º mês de armazenamento, os tempos de gel do material começam a ficar abaixo do critério estabelecido nesta tese, que são de 6 minutos para ser atingido.

Outra observação interessante é que, antes do início do decaimento dos tempos de gel, há o aumento do mesmo, diferentemente do esperado, e isso ocorre principalmente para os tempos de 5 e 15 dias exposição, e de forma mais significativa, para os tempos de exposição de 15 dias até 12º mês de armazenamento. Analisando o ocorrido, chegou-se a duas possíveis causas: a modificação dos grupos terminais dos monômeros e/ou agentes de cura em função da umidade do ambiente de exposição, considerando que o material foi exposto em ambiente com umidade e temperaturas controlados (23°C e 60% UR), somados ao estágio da reação de pré-cura ou o avanço da reação entre a epóxi e a amina, pode ter levado à formação de um subproduto intermediário, que é consumido ao longo do tempo, uma vez que nos corpos de prova entre 12 e 18 meses, após 15 dias de exposição, o tempo de gelificação volta a diminuir (GONZÁLEZ; CABANELAS; BASELGA, 2012; POWERS, 2009).

Sendo assim, pode-se afirmar que o ensaio de tempo de gel é sensível na identificação do envelhecimento ou avanço da cura de *prepregs*.

4.6 TERMOGRAVIMETRIA –TGA

A técnica de análise termogravimétrica (TGA) é conhecida como uma maneira confiável de se estudar o comportamento de decomposição térmica ou termo-oxidativa de materiais, já que monitora a variação de massa em função do aumento da temperatura de um material, com taxa de aquecimento controlada e pode ser útil tanto para análises qualitativas como quantitativas e a derivada da curva de decomposição (DTG) pode ser utilizada para melhorar as determinações de início e fim da decomposição (GOTRO; PRIME, 2005). Estas medições são usadas principalmente para determinar a estabilidade térmica dos materiais e também exibir

a perda ou o ganho de massa associado à decomposição ou perda de voláteis (como umidade) em materiais poliméricos, incluindo termorrígidos (HADAD, 2018; JI *et al.*, 2002). Kim, Centea e Nutt,. (2014), em suas pesquisas, também usaram o TGA para se certificar que a liberação de calor medido por DSC era apenas função da cinética exotérmica de reação de cura e não continha energia de degradação do material, uma vez que a perda de massa começava em uma temperatura maior do que a temperatura final do evento térmico detectado via DSC

O *prepreg* com resina 2511 apresentou estabilidade térmica até as temperaturas apresentadas na

Tabela 17, que não contém todas as condições de testes, como nos outros ensaios, pois, devido a problemas técnicos, o equipamento não estava disponível para atender algumas das exposições. Porém, como essa ocorrência se deu antes de um ano de armazenamento do material, a decisão foi continuar com este ensaio para as exposições apresentadas por considerar que o impacto nos resultados seria pequeno.

Tabela 17: Temperaturas de degradação e porcentagem perda de massa em função das exposições.

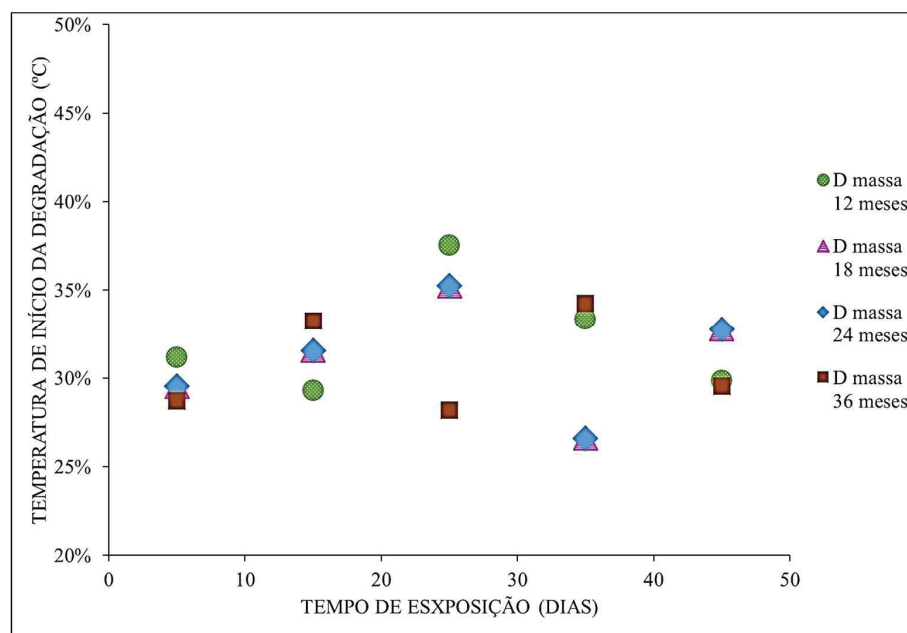
Armazenamento refrigerado (meses)	Exposições ao ambiente (dias)									
	5		15		25		35		45	
	T (°C)	Δ massa (%)	T (°C)	Δ massa (%)	T (°C)	Δ massa (%)	T (°C)	Δ massa (%)	T (°C)	Δ massa (%)
12	291	31	269	29	283	38	278	33	291	30
18	279	35	296	33	305	33	291	36	260	35
24	259	30	263	32	263	35	262	27	303	33
36	236	29	259	33	270	28	278	34	279	30

Fonte: Produção do próprio autor.

A análise dos resultados mostra que as variações de massa foram muito próximas umas das outras. Além disso, nenhum evento diferente foi percebido nas curvas de perda de massa, seja o aumento da massa no início da curva, em função de possível absorção de umidade, ou mudanças no perfil da curva, o que parece coerente quando comparado com os dados obtidos nos ensaios de teor de voláteis e de massa por área, que também não apresentaram variações

significativas, o que levou à conclusão de que a técnica de TGA não apresentou sensibilidade adequada para acompanhar o envelhecimento ou o avanço da reação de cura do *prepreg*. O gráfico da Figura 46 ilustra o comportamento dos ensaios de TGA apresentado na Tabela 17.

Figura 46: Resultados de TGA ao longo dos tempos de exposição



Fonte: Produção do próprio autor.

4.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC

Cole e Grunenfelder mostraram em seus estudos, que o grau de cura de resinas epóxi aumenta em função do tempo prolongado de exposição à temperatura ambiente (CENTEA; GRUNENFELDER; NUTT, 2014; COLE *et al.*, 1989; RAPONI *et al.*, 2019). Outro artigo diz que, segundo a teoria da transição vítrea, a T_g aumenta linearmente com o aumento do grau de cura e conclui que o estágio B de cura da resina e a T_g dependem e são afetados pelo tempo de exposição à temperatura ambiente (CENTEA; GRUNENFELDER; NUTT, 2014; HADAD, 2018).

Com base nas referências citadas, a técnica de DSC foi escolhida como um dos procedimentos para monitorar o envelhecimento da resina, devido à sua sensibilidade para capturar o avanço da cura por meio da mudança da temperatura de transição vítrea (T_g) e/ou da redução da variação da entalpia (ΔH), que é o resultado de reações exotérmicas, durante as reações de formação das cadeias poliméricas (GHAEMY; BEHMADI, 2010; GUILHERME *et al.*, 2017; REIS *et al.*, 2015).

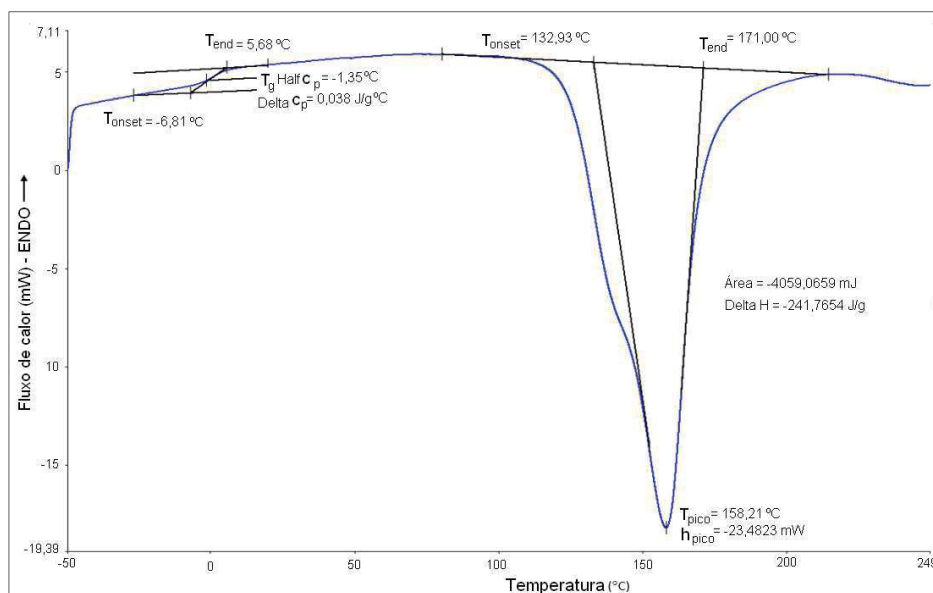
O monitoramento de eventos termodinâmicos via DSC pode ser dividido em eventos de primeira e de segunda ordem. Entre os eventos de primeira ordem, para os materiais termorrígidos como o *prepreg* 2511, a cura geralmente é a responsável por provocar mudanças

no comportamento da linha base (*baseline*) do fluxo de calor das amostras e isso caracterizou o processo de reação e mostrou a variação de entalpia, que apareceu na forma de vales, já que o sentido exotérmico escolhido para as curvas de fluxo de calor foi para baixo (CANAVEROLO, 2004; HADAD, 2018)

Os eventos de segunda ordem também são caracterizados por variações na linha de base do fluxo de calor, no formato de “S” deformado no sentido endotérmico, e que envolvem a variação do c_p (calor específico), e que podem estar relacionados com a temperatura de transição vítrea da amostra em estudo.

O DSC possibilitou a aquisição de características da reação de cura em função da temperatura, como: temperatura de início extrapolado da reação (T_{onset}), do final da reação (T_{endset}) e a temperatura máxima da reação, denominada temperatura de pico (T_{pico}), e, uma vez que a área do pico (A) é equivalente à entalpia total da reação, ela obtida pela integração desta curva dividida pela massa de amostra utilizada na análise (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Assim, a análise da entalpia de reação, foi obtida diretamente da curva de DSC, um resultado fornecido, pelo próprio equipamento de análise. A Figura 47 mostra um dos resultados obtidos na análise de DSC do material 2511.

Figura 47: Ensaio de DSC de uma amostra sem envelhecimento.



Fonte: Produção do próprio autor.

A partir do resultado destas análises foram determinadas as temperaturas de transição vítrea subambiente ($T_{g\text{parcial}}$), o T_{onset} , o T_{pico} e entalpia da reação (ΔH) diretamente das

curvas geradas pelo equipamento.

A Tabela 18 mostra as médias calculadas, resultantes dos testes com 3 amostras e devido à grande quantidade de dados gerados, apenas as amostras com 5 e 45 dias de exposição são apresentadas. Todos os resultados são apresentados no Apêndice. Note que alguns ensaios de DSC não foram realizados para o material “novo” e de 3 meses, e para o período de 6 meses não há condição alguma testada, pois a decisão de usar o DSC como uma das opções de avaliação do material ocorreu após esse período. Sendo assim, a campanha contendo todas as condições teve início a partir dos ensaios de 12 meses.

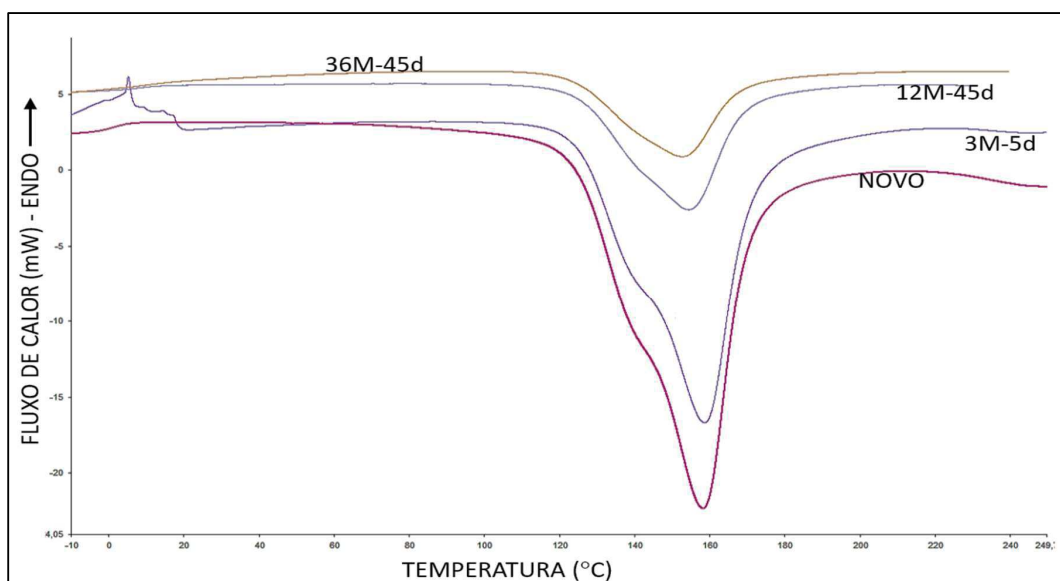
Tabela 18: Resultados de DSC para o *prepreg* 2511

Tempo refrigerado (meses)	Exposição ambiente (dias)	Tg Parcial (°C)	Tonset (°C)	Tpico (°C)	Tendset (°C)	Delta H (J/g)
NOVO	5	4,7	132	158	158	212
3	5	-6,5	122	158	161	177
12	5	2,0	133	160	171	209
12	45	7,9	127	155	169	200
18	5	-	138	160	171	189
18	45	118	130	157	170	141
18	5	-	138	160	171	189
18	45	118	130	157	170	141
24	5	2,8	139	160	171	181
24	45	-	127	154	151	152
27	5	-	139	159	169	191
27	45	90	128	155	168	183
30	5	-	130	161	173	200
30	45	-	125	154	169	204
33	5	-	134	159	172	201
33	45	-	126	154	169	209
36	5	-	133	158	171	174
36	45	-	125	154	169	181

Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 48 ilustra o comportamento das curvas de DSC dos resultados obtidos nas condições iniciais e finais, contendo a os dados para “novo” e 3 meses com 5 dias de exposição, 12 meses, com 45 dias de exposição e 36 meses, com 45 dias de exposição ao ambiente, a fim de ilustrar as diferenças entre as condições, na mesma imagem.

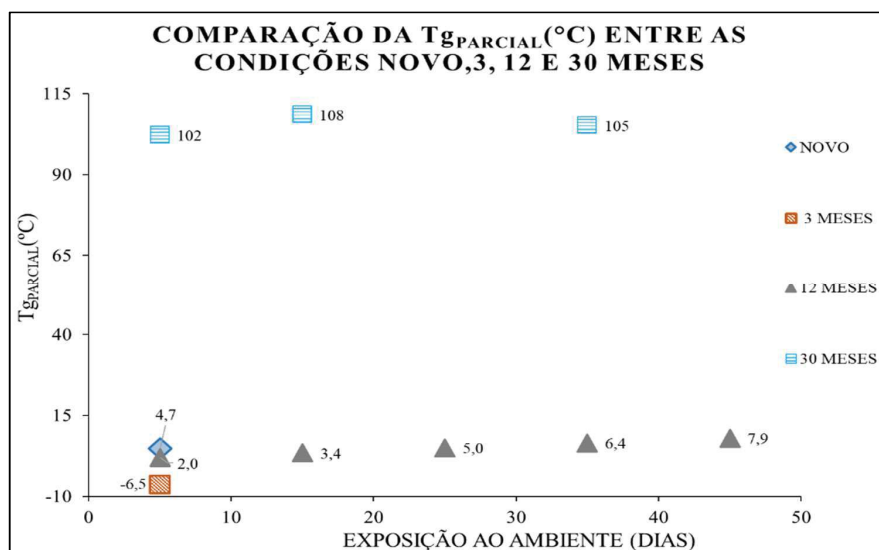
Figura 48: Imagem ilustrativa do comportamento do material nos ensaios de DSC ao longo do tempo.



Fonte: Produção do próprio autor.

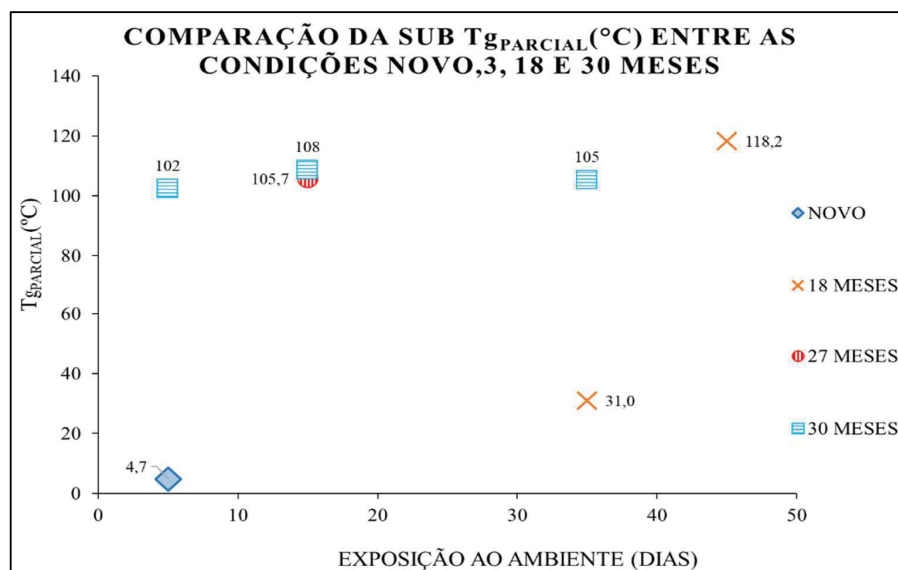
Para facilitar a visualização do comportamento das propriedades mais significativas como a $T_{g\text{parcial}}$, temperatura de início extrapolado da cura (*onset*), temperatura de pico, área e variação de entalpia, os dados foram organizados em forma de gráfico e podem ser vistos na Figura 49 e Figura 50.

Figura 49: Comportamento da T_g parcial durante o período de exposição entre novo e 30 meses.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 50: Comportamento da T_g parcial durante o período de exposição acima de 18 meses.



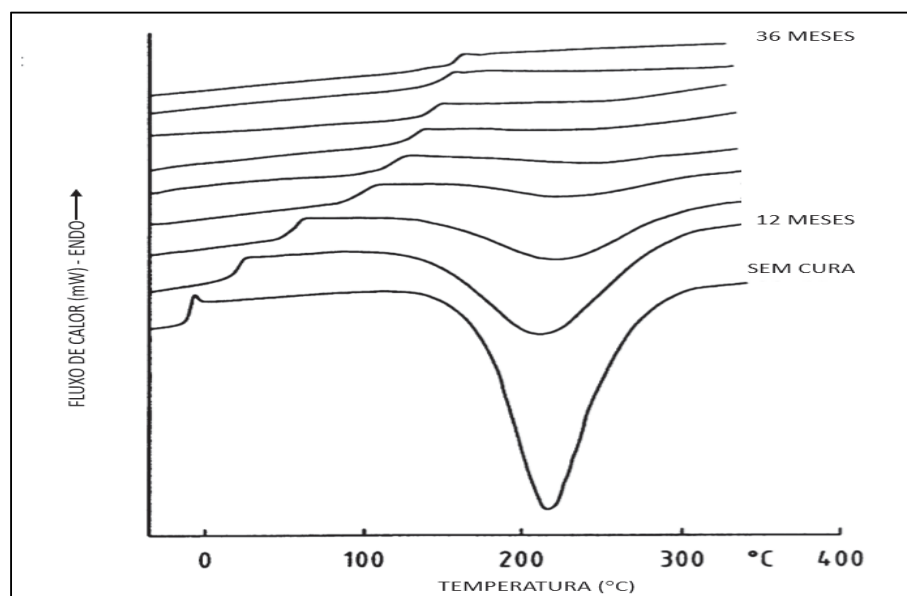
Fonte: Produção do próprio autor.

A partir destes resultados, pode ser observado que ao colocar no mesmo gráfico as informações da $T_{g\text{parcial}}$, fica fácil identificar como as exposições afetaram essa característica do *prepreg*. Segundo Ratna (2009) os materiais amorfos, como é o caso das resinas poliméricas, entre elas a epóxi, existem em estado de não equilíbrio, principalmente quando se trata de resinas com avanço de reação de cura, como aquelas encontradas nos *prepregs*, onde a resina e os agentes de cura já estão reagidos e, para desacelerar o processo de reação, foram congeladas.

Quando estes materiais, que tiveram seus processos de reação congelados, são expostos à temperatura ambiente, sua tendência natural é buscar o relaxamento em direção ao equilíbrio e ocupar os espaços vazios disponíveis entre as moléculas, ramificando, continuando o processo chamado de envelhecimento do material (BOYLE; MARTIN; NEUMER, 2012; GHAEMY; BEHMADI, 2010; REIS *et al.*, 2015).

O aumento da $T_{g\text{parcial}}$ observado ao longo dos tempos de exposição pode estar relacionado à busca deste equilíbrio, que com o aumento da temperatura promove o movimento das cadeias poliméricas que já estão curadas, lembrando que a resina no *prepreg* já foi reagida quando da produção do mesmo. Este aumento da temperatura da $T_{g\text{parcial}}$ também está relacionada com o avanço da reação de cura em função do período de exposição do *prepreg* à temperatura ambiente, com formação de novas ligações cruzadas e, conseqüente, aumento no valor da $T_{g\text{parcial}}$ (RAPONI *et al.*, 2019). Deve-se mencionar, ainda, que com o avanço da reação de cura, causada por tempos de exposição prolongados à temperatura ambiente, a identificação da $T_{g\text{parcial}}$ se torna difícil, uma vez que a mesma pode se elevar até se encontrar na mesma faixa de temperatura do início da cura do *prepreg* na curva de DSC ou até atingir o valor da T_g total do *prepreg* já curado (COSTA *et al.*, 2003). A Figura 51 ilustra o aumento da $T_{g\text{parcial}}$ ao longo dos tempos de exposições estudados no presente trabalho.

Figura 51: Ilustração do comportamento da da $T_{g\text{parcial}}$ ao longo dos tempos de exposição.

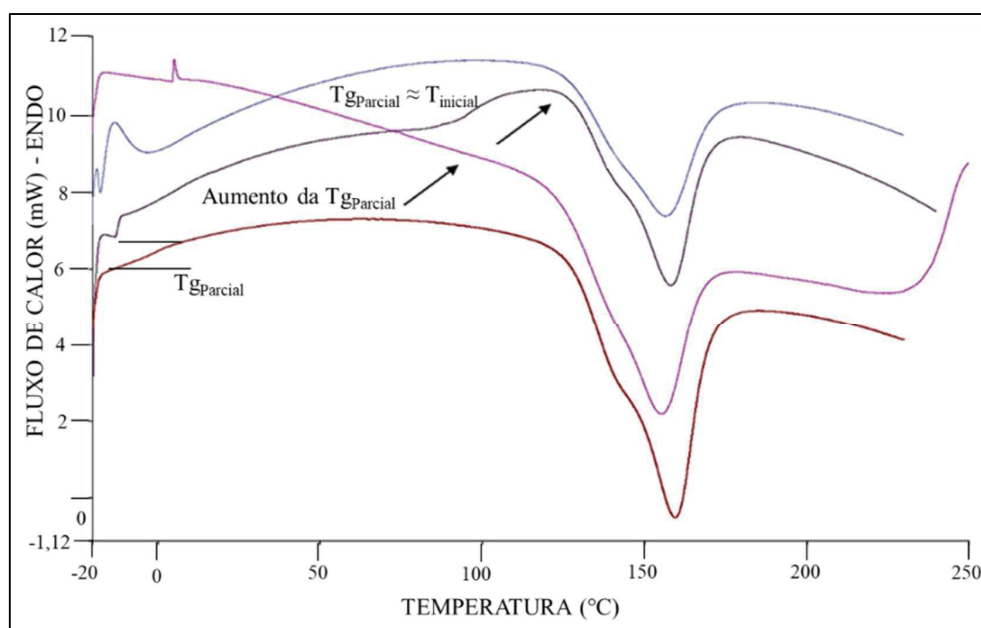


Fonte: Produção do próprio autor.

Ainda sobre a $T_{g\text{parcial}}$, é interessante observar que após 12 meses de armazenamento no

refrigerador esse pequeno degrau, que representa a $T_{g\text{parcial}}$ na curva de DSC, já fica difícil de ser identificado, como mostra a Figura 52, e começa a se confundir com a temperatura inicial de cura (*Tonset*). Observando ainda as curvas de DSC, nas quais foram possíveis identificar a $T_{g\text{parcial}}$, nota-se que nas amostras que ficaram no refrigerador por 30 meses, mesmo com 5 dias de exposição ao ambiente, a $T_{g\text{parcial}}$ já se encontra em torno de 100 °C, uma temperatura muito mais alta que aquelas identificadas no material que ficou refrigerado por 12 meses, no qual o valor máximo de $T_{g\text{parcial}}$ encontrado foi em torno de 8 °C. Todos esses fatores somados levam à interpretação de que a temperatura de $T_{g\text{parcial}}$ realmente alcança a temperatura de início da cura e quando as curvas de DSC são analisadas, mudanças significativas em seus perfís confirmam esta mesma conclusão.

Figura 52: Comportamento da $T_{g\text{parcial}}$ ao longo dos tempos exposição e sua tendência a aumentar até alcançar a temperatura inicial de cura.

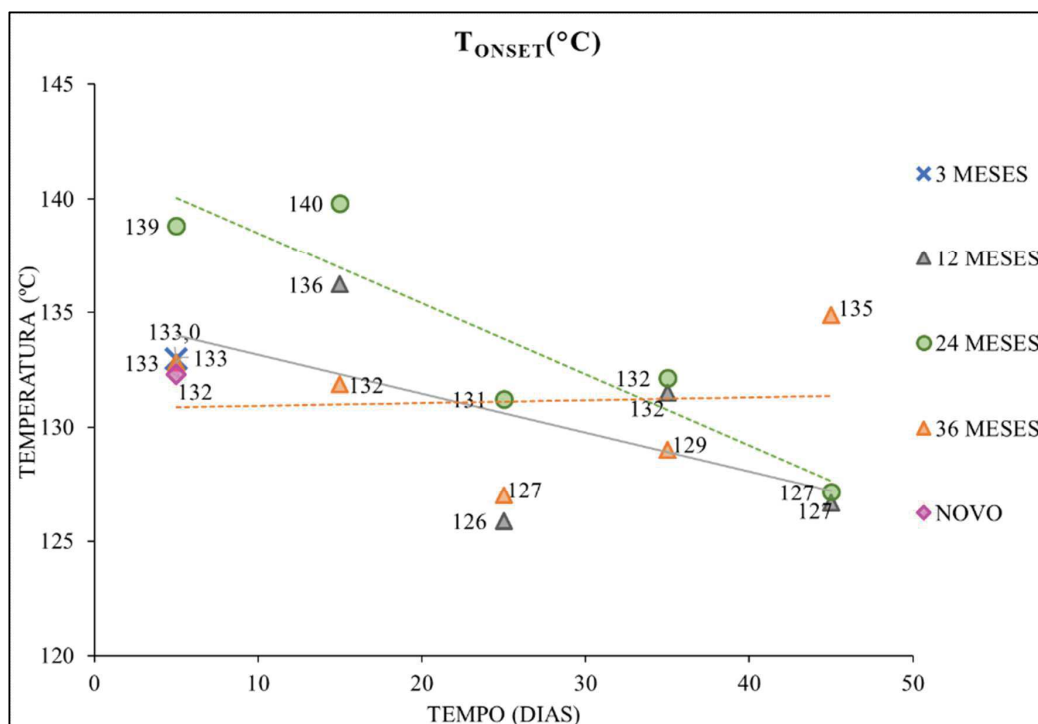


Fonte: Produção do próprio autor.

A fim de ilustrar o comportamento da temperatura inicial extrapolada de cura (*Tonset*) foram elaborados nos gráficos das

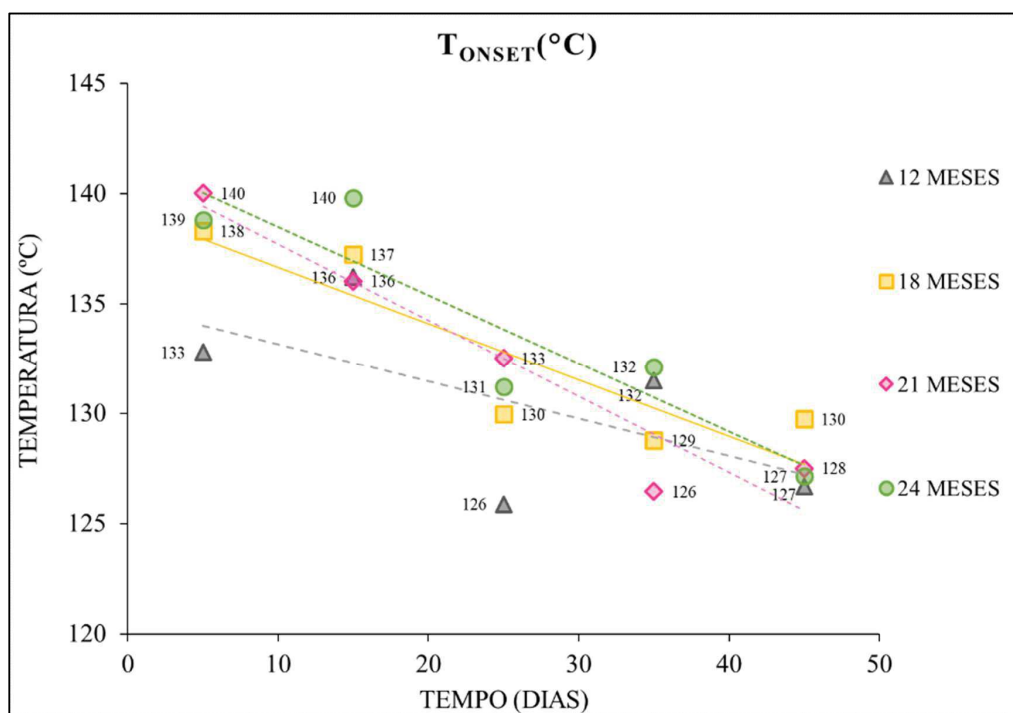
Figura 53, Figura 54 e Figura 55. Com o intuito de entender melhor o comportamento do material em cada etapa, foram traçados os gráficos entre 12 e 24 meses apresentados na Figura 54 e entre 24 e 36 meses, mostrados na Figura 55. Uma condição a mais, com 21 dias de armazenamento, foi incluída neste conjunto de ensaios, para um melhor mapeamento desta etapa do processo.

Figura 53: Gráfico da variação da temperatura inicial de cura extrapolada ao longo dos tempos de exposição.



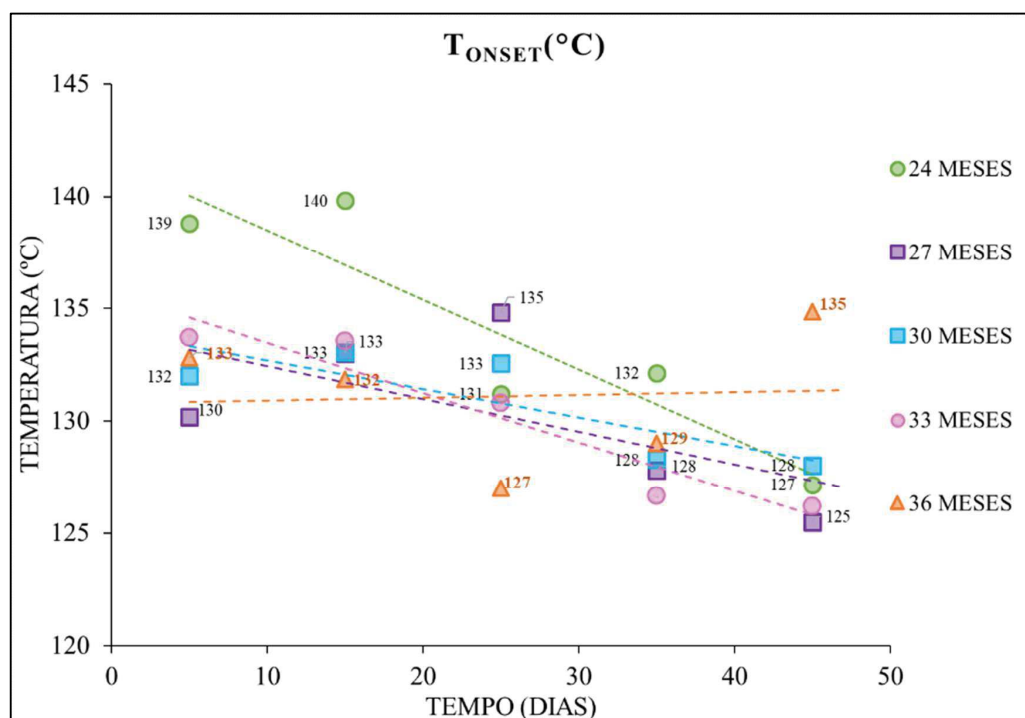
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 54: Tonset para os tempos de armazenamento entre 12 e 24 meses.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 55: Tonset para os tempos de armazenamento entre 24 e 36 meses.



Fonte: Produção do próprio autor.

Com base nos gráficos apresentados (

Figura 53, Figura 54 e Figura 55) verifica-se que, apesar da tendência oscilatória dos resultados, os dados convergem para um pequeno aumento do valor da temperatura inicial de cura. Observa-se que a *Tonset* medida no *prepreg* “novo” (

Tabela 18) é de 132°C e no tempo de 36 meses com 45 dias de exposição é de 135°C. Considerando que o erro experimental associado à medida é de $\pm 0,1^\circ\text{C}$, pode-se afirmar que ocorreu uma pequena elevação na temperatura *onset*. Tal fato colabora com o pressuposto de que existe um avanço da reação de cura nos *prepregs* expostos em tempos prolongados à temperatura ambiente, no qual as cadeias do polímero alongam-se e ramificam-se reduzindo sua flexibilidade e mobilidade, consequentemente, afetando a temperatura de início e de pico de cura, pois uma parte da reação já ocorreu e agora a temperatura necessária para continuar a reação de cura é ligeiramente maior (COSTA, 1998).

Nos estudos de Grunenfelder e Nutt (2012), em que um comportamento semelhante foi observado em materiais à base de epóxi e amina, este fenômeno foi atribuído à redução dos grupos epóxi, devido à reação parcial entre os grupos epóxi e as aminas, chamado por eles de pré-cura. Esta reação de pré-cura tem como consequência o aumento da temperatura de

transição vítrea do sistema não-curado com o consequente aumento da densidade de ligações cruzadas. Tal fato pode alterar o material, que deixa de ser um líquido viscoso para se transformar num gel elástico, de forma rápida e irreversível, que por sua vez, é o primeiro sinal da formação da rede reticulada infinita, característica dos termorrígidos. A identificação deste processo fica clara quando a $T_{g\text{parcial}}$ começa a coincidir com as temperaturas iniciais de cura, e é o que se vê nos resultados aqui apresentados (FRAGA *et al.*, 2003)

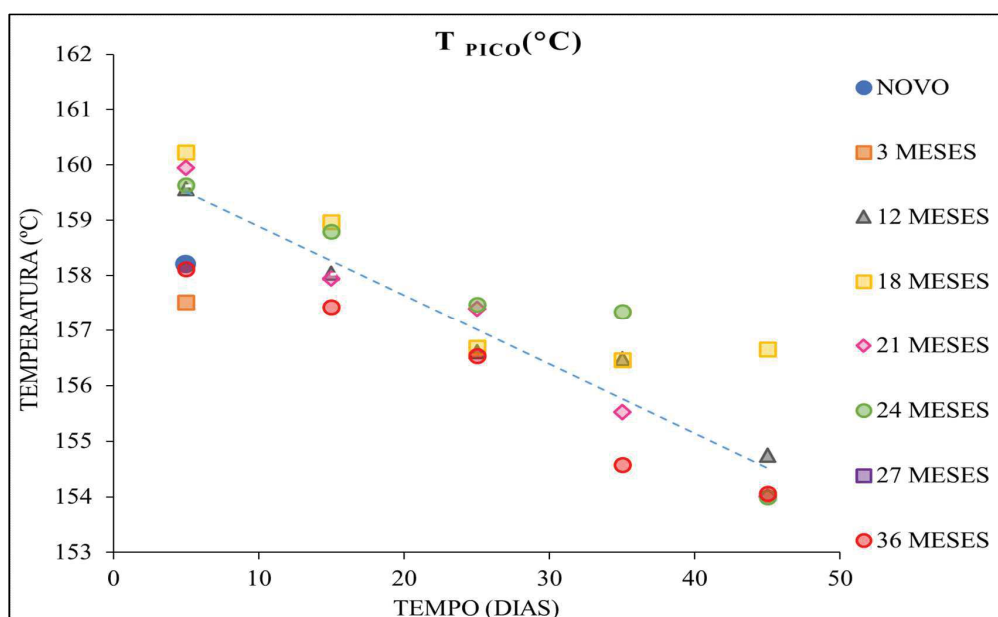
Sendo assim, os dados apresentados pela análise de DSC estão de acordo com os obtidos por HPLC. Verifica-se que para os *prepregs* expostos à temperatura ambiente, foi identificada por HPLC, uma redução dos grupos epóxi e do agente de cura, bem como a formação de um produto secundário de reação. Isto indica que existe um avanço da reação de cura nos *prepregs* expostos à temperatura ambiente. Além disso, deve-se lembrar de que a reação de cura entre a epóxi e a amina é autocatalítica e pode ser acelerada pela umidade presente no ar (COSTA, 1998).

A fim de averiguar o comportamento dos outros aspectos do DSC e confirmar se as variações das outras temperaturas e características confirmam esse avanço da cura, os próximos gráficos foram preparados e são apresentados nas Figura 56 e Figura 57.

Verifica-se, pela

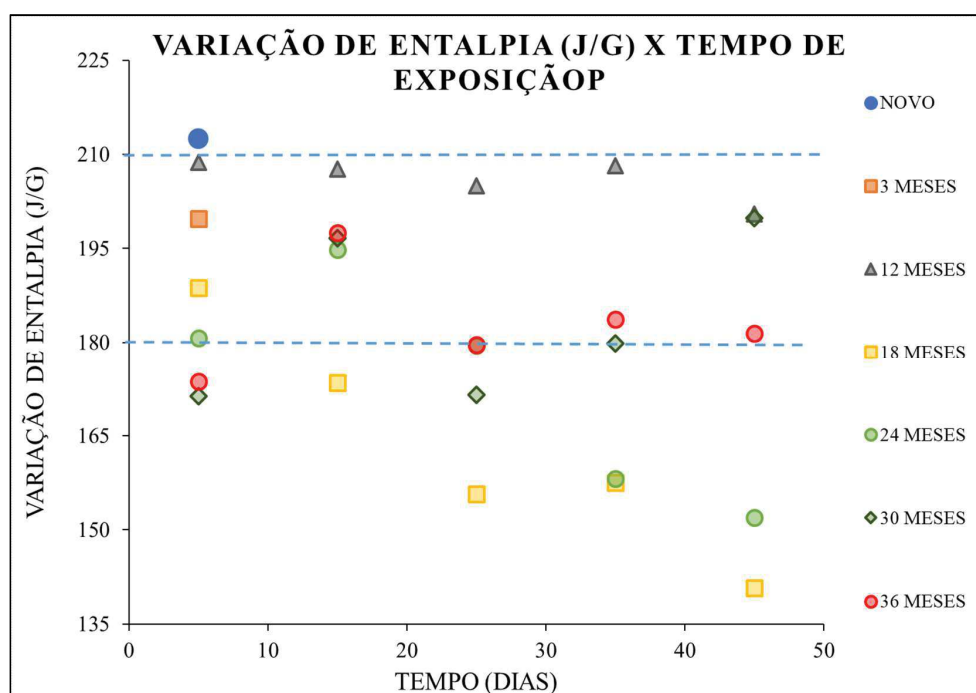
Tabela 18 e Figura 56, que a temperatura de pico de cura do *prepreg* 2511 tende a diminuir com o tempo de exposição. Observa-se que a T_{pico} foi de 158°C, para a condição “novo” exposição por 5 dias, e de 154°C para a condição de 36 meses de armazenamento a -18 °C e exposição de 45 dias ao ambiente. Isto também é um indício de avanço da cura, uma vez que com o passar do tempo a reação entre a resina e o agente de cura prossegue e a temperatura necessária para que a maior parte das moléculas reajam entre si (o que caracteriza o pico de cura) tende a ser menor que aquela para o *prepreg* sem envelhecimento. Este comportamento também é refletido na redução do valor da temperatura de pico.

Figura 56: Temperatura de pico das médias de todas as exposições.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 57: Variação da entalpia durante todas as exposições.



Fonte: Produção do próprio autor.

Também pode ser observado, com base na Figura 57 e na Tabela 18 que o valor da entalpia tende a diminuir com o tempo de exposição do *pregreg*. Lembrando que a entalpia é reflexo da

quantidade de energia liberada na reação de cura entre os grupamentos epóxi e amina, quanto mais grupos reagirem maior será o valor da entalpia. Por outro lado, quanto menor a disponibilidade de grupos reativos menor será a energia liberada no processo de cura. Sendo assim, esta redução do valor de entalpia do *prepreg* novo exposição de 5 dias de 212 J/g para 181 J/g para o *prepreg* com 36 meses e 45 dias de exposição confirma o envelhecimento do mesmo e o avanço da cura. Prime (1981) também afirma que a taxa de reação é proporcional à geração de calor (pico exotérmico), o que corrobora com a hipótese de que se parte das reações já ocorreu, isso afetará as medidas de outras propriedades ligadas a este evento, como mostram os resultados obtidos.

Com base nos resultados apresentados, pode-se afirmar que a técnica de DSC é sensível para detectar envelhecimento ou avanço da cura quando se trata de longos tempos de exposição. Porém, para tempos curtos de exposição, a técnica não apresenta muita sensibilidade uma vez que os dados tendem a flutuar muito dificultando a interpretação dos resultados deixando de ser conclusiva.

4.8 ULTRASSOM

Inúmeros tipos de diferentes defeitos podem ser inadvertidamente introduzidos nos laminados fabricados com *prepregs* no processo de produção, principalmente naqueles que utilizam a laminação manual. Os defeitos que podem surgir a partir de distrações do laminador, presença de algum produto inadequado no ambiente fabril, defeitos na matéria-prima e até deslizamento ou enrugamento de camadas durante a cura, devido à compactação, volume de resina, ou mesmo geometria do molde que fabricará a peça (THEODORAKEAS *et al.*, 2011).

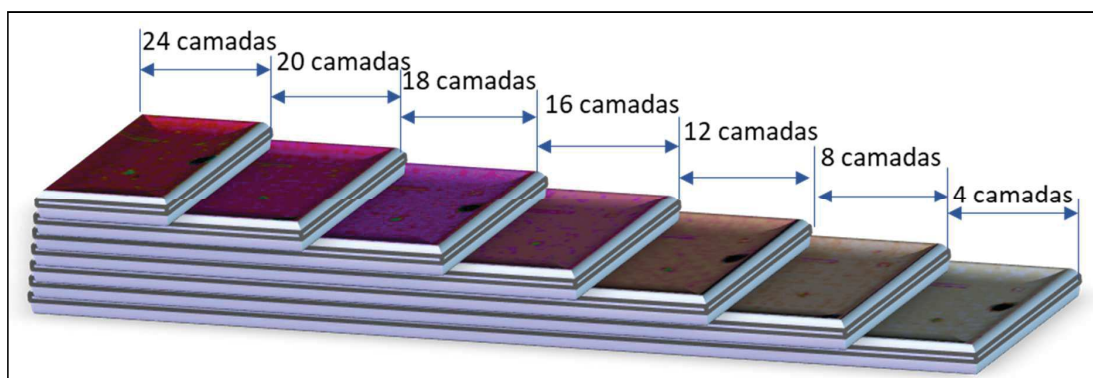
Existe uma preocupação para que estes defeitos não cheguem aos produtos finais e para isso os métodos não destrutivos são utilizados para detectá-los e quantificá-los. Dentre as técnicas estabelecidas de ensaios não destrutivos (NDT), a inspeção por ultrassom é a técnica mais versátil, entre as utilizada na indústria que fabrica peças compósitos a base de fibras e resinas (KARBHARI *et al.*, 2013).

Para este trabalho, o NDT foi realizado em todos os painéis fabricados, de onde foram retirados os CDPs para os ensaios de DMA, cisalhamento no plano (IPS) e cisalhamento interlaminar (ILSS) antes da usinagem deste CDPs (DUBOIS *et al.*, 2004).

A técnica de transmissão por jato d'água foi utilizada, como explicado no tópico Materiais e Métodos. O instrumento NDT utilizou um sistema automatizado de varredura para fazer a inspeção, que estava conectado a um computador, para que as leituras do equipamento

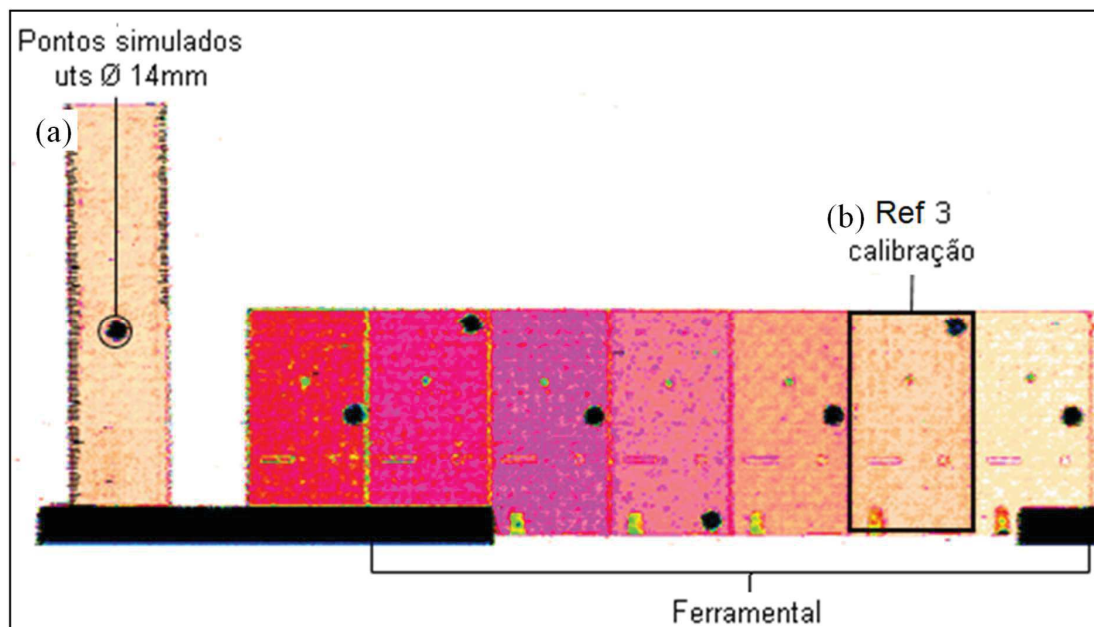
pudessem produzir imagens ultrassônicas de *C-scan*. O mesmo ganho e amplificação foram definidos para cada espessura do painel e uma placa, que será aqui identificada como padrão, foi utilizada como a referência de qualidade, para que houvesse como comparar se a imagem obtida era de um bom resultado, pois, qualquer variação na escala de cores da imagem *C-scan* pode ser uma indicação de atenuação e significar variação no conteúdo de vazios ou algum defeito (KARBHARI *et al.*, 2013). O padrão de referência tem este nome, porque é fabricado com as melhores práticas de engenharia e, posteriormente, é checado por ensaios diferentes, para que seja possível afirmar que este está na melhor condição de consolidação e uniformidade, para que seja usado como a referência para outros itens. Neste padrão também são inseridos alguns defeitos, que são devidamente identificados, para que também possam ser usados como referência nos casos em que defeitos como inclusões e vazios, que são os mais comuns, sejam identificados durante as inspeções por ultrassom (DUBOIS *et al.*, 2004). Uma imagem do padrão de ultrassom é apresentada na Figura 58. Algumas imagens dos escaneamentos ultrassônicos dos painéis são apresentadas na Figura 59.

Figura 58: Imagem ilustrativa de um padrão de ultrassom



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 59: Exemplo de uma boa imagem de ultrassom de uma placa que foi utilizada para extrair os CDPs de DMA com 36 meses e 45 dias (a) comparada a um padrão de ultrassom com a mesma espessura (b).



Fonte: Produção do próprio autor.

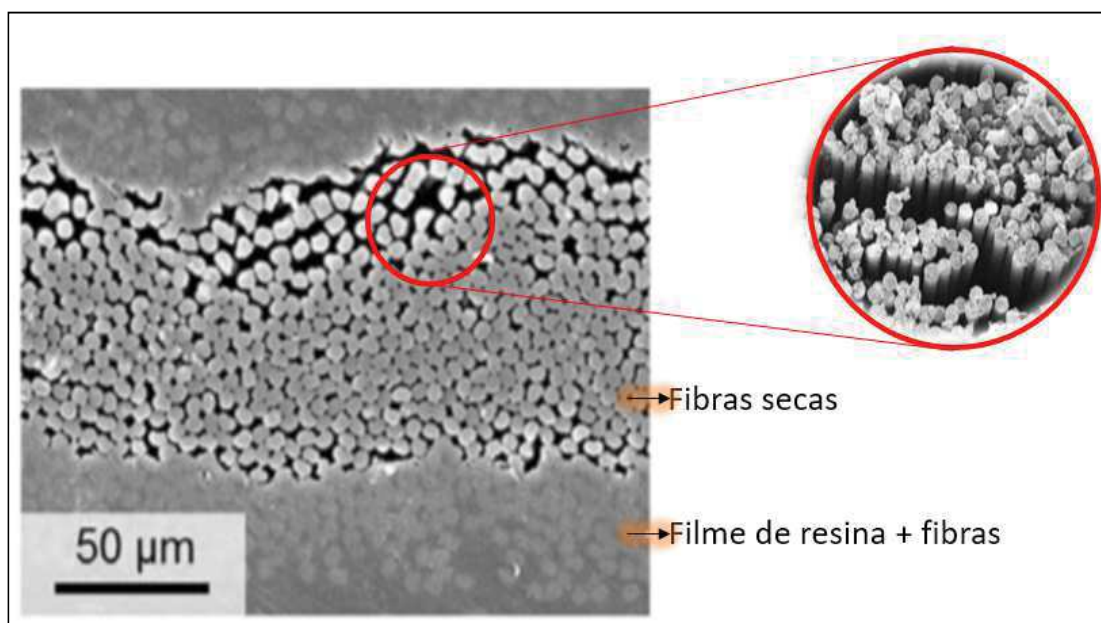
Devido à grande quantidade de imagens, estas não serão apresentadas, mesmo porque ao longo dos tempos de envelhecimento não houve alteração do resultado. Os pontos pretos largos (um em cada painel) são discos de fita adesiva de 127 mm de diâmetro, que foram colocados propositalmente nos painéis, antes da inspeção, que tem a função de referência, caso algum defeito seja encontrado. As configurações do equipamento, uma vez calibradas para cada espessura, permaneceram constantes para todos os painéis. Ensaio de Arquimedes também foram realizados para averiguar a porcentagem de vazios e são apresentados no próximo tópico.

4.9 MÉTODO DE ARQUIMEDES

As porcentagens de fibra, resina e vazios medidas em volume foram calculadas de forma teórica, utilizando o método de Arquimedes, que estabelece que "um corpo total ou parcialmente imerso em um fluido, recebe do fluido uma força vertical, dirigida para cima, cuja intensidade é igual à da massa do fluido deslocado pelo corpo" (RAMOS; BONJORNIO, 2005).

O *prepreg* OOA, como explicado anteriormente, possui parte das suas fibras secas, geralmente, entre duas camadas de filme de resina, como mostra a Figura 60.

Figura 60: Ilustração de um *prepreg* que possui fibra seca, para ser usada como canalizador de vácuo, no seu interior.



Fonte: Adaptação de Mehdikhani, Gorbatikh, Verpoest, Lomov (2019).

Dada esta característica do material, existe a preocupação para que efetivamente ocorra o avanço da cura da resina e, desta forma aumente a sua viscosidade. Com isso, a porcentagem de vazios do compósito pode também aumentar, uma vez que geralmente a reatividade dos materiais de cura em estufa são maiores que as de cura em autoclave e há evidências desse fenômeno registrado por alguns autores (CENTEA; GRUNENFELDER; NUTT, 2014; GRUNENFELDER *et al.*, 2017; KIM; CENTEA; NUTT, 2014; MEHDIKHANI *et al.*, 2019). Contudo, as análises de ultrassom não revelaram este tipo de ocorrência e os valores aqui obtidos também não. A Tabela 19 apresenta os resultados de porosidade obtidos pelo método de Arquimedes no início e final das exposições e novamente fica demonstrado que não houve alteração no teor de vazios.

Tabela 19: Valores para porcentagem de fibra, resina e vazios ao longo do tempo de exposições.

Refrigeração (meses)	Exposição ao ambiente (dias)	Quantidade de fibra (%)	Quantidade de resina (%)	Quantidade de vazios (%)
novo	5	49,50	49,54	0,95
novo	45	49,81	49,62	0,56
36 meses	5	49,26	50,24	0,51
36 meses	45	49,70	49,47	0,84

Fonte: Próprio autor.

Havia a expectativa de que alguma variação fosse detectada nesses ensaios, devido aos resultados obtidos anteriormente, nos resultados provenientes dos ensaios de ponto de gel e DSC, que mostraram avanço da reação de cura da resina. Segundo Centea e colaboradores (2014), esse fenômeno pode vir acompanhado de alterações significativas, geralmente, aumento do volume de resina, redução da viscosidade e formação de porosidade durante a cura. Uma explicação para este ocorrido, ausência de alterações nos resultados de Arquimedes, pode ser devido ao comportamento da resina, que como mostrou o ensaio de *flow*, quando devidamente aquecida, flui normalmente, sobrepondo ao efeito do possível envelhecimento.

4.10 DMA SECO E ÚMIDO

Os ensaios de DMA seco e úmido, como explicado anteriormente, foram realizados conforme a norma ASTM D7028 (2015) e são apresentados sob o mesmo tópico, para facilitar a discussão dos resultados que, por sua vez, são complementares.

A Tabela 19 apresenta a média de todos os dados obtidos por DMA dos ensaios a seco estudados no presente trabalho. Pode-se observar que a T_g medida por quaisquer um dos métodos, seja pela *onset* de E' , pico de E'' ou pico de *tan delta*, apesar de apresentar uma certa oscilação de comportamento, tem tendência à redução, quando observados ao longo do tempo, dentro de cada conjunto de exposições que vai até 45 dias.

A T_g medida pela *onset* de E' para o *pregreg* novo com 5 dias de exposição foi de 154 °C, sendo que na condição de recém-fabricado, como informado pela empresa Toray, a T_g obtida para esse mesmo lote foi 165°C e, após 45 dias de exposição, houve um decaimento chegando

a 143°C. Ao avaliar a Tg para o *prepreg* envelhecido por 36 meses de armazenamento e com 45 dias de exposição ao ambiente, ou seja, o maior tempo de envelhecimento; o valor encontrado foi de 135°C. Isso mostra que, apesar das variações observadas nos resultados, a tendência é de diminuição da Tg. Existe, porém, um efeito ambíguo do comportamento da Tg desse material entre a condição do material novo e refrigerado por 27 meses e exposto ao ambiente de 5 a 35 dias; em que as Tgs demonstram uma tendência crescente, embora o limite de validade do material, como recomendo pela Toray, é 24 meses a -18 °C com posterior exposição ao ambiente por aproximadamente 25 dias. Após o período de 27 meses e 35 dias, as Tgs voltam a diminuir, sendo que, para as exposições de 45 dias, as Tgs são homogeneamente baixas, principalmente depois do armazenamento por 30 meses, quando os valores obtidos para a transição vítrea resultam no limite inferior e após 36 meses de armazenamento e 15 dias de exposição, a Tg registrada é a mesma obtida para o material novo com 45 dias de exposição, 145 °C.

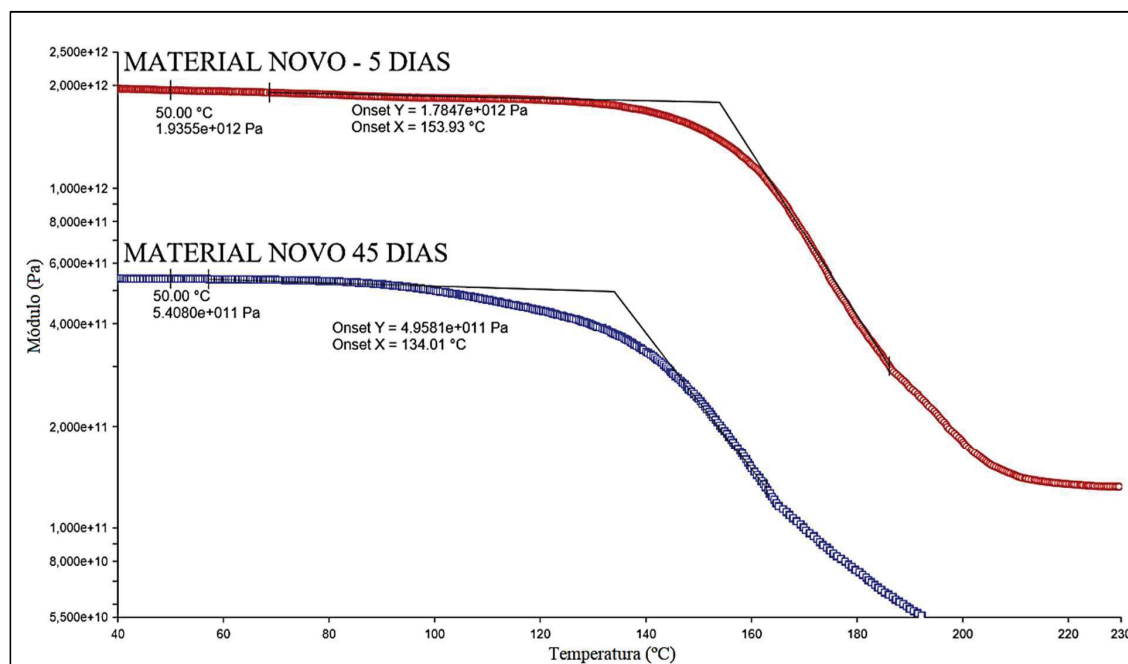
Tal fato pode ser explicado pela consideração, de que a reação de cura avançou lentamente e não causou prejuízo na formação da rede tridimensional da resina epóxi até 27 meses e 35 dias e ainda favoreceu ao *prepreg*, que atingisse o maior grau de cura possível (dentro do mesmo ciclo de cura), aumentando a Tg. Por outro lado, após este período, as condições de armazenamento e exposições começam a afetar essa ramificação, diminuindo a quantidade de grupos epóxi e consequentemente, o número de ligações cruzadas e das reações epóxi-amina, levando o material a curar parcialmente em temperatura ambiente. Esse efeito também foi observado nos resultados de HPLC, e afetaram o valor da Tg, que ficou menor.

Os efeitos observados nas Tgs não foram acompanhados pelos módulos de armazenamento (E'), que, apesar de apresentarem oscilações, provavelmente causados por erro humano no momento da fixação dos CDPs nas garras do equipamento; resultaram em propriedades decrescentes ao longo dos tempos de exposição.

Estudos complementares serão necessários, para melhor compreender o comportamento das Tgs do 2511, entre 24 meses de armazenamento e 25 dias de exposição ao ambiente até 27 meses e 35 dias, com gradual redução, após esse período. Esse comportamento pode advir de eventos relacionados à cinética de cura esse assunto não foi tema desta tese e os ensaios de HPLC não foram realizados para todas as condições, como explicado anteriormente e não foi possível identificar as causas desse comportamento. Uma hipótese seria, que o evento observado, se trata simplesmente de uma evidência de que a durabilidade do 2511 seria mais longo do que recomenda o fabricante, e isso possibilitaria a extensão dos tempos armazenamento e exposição ao ambiente.

A Figura 61 apresenta uma comparação dos comportamentos dos ensaios de DMA seco para a condição do material novo com 5 (curva em vermelho) e 45 (curva em azul) dias de exposição ao ambiente.

Figura 61: Comparação dos comportamentos dos ensaios de DMA seco para a condição do material novo com 5 (curva em vermelho) e 45 (curva em azul) dias de exposição ao ambiente.



Fonte: Produção do próprio autor.

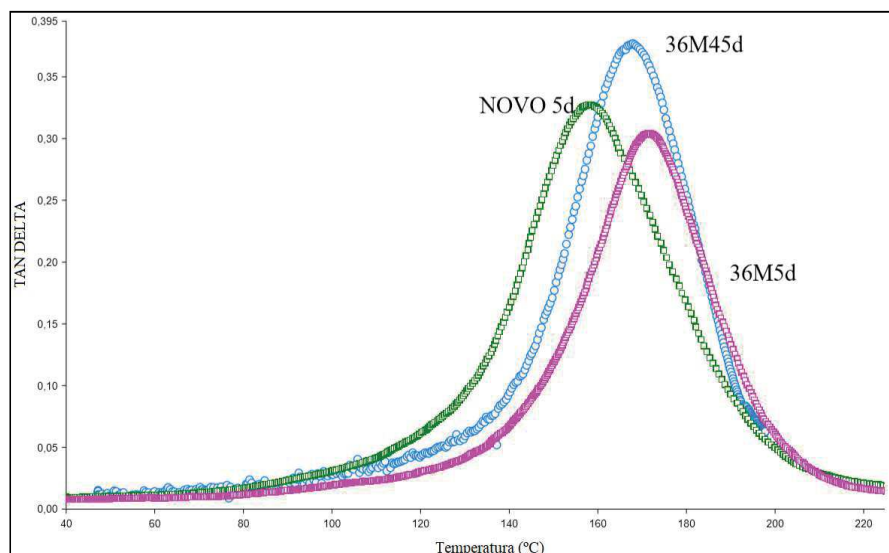
Se observada a Tabela 20 como um todo e a Figura 62 verifica-se que os valores de E' tendem a diminuir com o aumento das exposições, indicando que a rigidez do compósito processado é afetada pelo envelhecimento do *prepreg* utilizado em sua fabricação. Os dados, na sua íntegra, podem ser vistos no Apêndice.

Tabela 20: Valores médios iniciais (5 dias) e finais (45 dias) dos dados obtidos das curvas de DMA seco.

Exposição -18 °C (meses)	Exposição Ambiente (dias)	T _{onset} de E' (°C)	E' (10 ¹¹) a 50 °C Pa	T _{pico} de E'' (°C)	E'' (10 ¹¹) Pa	T _{pico} tan delta (°C)	Tan Delta
Referência	0	165	23,0	185	1,3	192	0,30
Novo	5	154	19,0	165	2,5	172	0,31
Novo	45	145	13,1	158	1,5	166	0,33
6	5	155	11,8	164	1,5	171	0,31
6	45	144	7,0	157	1,8	166	0,42
12	5	160	10,2	170	1,3	177	0,30
12	45	150	9,3	160	1,2	167	0,33
18	5	162	6,0	172	0,7	179	0,40
18	45	146	12,0	164	1,1	173	0,40
24	5	178	7,5	186	1,0	193	0,36
24	45	145	7,6	152	1,0	159	0,33
27	5	172	9,0	176	1,1	180	0,30
27	45	145	6,0	171	0,6	179	0,31
30	5	160	8,0	170	0,9	179	0,34
30	45	147	6,5	156	0,6	164	0,31
33	5	156	6,4	160	1,0	167	0,41
33	45	139	6,4	151	0,7	157	0,37
36	5	147	7,8	158	1,0	168	0,36
36	45	135	6,3	150	0,7	158	0,37

Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 62: Comparação das curvas de DMA seco tan Delta para as condições do material novo com 5 dias de exposição ao ambiente e para o material refrigerado por 36 meses com 5 e 45 dias de exposição ao ambiente.



Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 21 apresenta os resultados médios obtidos para o ensaio do DMA na condição úmida, para os compósitos fabricados com os *prepregs* envelhecidos nos diferentes tempos de exposição à temperatura ambiente.

Comparando-se os dados da Tabela 20 com os provenientes da Tabela 21, verifica-se que, nos corpos de prova úmidos, ocorreu uma redução tanto dos valores de temperatura de transição vítrea como do módulo de elasticidade, e a mesma tendência de aumento da Tg que foi observado nas amostras secas, também foi notada para os CDPs úmidos, com a diferença de que, para os úmidos, esse comportamento foi verificado apenas para as condições de 5 dias de exposição ao ambiente nos tempos de armazenamento entre o “novo” e 24 meses.

A diferença de comportamento dos condicionamentos seco e úmido ocorre, provavelmente, em função da umidade absorvida pelos CDPs que ficaram acondicionados em câmara úmida, a 70 °C e umidade relativa e 85% como recomenda a ASTM D5229 (2020), onde sofrem um envelhecimento acelerado.

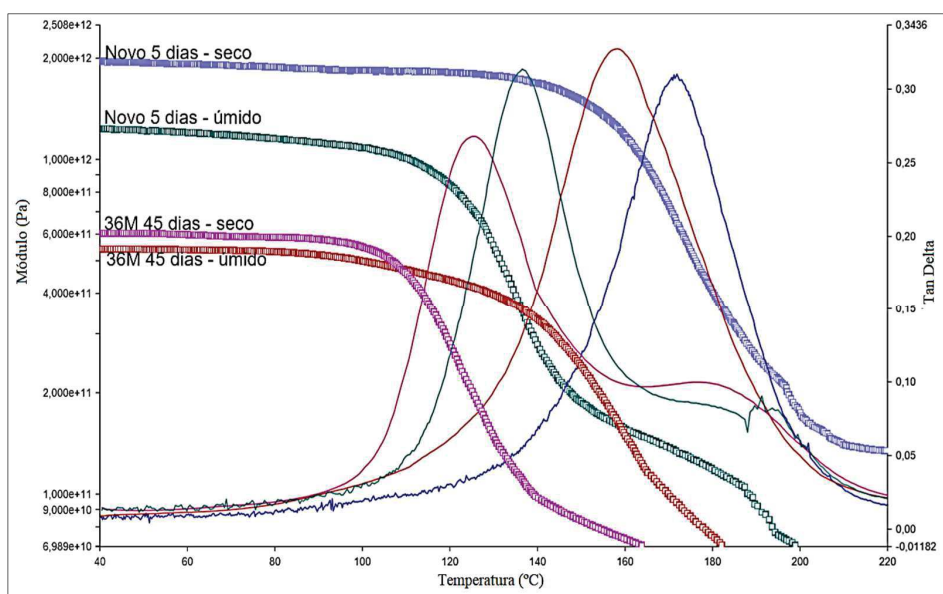
Segundo Soutis e Turkmen,(2001) e Costa e seus colaboradores (2005), ao submeter os compósitos de fibras de carbono/epóxi às condições da norma ASTM D5229 (2020) (70 °C e umidade relativa e 85%,) até a estabilização da absorção difusiva da umidade, esses materiais passam por um processo de plasticização da matriz, promovendo o enfraquecimento da interface entre as fibras e resina, com redução significativa das propriedades mecânicas, como o módulo de elasticidade, além disso há o aumento da movimentação das cadeias poliméricas,

levando à redução do valor da temperatura de transição vítrea.

O efeito de redução da T_g em função da umidade pode ser observado na Figura 63, onde a intensidade do pico de $\tan \delta$, que tende a diminuir com o tempo de exposição a temperatura ambiente, pode indicar uma perda de interação na interface fibra/matriz (MENARD, 2008).

Em outras palavras, o ensaio de DMA seco sugere que tanto as propriedades térmicas do compósito (T_g) como as mecânicas (E' , $\tan \delta$) são afetadas pelo envelhecimento do prepreg em longo prazo.

Figura 63: Comparação dos comportamentos dos ensaios de DMA seco na condição material novo, com 5 dias de exposição ao ambiente (curva em azul) e DMA úmido para o material novo e com 5 dias de exposição ao ambiente (curva em vermelho).



Fonte: Produção do próprio autor.

Os CDPs laminados com o *prepreg* novo e sem condicionamento úmido serão chamados de secos daqui por diante, e os condicionados conforme a ASTM D5229 (2020), como úmidos.

Os resultados da T_g adquirida com os CDPs úmidos para o material novo foi de 118°C, enquanto, para os CDPs secos, o resultado foi de 154°C.

Já os cupons de DMA que foram fabricados com os *prepregs* que ficaram em exposição prolongada, 36 meses e 45 dias, o valor obtido para as T_g s úmida e seca respectivamente foram 105°C e 135°C. Nota-se também, que na condição úmida, não só os valores da T_g reduziram, mas também a propriedade do módulo elástico, E' .

Os CDPs fabricados a partir do mesmo laminado, quando expostos à umidade, resultam em E' menores do que os resultantes das condições secas.

O E' do *preg* novo com 5 dias de exposição na condição seca foi de 1,9 GPa, enquanto o condicionado, originados da mesma placa, foi de 1,25 GPa e para 36 meses e 45 dias de exposição, os secos resultaram em 0,63 GPa e os úmidos, 0,56 GPa.

Vale comentar que, em função de problemas no condicionamento, os corpos de prova originados das placas fabricadas com os *pregs* armazenados por 18 meses em refrigerador não foram ensaiados. Todos os dados gerados para o DMA úmido podem ser vistos no Apêndice.

Tabela 21: Valores médios iniciais (5 dias) e finais (45 dias) dos dados obtidos das curvas de DMA úmido.

Exposição -18 °C (meses)	Exposição Ambiente (dias)	T _{onset} de E' (°C)	E' (10 ¹¹) a 50 °C Pa	T _{pico} de E'' (°C)	E'' (10 ¹¹) Pa	T _{pico} tan delta (°C)	Tan Delta
Referência	0	121	17,0	138	1,00	144	0,30
Novo	5	118	12,5	135	1,32	144	0,28
Novo	45	110	8,2	127	0,86	135	0,26
6	5	115	6,8	130	0,72	137	0,23
6	45	110	7,9	127	0,83	135	0,26
12	5	113	8,9	130	0,92	139	0,25
12	45	103	8,3	122	0,86	130	0,27
24	5	115	7,8	130	0,86	139	0,25
24	45	104	9,0	121	0,94	129	0,28
27	5	109	7,4	126	0,82	134	0,26
27	45	102	5,6	116	0,67	123	0,28
30	5	109	6,1	127	0,76	134	0,28
30	45	101	6,1	114	0,68	120	0,30
33	5	110	4,5	125	0,48	131	0,22
33	45	106	7,3	120	0,83	127	0,25
36	5	107	6,2	123	0,66	131	0,27
36	45	105	5,6	120	0,62	126	0,28

Fonte: Produção do próprio autor.

Após a análise de todos os resultados de DMA, pode-se concluir que este é um ensaio que poderia ser usado para avaliação do envelhecimento ou avanço da cura de *prepreg*, apesar de ter gerado alguns resultados que irão requerer estudos posteriores, pois, para curtos períodos de tempo (até 27 meses e 25 ou 35 dias de exposição) pode-se observar um aumento do valor da Tg, porém após 27 meses e 45 dias há redução do valor de Tg. A partir do desenvolvimento do estudo reológico da resina, ficará claro o que realmente está ocorrendo e a partir daí será possível afirmar a eficácia desta técnica.

4.11 CISALHAMENTOS INTERLAMINAR E NO PLANO NAS CONDIÇÕES SECA E ÚMIDA

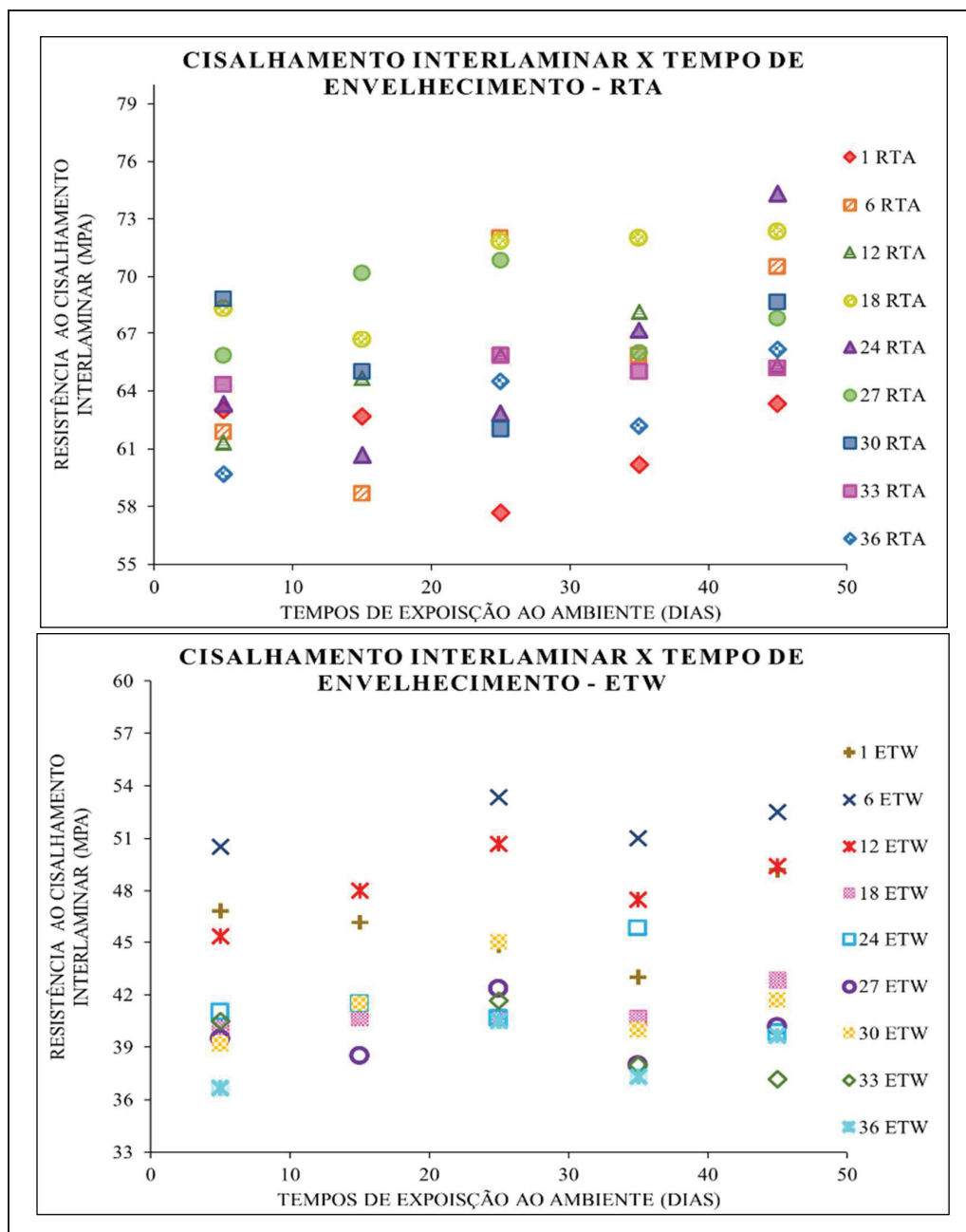
As análises dos dados dos ensaios mecânicos estáticos, ILSS (cisalhamento interlaminar - τ_{13}) e IPS (cisalhamento no plano - τ_{12}) foram realizadas neste mesmo tópico para facilitar a abordagem deles. Para os ensaios de ILSS, os dados de condicionamento seco e úmido foram agrupados no mesmo gráfico, a fim de melhor compreender os resultados em função do envelhecimento e a influência da umidade no comportamento do material, como mostra a Figura 64.

Com base na Figura 64, verifica-se que o valor de resistência ao cisalhamento interlaminar para o compósito produzido com o *prepreg* novo com 5 dias de exposição foi de 63,0 MPa; com 45 dias foi de 63,3MPa e com 36 meses e 45 dias de exposição foi de 66,2 MPa. Ou seja, os valores de ILSS não variaram em função do tempo de envelhecimento do *prepreg* estudado.

Já para a condição úmida, verifica-se que os valores de ILSS apresentaram uma redução quando comparados com a condição seca. Porém, dentro dos mesmos tempos de armazenamento, as variações não são significativas, como mostra a Tabela 22 e Tabela 23.

Quando são comparados os valores entre tempos de armazenamento há algum decaimento, como apresentado na Tabela 23. Assim, para o material novo, o valor de ILSS na condição úmida é 49 MPa para o compósito produzido com o *prepreg* com 5 dias de exposição e com 45 dias, foi de 50 MPa. Contudo, se os valores obtidos com 36 meses e 45 dias de exposição forem comparados com os primeiros dados obtidos, nota-se uma redução de 20%, visto que os últimos resultados ficaram em torno de 40 MPa.

Figura 64: Apresentação dos resultados de cisalhamento interlaminar seco e úmido para os diferentes tempos de envelhecimento estudados.



Fonte: Produção do próprio autor.

Como explica Wang e seus colaboradores, o ensaio de ILSS pode ser afetado por dois eventos: porosidade e aspectos da interface fibra/matriz. Isso facilita o entendimento dos resultados obtidos neste ensaio, tanto para os ensaios a seco, como para os ensaios com os CDPs condicionados. No primeiro caso, CDPs secos, como demonstrou a avaliação de ultrassom, os

CDPs não tinham porosidade e por isso a baixa variação nos resultados obtidos. Já para os CDPs que absorveram umidade, a redução também é explicado pelo efeito de plasticização que ocorre na matriz polimérica com a absorção de umidade e enfraquecimento da interface fibra/matriz (CUNHA, COSTA, & REZENDE, 2006; WANG, ZHENG, & ZHENG, 2011).

Tabela 22: Valores médios dos dados obtidos de ILSS seco.

Tempo de Refrigeração (meses)		Cisalhamento Interlaminar (MPa)				
		Exposição ao ambiente (dias)				
		5	15	25	35	45
1	Média	63,0	62,7	57,7	60,2	63,3
	Desv Pad	±2,6	±2,9	±2,0	±2,8	±3,0
6	Média	61,8	58,7	72,0	65,8	70,5
	Desv Pad	±2,7	±3,5	±3,4	±2,9	±2,0
12	Média	61,3	64,7	65,8	68,2	65,3
	Desv Pad	±3,4	±1,5	±5,0	±4,1	±0,5
18	Média	68,3	66,7	71,8	72,0	72,3
	Desv Pad	±1,6	±3,8	±1,3	±2,3	±1,0
24	Média	63,3	60,7	62,8	67,2	74,3
	Desv Pad	±1,9	±2,1	±2,5	±2,2	±0,8
27	Média	65,8	70,2	70,8	66,0	67,8
	Desv Pad	±4,1	±2,9	±1,9	±3,0	±1,9
30	Média	68,8	65,0	62,0	-	68,7
	Desv Pad	±4,8	±2,5	±2,2	-	±1,4
33	Média	64,3	-	65,8	65,0	65,2
	Desv Pad	±1,9	-	±3,0	±3,2	±1,7
36	Média	59,7	-	64,5	62,2	66,2
	Desv Pad	±6,2	-	±1,8	±3,7	±4,0

Fonte: Produção do próprio autor.

Note, que em algumas exposições, não há resultados, pois, houve problemas na máquina de ensaios, invalidando estes dados.

Tabela 23: Valores médios dos dados obtidos de ILSS -úmido.

Tempo de Refrigeração (meses)		Cisalhamento Interlaminar (MPa)				
		Exposição ao ambiente (dias)				
		5	15	25	35	45
1	média	46,8	46,2	44,8	43,0	49,2
	Desv Pad	±1,8	±1,7	±1,5	±0,9	±1,7
6	média	50,5	41,2	53,3	51,0	52,5
	Desv Pad	±1,0	±1,2	±1,2	±1,3	±1,0
12	média	45,3	48,0	50,7	47,5	49,4
	Desv Pad	±1,8	±2,3	±2,1	±0,8	±1,1
18	média	40,2	40,7	40,7	40,7	42,8
	Desv Pad	±0,8	±0,5	±0,5	±0,5	±1,9
24	média	41,0	41,5	40,7	45,8	39,8
	Desv Pad	±1,3	±1,2	±0,5	±1,9	±0,8
27	média	39,5	38,5	42,3	38,0	40,2
	Desv Pad	±1,0	±0,5	±0,5	±0,6	±1,3
30	média	39,2	41,5	45,0	40,0	41,7
	Desv Pad	±0,4	±1,8	±1,4	±0,9	±1,6
33	média	40,5	-	41,7	38,0	37,2
	Desv Pad	±1,4	-	±1,8	±0,6	±1,2
36	média	36,7	-	40,5	37,3	39,7
	Desv Pad	±0,8	-	±1,4	±1,0	±0,5

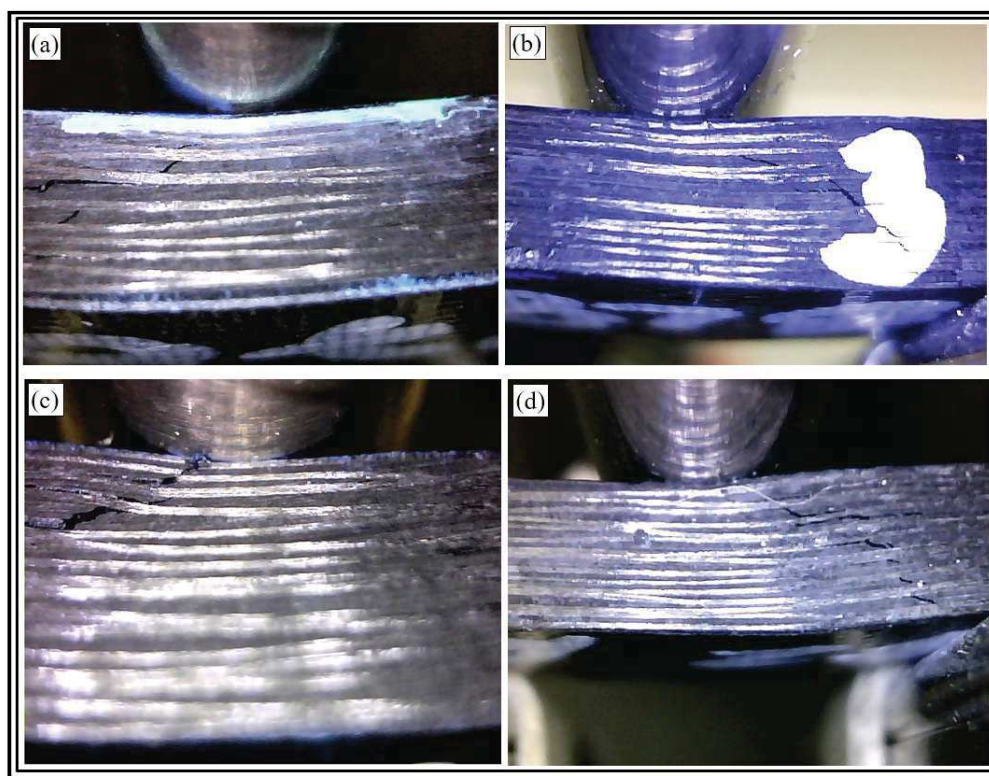
Fonte: Produção do próprio autor.

Outra análise realizada, além da gráfica, foi a análise estatística dos resultados usando o programa STAT17 Rev. G e o valor encontrado para o desvio padrão dos valores médios foi relativamente baixo e não excederam 6,5% entre si, o que corrobora para afirmar que os valores não variaram significativamente, apesar das variações dos condicionamentos antes da cura (armazenamento e exposição ao ambiente) (CMH17 COMITEE, 2012).

Apesar da baixa variação, a dispersão entre os dados foi elevada e os dados se misturam, a ponto de superar as possíveis diferenças entre o material novo e o envelhecido. Isto pode indicar que, para esta propriedade não haja alteração no desempenho mecânico em função do envelhecimento, como já foi relatado por outros autores (COLE *et al.*, 1991; GAGAUZ; KAWASHITA; HALLETT, 2017; JONES; NG; MCCLELLAND, 2008; MEHDIKHANI *et al.*, 2019).

Ainda na tentativa de identificar diferenças entre as várias exposições de ILSS, foi realizada uma análise nos modos de falha, mesmo assim, nada conclusivo foi observado. A Figura 65 apresenta algumas fotos do início e do fim das exposições.

Figura 65: Imagens dos modos de falha dos corpos de prova de cisalhamento interlaminar: (a) ILSS seco - novo 5 dias, (b) ILSS seco 37 meses 45 dias, (c) ILSS úmido - novo 5 dias, (d) ILSS úmido- 37 meses 45 dias.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os ensaios de IPS, foram realizados conforme a norma ASTM D3518(2018) e por isso a resistência à tensão foi avaliada até o limite de 5% de deformação e os módulos, obtidos entre 2000 e 4000 $\mu\epsilon$ (*micro strain* ou deformação elástica adimensional; $\epsilon=\Delta L/L$), região elástica da curva.

Diferentemente do que se esperava, não foram observadas mudanças significativas nos valores dos módulos de cisalhamento, divergindo do que aconteceu no DMA, no qual os resultados de módulo tiveram uma redução significativa. Os resultados de IPS encontram-se apresentados na Tabela 24, que mostra os módulos para a condição de ensaios a seco e a Tabela 25, os úmidos e a Tabela 26 e Tabela 27 trazem os dados de resistência do IPS seco e úmido, respectivamente.

Tabela 24: Valores médios dos dados de Módulo IPS - seco.

Tempo de Refrigeração (meses)		Cisalhamento no Plano (GPa)				
		Exposição ao ambiente (dias)				
		5	15	25	35	45
1	média	3,57	3,50	3,40	3,40	3,43
	Desv Pad	±0,05	0,00	0,00	0,00	±0,05
6	média	3,40	3,38	3,42	3,43	3,28
	Desv Pad	±0,09	±0,04	±0,04	±0,05	±0,04
12	média	3,52	3,50	3,42	3,40	3,43
	Desv Pad	±0,04	0,00	±0,04	0,00	±0,05
18	média	3,50	3,40	3,42	3,45	3,50
	Desv Pad	±0,00	0,00	±0,04	±0,05	±0,06
24	média	3,48	3,42	3,40	3,38	3,47
	Desv Pad	±0,04	±0,04	0,00	±0,04	±0,05
27	média	3,68	3,60	3,58	3,48	3,50
	Desv Pad	±0,08	±0,13	±0,04	±0,08	0,00
30	média	3,58	3,53	3,47	3,40	3,38
	Desv Pad	±0,04	±0,08	±0,08	±0,06	±0,04
33	média	3,52	3,43	3,48	3,40	3,46
	Desv Pad	±0,08	±0,05	±0,04	0,15	±0,05
36	média	3,43	3,43	3,42	3,47	3,40
	Desv Pad	±0,05	±0,05	±0,04	±0,08	0,00

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 25: Valores médios dos dados de Módulo IPS - úmido.

Tempo de Refrigeração (meses)		Cisalhamento no Plano (GPa)				
		Exposição ao ambiente (dias)				
		5	15	25	35	45
1	média	2,98	2,90	2,93	2,90	2,92
	Desv Pad	±0,04	0,00	±0,05	±0,00	±0,04
6	média	2,62	2,58	2,47	2,42	2,50
	Desv Pad	±0,04	±0,08	±0,05	±0,04	0,00
12	média	2,53	2,52	2,47	2,47	2,43
	Desv Pad	±0,05	±0,04	±0,05	±0,05	±0,05
18	média	2,58	2,52	2,50	2,50	2,48
	Desv Pad	0,12	±0,04	0,00	±0,06	±0,04
24	média	2,58	2,53	2,58	2,45	2,48
	Desv Pad	±0,04	±0,05	±0,05	±0,06	0,12
27	média	2,57	2,52	2,53	2,52	2,50
	Desv Pad	±0,05	±0,04	±0,08	±0,04	0,00
30	média	2,52	2,42	2,48	2,48	2,48
	Desv Pad	±0,04	±0,04	±0,04	±0,04	±0,04
33	média	2,57	2,52	2,53	2,52	2,50
	Desv Pad	±0,05	±0,04	±0,08	±0,04	0,00
36	média	2,50	2,53	2,54	2,52	2,48
	Desv Pad	0,00	±0,05	±0,05	±0,04	±0,04

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 26: Valores médios dos dados de Resistência do IPS - seco.

Tempo de Refrigeração (meses)		Cisalhamento no Plano até a tensão de 5% (MPa)				
		Exposição ao ambiente (dias)				
		5	15	25	35	45
1	média	70,50	69,50	64,67	65,80	67,50
	Desv Pad	±1,05	±1,64	±0,52	±0,84	±0,58
6	média	65,50	66,20	66,40	66,17	65,83
	Desv Pad	±1,87	±0,84	±1,14	±0,98	±0,41
12	média	66,67	69,33	63,50	64,00	65,83
	Desv Pad	±0,82	±0,58	±1,05	±0,71	±0,41
18	média	64,80	63,33	64,75	64,67	66,60
	Desv Pad	±0,84	±0,52	±0,50	±1,03	±0,55
24	média	65,00	64,50	64,83	65,00	66,33
	Desv Pad	±0,71	±0,55	±0,98	±0,71	±0,52
27	média	71,60	68,67	67,33	66,00	64,33
	Desv Pad	±2,30	±1,15	±0,52	±1,79	±0,52
30	média	69,40	66,50	67,17	64,50	64,83
	Desv Pad	±3,21	±1,05	±1,60	±1,22	±1,33
33	média	66,80	63,00	67,00	66,60	65,75
	Desv Pad	±1,30	±2,65	±1,00	±1,67	±0,50
36	média	65,67	64,25	66,00	67,67	65,00
	Desv Pad	±1,03	±0,50	±0,71	±1,53	±0,71

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 27: Valores médios dos dados de Resistência do IPS - úmido.

Tempo de Refrigeração (meses)		Cisalhamento no Plano (MPa)				
		Exposição ao ambiente (dias)				
		5	15	25	35	45
1	média	44,50	42,80	39,50	40,00	40,60
	Desv Pad	±1,38	±1,64	±0,55	±1,26	±0,89
6	média	50,80	49,83	49,67	49,00	48,60
	Desv Pad	±1,10	±0,75	±0,82	±0,63	±0,89
12	média	41,50	41,50	37,83	38,67	38,33
	Desv Pad	±0,55	±0,84	±0,41	±1,03	±0,52
18	média	38,50	38,67	37,00	36,83	36,80
	Desv Pad	±1,05	±1,03	0,00	±0,41	±0,45
24	média	39,60	38,00	37,00	36,00	34,50
	Desv Pad	±0,55	0,00	±0,71	0,00	±0,71
27	média	41,80	41,83	37,67	37,00	37,00
	Desv Pad	±1,30	±0,41	±0,52	0,00	0,00
30	média	39,33	36,80	39,00	35,80	36,80
	Desv Pad	±0,58	±0,84	0,00	±0,45	±0,45
33	média	40,67	39,67	39,33	39,67	39,60
	Desv Pad	±0,82	±0,82	±0,82	±0,82	±0,55
36	média	40,67	39,60	39,40	39,83	38,33
	Desv Pad	±0,52	±0,55	±0,55	±0,75	±0,52

Fonte: Produção do próprio autor.

Um aspecto interessante aparece no comportamento dos dados de módulo do IPS. Da mesma forma que nos ensaios de DMA, nestes testes também houve um aumento no valor do módulo de elasticidade dos CDPs secos fabricados com os *prepregs*, entre as condições “novo” e 27 meses, com até 35 dias exposição ao ambiente. Na condição úmida, essa mesma tendência

pode ser notada; e a elevação dos resultados obtidos, obedece ao mesmo padrão, ou seja, aumenta até 24 meses e depois volta a diminuir. Outra ressalva pode ser feita quanto às exposições de 45 dias, ainda comparando com os resultados do IPS com os de DMA, uma vez que houve o decaimento dos valores de módulo do IPS entre a condição “novo” e 6 meses e, depois disso, os resultados tendem a oscilar, porém sem grandes variações, até o último tempo de armazenamento (36 meses).

Já com relação aos resultados de resistência à tensão de cisalhamento, o comportamento observado nos resultados de módulo deste mesmo ensaio, não acontece e, ainda que os valores de resistência oscilem, nada pode ser concluído quantos às variações desta propriedade, tanto para os ensaios a seco, quanto para os realizados na condição úmida.

O que se verifica é que, há a mudança de comportamento dos corpos de prova, apenas quando são comparados os ensaios condicionados em câmara úmida e os secos. Na condição seca, com o *pregreg* novo (5 dias de exposição) o resultado do teste foi de 70,5 MPa; com 45 dias, ainda com o *pregreg* novo, foi de 67,5 MPa. Já com 25 dias o resultado foi de 64,7 MPa, e com 36 meses e 45 dias de exposição, o valor encontrado foi de 65 MPa.

Os ensaios condicionados, apresentam redução dos valores de resistência à tensão de cisalhamento no plano, sendo que nos CDPs com *pregreg* novo e 5 dias de exposição, esse valor é de 44,5 MPa; com 45 dias, 40,6 MPa e para 25 dias, 39,5 MPa. Depois de 36 meses e 45 dias de exposição, a resistência cai à 38,3 MPa.

Os valores de módulo, ainda observando o IPS, apresentaram os seguintes resultados: *pregreg* novo, com 5 dias de exposição seco, 3,57 GPa e o úmido 2,98 GPa; com 45 dias seco 3,4 GPa e o úmido, 2,9; para 25 dias, o seco resultou em 3,9 GPa e o úmido com 35 dias, 2,9 GPa; para 36 meses e 45 dias de exposição, para o seco obteve-se 3,4 GPa e no úmido 2,5 GPa. Esta redução dos valores de cisalhamento com o condicionamento higrotérmico, seja para o módulo de cisalhamento como para resistência ao cisalhamento, pode ser explicada pelo efeito de plasticização que o ocorre na matriz polimérica com a absorção de umidade, como já foi detalhado anteriormente (CUNHA; COSTA; REZENDE, 2006).

Um fato que ocorreu nos ensaios de resistência foi que, à medida que o material ficava mais envelhecido, principalmente nos testes a seco, o material perdia a resistência ao cisalhamento antes de alcançar os 5% de deformação, demonstrado a perda da sua capacidade elástica. Contudo, esse efeito não foi percebido de forma homogênea em nenhuma das condições, seco ou úmido, a ponto de eliminar quaisquer dos conjuntos de CDPs, independentemente do seu condicionamento ou envelhecimento. O máximo de CDPs afetados foram 3, entre os 6, que foram ensaiados em cada exposição. As ocorrências foram nas

condições de 25 meses e 15 dias, sendo 3 CDPs excluídos das análises, em 33 meses com 15 (3 CDPs), 25 (3 CDPs) e 45 dias (2 CDPs) e quando alcançou 36 meses, para 15 (2 CDPs) e 35 dias (3 CDPs). Em todos os casos, as falhas ocorreram de forma aleatória entre 4,5% e 3,5% de deformação.

Apesar do aparecimento de falhas prematuras, não houve diminuição ou elevação significativa das propriedades e se os valores dos corpos de prova eliminados fossem mantidos nas análises, pouca ou nenhuma diferença seria percebida. Esta observação só foi possível, a partir das análises dos gráficos gerados pelas máquinas de ensaios. Para uma melhor investigação desse efeito, mais ensaios serão necessários e poderão ser realizados em trabalhos futuros.

Com tudo isso, pode-se concluir que, observando os ensaios de resistência de cisalhamento no plano assim como os de ILSS, que eles foram pouco conclusivos.

Já os resultados de módulo, obtidos do IPS, poderiam ser utilizados, para a análise de envelhecimento, porém, assim como no DMA, mais estudos são necessários para compreender o que provoca o aumento das propriedades para as condições 27 meses até 35 dias, a seco, e no caso dos ensaios úmidos 24 meses e 25 dias, a fim de averiguar se esses resultados representam vida útil mais longa ou se há outros processos acontecendo durante o envelhecimento e ensaios.

Esperava-se que os ensaios de IPS apresentassem valores distintos para as condições com e sem envelhecimento, especialmente para os ensaios de módulo, visto que é um ensaio de caracterização das propriedades elásticas, assim como o DMA.

Considerando que os dois ensaios fornecem dados de módulo elástico, o fato do DMA ser capaz de identificar o envelhecimento de forma mais significativa, uma vez que apresentou redução considerável dos valores de E' ; e que o IPS variou de forma muito discreta, pode-se atribuir esta diferença ao fato dos ensaios dinâmicos serem mais sensíveis a mudanças sutis, do que os ensaios estáticos (NELSON *et al.*, 2013). O mesmo ocorreu para os ensaios de resistência de IPS, que praticamente não detectou o envelhecimento. Outra hipótese seria que ensaios de resistência cisalhamento, sejam eles no plano com o IPS ou fora do plano, como o ILSS, não são adequados para identificar este tipo de envelhecimento, apesar de serem ensaios dominados pela resistência da resina.

4.12 RESUMO DOS ENSAIOS ESTUDADOS NO PRESENTE TRABALHO

A Tabela 28 apresenta um resumo de todos os ensaios utilizados no presente trabalho para

identificar o envelhecimento ou o avanço da cura do *prepreg* 2511 submetido a diferentes tempos de exposição à temperatura ambiente.

Foi utilizado “sim” para a técnica que foi capaz de identificar tal envelhecimento; “não” para pouca ou nenhuma sensibilidade na identificação, e “parcial”, para aqueles capazes de identificar o avanço da cura em alguns tempos de exposição.

Com isto, pode-se sugerir que, para o estudo do envelhecimento ou do avanço da reação cura deste *prepreg* nas condições deste trabalho, as técnicas recomendadas e eficientes são: HPLC, tempo de gel, DSC e DMA. Lembrando que são ensaios complementares e não devem ser utilizados e interpretados sozinhos.

Note que não é recomendado extrapolar esse resultado para outros *prepregs*, sem um estudo preliminar.

Tabela 28: Ensaios utilizados nesta tese, para identificar o envelhecimento, ou o avanço da cura, do *prepreg* 2511 submetido a diferentes tempos de exposição.

Técnica	Capacidade de identificação do envelhecimento ou avanço da cura
HPLC	Sim
Flow	Não
Voláteis [1]	Não
Massa por área	Não
Tack	Parcial (para tempos prolongados, a partir de 36 meses)
Tempo de gel	Sim
TGA ¹	Não
DSC	Parcial (usar $T_{g\text{parcial}} + T_{\text{pico}} + \Delta H$)
Ultrassom ²	Não
Método de Arquimedes ²	Não
DMA	Sim
ILSS	Não
IPS	Parcial (módulo para tempos prolongados, a partir de 27 meses para a condição seca e 24 meses, para a úmida)

Fonte: Produção do próprio autor.

5 CONCLUSÕES

Os resultados provenientes das diversas técnicas de caracterização aqui apresentadas evidenciam que um estudo aprofundado sobre a capacidade dos diversos testes em capturar características de envelhecimento, sejam estes físicos, químicos ou mecânicos são válidos, para que se saiba o que cada um destes testes pode responder. Para a indústria estes aspectos são de grande valor, pois podem evitar gastos desnecessários e favorecer o direcionamento para assertividade nas investigações de propriedades dos materiais definindo as técnicas adequadas e capazes de identificar o envelhecimento dos *prepregs*.

Alguns ensaios comumente utilizados na indústria e recomendados nas normas como adequados para identificar características de envelhecimento dos materiais, mostraram não serem tão interessantes, como é o exemplo do ensaio fluxo de resina. Este ensaio, por exemplo, além de muito usado para validar a qualidade do material e recomendado em normas não demonstrou, no presente trabalho, variações significativas, mesmo depois de ter sido exposto ao ambiente de laboratório pelo dobro do tempo recomendado pelo fornecedor.

O ensaio de HPLC, por outro lado, se mostrou muito eficiente e adequado para identificação do envelhecimento ou avanço da cura de *prepreg*.

O tempo de gelificação da resina, um teste relativamente simples e bastante empírico, foi capaz de identificar que o comportamento do gel muda ao longo dos tempos de exposições; porém, por ser um ensaio não automatizado e depender do julgamento e experiência do operador, para que se tenha um monitoramento de qualidade adequado, e evitar aceite ou descarte de materiais de forma inadequada, ou seja, descartar lotes de materiais válidos e ou aceitar lotes fora da qualidade, requer o acúmulo de dados históricos, para que sejam usados como referência definindo valores de limites máximos e mínimos aceitáveis.

Outro ensaio que demorou a mostrar alterações foi o *tack*, que só detectou o envelhecimento claramente quando o material já estava bem deteriorado. Contudo, mesmo nestes casos, em o que o material já estava praticamente seco, e ainda assim, foi colocado na prensa de teste de *flow*, o material voltou a fluir, tornando-o um ensaio questionável de ser utilizado para avaliação de qualidade dos *prepregs* sem voláteis, como é o caso do 2511.

Para identificar que mudanças ocorreram durante os tempos de exposição do *prepreg*, apenas as técnicas como *flow*, tempo de gelificação e *tack*, não se mostraram suficientes, para determinar se as alterações percebidas nos materiais são reversíveis, ou não, e as técnicas de análise térmica foram importantes para a continuidade deste estudo.

Os ensaios de massa por área e de teor de voláteis foram executados e nestes ensaios

também pouco foi notado no sentido de identificar o envelhecimento do *prepreg*. O ensaio de TGA somente mostrou que não houve absorção de umidade por parte dos *prepregs* durante o envelhecimento e isso descarta a suspeita das alterações do tempo de gelificação terem sido causadas pela umidade e mais uma vez confirma sua sensibilidade de detectar o avanço da cura neste material. Esse fato pode ser decorrente da característica do 2511 que não tem quantidade significativa de voláteis na sua fórmula, já que alguns autores recomendam esses ensaios para validação de *prepregs* solvatados; esse mesmo argumento pode ser utilizado pela baixa variação do *tack*.

As evidências obtidas até aqui direcionam ao entendimento de que, as alterações de comportamento do material, são por causa de possíveis avanços da reação, caracterizando, consequentemente, a possibilidade de envelhecimento químico, não apenas o físico, como se suspeitava no início.

A técnica de DSC é sensível para detectar envelhecimento ou avanço da cura quando se trata de longos tempos de exposição. Porém, para tempos curtos de exposição, a técnica não apresenta muita sensibilidade, uma vez que os dados tendem a flutuar muito dificultando a interpretação dos resultados, deixando de ser conclusiva.

Dentre os três ensaios mecânicos abordados nesta tese, os únicos que apresentaram resultados que revelaram alterações no material, em função do seu envelhecimento, foram os de DMA e o módulo de IPS, contudo os resultados do módulo de IPS tiveram pouca variação e isso, sem uma base de dados robusta, pode gerar muitas dúvidas, o que leva a descartá-lo, como técnica eficiente para avaliação de envelhecimento.

Os ensaios de resistência ao cisalhamento, seja no plano ou interlaminar, apesar de serem ensaios dominados pela matriz, não mostraram quaisquer alterações significativas que pudessem indicar envelhecimento do *prepreg*.

Sendo assim, em resumo apenas 4 técnicas se demonstraram capazes de identificar o envelhecimento ou o avanço da reação de cura de *prepregs* de forma eficiente e que poderiam ser empregadas na indústria, para este tipo de material: HPLC; tempo de gel; DSC e DMA; técnicas, estas, que se complementam e que não devem ser realizadas e interpretadas individualmente. Além disso, pode-se também concluir, que, mesmo os *prepregs* com envelhecimento de 36 meses com 45 dias de exposição foram capazes de gerar compósitos de boa qualidade, sem porosidade, defeitos e vazios e não demonstraram variação significativa no desempenho dos compósitos quando solicitados em ensaios dominados pela matriz, como ILSS e IPS. O que pode indicar que o *prepreg* OOA tende a possuir uma vida útil superior a informada pelo fabricante.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Há várias oportunidades de trabalhos futuros como fruto dos resultados obtidos por esta tese, a fim de aprimorar a pesquisa aqui começada. Dentre estas podem ser citadas:

1. Estudo da cinética de cura, utilizando DSC no modo isotérmico;
2. Monitoramento dielétrico da cura, para investigar os avanços da resina;
3. Elaborar um modelo matemático para previsão do comportamento do material exposto ao ambiente;
4. Como a variação de espessura afetaria os resultados de qualidade com o material envelhecido;
5. Estudo da aplicação do material envelhecido na fabricação de placa maiores, geometrias complexas, com raio ou ainda em painéis sanduiche;
6. Estudo de variação de porosidade em regiões com raio, em peças complexas;
7. Investigação de outros ensaios mecânicos como forma de identificar os avanços de cura, como ensaios de compressão em laminados contínuos e com a presença de furos, como o *open hole compression*;
8. Estudo do comportamento reológico com materiais OOA envelhecidos;
9. Realizar ensaios com mais um ano de envelhecimento, a fim de identificar se o material não foi afetado mecanicamente ou se o tempo de exposições poderia ser estendido;
10. Estudos de DMA com frequências variadas;
11. Comportamento de cura deste material em outros equipamentos, diferentes da estufa, como ferramental aquecido, prensa entre outros, para verificar se, ao alterar o processo de cura o envelhecimento ficaria mais evidente;
12. Realizar variações na cura, promovendo a cura com e sem patamar intermediário, uma vez que o patamar intermediário poderia camuflar o envelhecimento no curto espaço de tempo;
13. Realizar ensaios de *flow* e voláteis com laminados maiores e mais espessos, para checar se isso afetaria o comportamento do ensaio, com o material envelhecido;
14. Realizar ensaios fora do plano, como o ensaio de tensão interlaminar (ILT);
15. Investigar os eventos relacionados a cinética de cura observados nos ensaios de DMA.

PRODUÇÕES CIENTÍFICAS GERADAS

As produções científicas geradas até o momento foram:

Artigo publicado na Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, em 22 de abril de 2017.

Fernanda Guilherme, Silvana Navarro Cassu, Milton Faria Diniz, Tanila Penteado de Faria Gonzales Leal, Natália Beck Sanches e Rita de Cássia Lazzarini Dutra. *Evaluation of OOA epoxy system*. Polímeros: Ciência e Tecnologia.

Artigo aceito no Congresso ABPol, em 2 de maio de 2019

Tanila Penteado de Faria Gonzales Leal, Edson Cocchieri Botelho, Michelle Leali Costa
Estudo de Envelhecimento de Pre-preg Carbono-epóxi de cura em estufa por Análise Dinâmica Mecânica DMA

Artigo enviado para Revista *Composites: Part A*

Tanila Penteado de Faria Gonzales Leal, Edson Cocchieri Botelho, Michelle Leali Costa
Assessment on 2511 Out of Autoclave Carbon Epoxy Prepregs

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, D. What's the most important type of mechanical test for composites? **Composite World Magazine**, Cincinnati, n. 12, 27 dez. 2017. Disponível em: <https://www.compositesworld.com/articles/whats-the-most-important-type-of-mechanical-test-for-composites>. Acesso em 15 fev. 2018.

ALMEIDA, C. N. **Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi DGEBA/etilenodiamina modificado com nanoplateformas de silsesquioxano substituídas com grupos esteres**. 2005. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista - Campus de Ilha Solteira, 2005. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp040622.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2019.

ASHRAE Technical Committee 9.11, **Clean spaces**, Ashrae Design Guide for Cleanrooms - Fundamentals, Systems, and Performance. Atlanta, ASHRAE, 2017. Disponível em: <https://www.ashrae.org>. Acesso em: 12 jul. 2018.

ARMY RESEARCH LABORATORY. **Manufacturing of a composite tailcone for an XM-1002 training round**. 2008. Aberdeen: Army Research Laboratory- Aberdeen Proving Ground, 2008. Disponível em: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a478353.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2018.

AUGUSTSSON, C. **Nm epoxy handbook**. 3. ed. Ytterby: Nils Malmgren AB, 2004.

AVIÕES DO FUTURO. **Acontece na Boeing**. Seattle, dez 2015 Disponível em: <http://www.boeing.com.br/acontece-na-boeing/avioes-do-futuro.page>. Acesso em: 22 maio. 2017.

BAIR, H. E. *et al.* **Thermal characterization of polymeric materials**. Morristown: Academic Press, 1981.

BANDEIRA, C. F. **Avaliação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos**. 2011. 177 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/94383>. Acesso em: 7 ago. 2017.

BASHEER, M.; KARUNAKAR, P.; SUNDAR, K. Applications of fibre reinforced composite polymer in constructions. **International Journal of Latest Research in Engineering and Technology**, India, v. 2, n. 3, p. 30–37, mar. 2016.

BERNAL, C. *et al.* Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 849-855, jan. 2002. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000500023. Acesso em: 28 set 2016.

BOYLE, M. A.; MARTIN, C. J.; NEUMER, J. Composites. *In: ASM handbook*. 8. ed. v. 21., Materials Park, ASM International, 2017. p. 434 – 441. Disponível em: https://www.asminternational.org/documents/10192/22533690/06781G_ToC_2018+%281%29.pdf. Acesso em: 13 jun 2015.

BRANDÃO, M. P. **Materiais avançados 2010-2022**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), 2008.

BUDELMANN, D.; SCHMIDT, C.; MEINERS, D. Prepreg tack: a review of mechanisms, measurement, and manufacturing implication. **Polymer Composites**, Nova Jersey, v. 41, p. 3440-3458, maio 2020, Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pc.25642>. Acesso em: 21 jun. 2020.

BUETTNER, O. A. **Composite aircraft**. Depositante: A. Buettner Composite Aircraft. US2421742A. Depósito: 3 set. 1943. Concessão: 10 jun. 1947.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro, 9. ed. LCT, 2016.

CANAVEROLO, S. V. J. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo, Artliber, 2004.

CÂNDIDO, G. M.; ALMEIDA, S. F. M.; REZENDE, M. C. Processamento de Laminados de Compósitos Poliméricos Avançados com Bordas Moldadas. **Polímeros**, São Carlos, v. 10, n. 1, p. 31–41, 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/po/v10n1/3100.pdf>. Acesso em: 22 jan. 2014.

CAUSSE, N. *et al.* Environmental ageing of aerospace epoxy adhesive in bonded assembly configuration. **Journal of Thermal Analysis And Calorimetry**, Suíça, v. 114, n. 2, p. 621–628, 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/257616427_Environmental_ageing_of_aerospace_epoxy_adhesive_in_bonded_assembly_configuration, Acesso em: 18 jun 2018.

CENDER, T. A. *et al.* Void reduction during out-of-autoclave thermoset prepreg composite processing. In: INTERNATIONAL SAMPE TECHNICAL CONFERENCE, 2014, Seattle. **SAMPE Technical Proceedings**. Diamond Bar, SAMPE North America, 2015. Disponível em: <https://www.nasampe.org/store/viewproduct.aspx?id=4414377> . Acesso em: 22 abr. 2018.

CENTEA, T.; GRUNENFELDER, L.; NUTT, S. R. A review of out-of-autoclave prepregs - material properties, process phenomena and manufacturing considerations. **Composite Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 70, p132-154, mar 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X12001212>. Acesso em: 12 nov 2016.

CENTEA, T.; HUBERT, P. Modelling the effect of material properties and process parameters on tow impregnation in out-of-autoclave prepregs. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 43, n. 9, p. 1505–1513, set. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X12001212>, acessado em 05 nov 2016.

CHMIELEWSKI, C.; JAYARAMAN, K.; PETTY, C. Processing effects in production of composite prepreg by hot melt impregnation. **Polymer Composites**, Nova Jersey, v. 14, n. 3, p. 257–264, jun. 1993. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.750140311>. Acesso em: 07 nov 2016.

COLE, K. C. *et al.* Room temperature aging of Narmco 5208 carbon-epoxy prepreg. Part I: Physicochemical characterization. **Polymer Composites**, Nova Jersey, v. 10, n. 3, p. 50-61,

jun. 1989. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.750100303>. Acesso em 07 nov 2016.

COLE, K. C. *et al.* Room-temperature aging of Narmco 5208 carbon-epoxy prepreg. Part II: Physical, mechanical, and nondestructive characterization. **Polymer Composites**, Nova Jersey, v. 12, n. 3, p. 203 – 212, jun. 1991. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.750120311>. Acesso em 12 nov 2016.

COMMITTEE ON HIGH-PERFORMANCE STRUCTURAL FIBERS FOR ADVANCED POLYMER MATRIX COMPOSITES *et al.* **High-performance structural fibers for advanced polymer matrix composites**. Washington D. C.: National Academies Press, 2005.

COMPOSITE MATERIALS HANDBOOK COMMITTEE. **Composite Materials Handbook (CMH)-17**, rev. G, Wichita: SAE International, 2012. vol. 1.

COMPOSITES Material. **Composite PRESS.com**, Milão, set. 2017. Disponível em: <https://www.compositespress.com/wikicomposites/composite-material>. Acesso em: 02 maio 2020.

COSTA, M. L. **Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos estruturais via análises térmica e viscosimétrica**. 1998. 162 f. Tese (Doutorado em Química) Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Divisão de Materiais, Instituto de Aeronáutica e Espaço, CTA, São José dos Campos, 1998. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/ITA_ade28644ad3278a94bb41dd14f3b7265. Acesso em: 21 mar 2015.

COSTA, M. L. *et al.* Avaliação térmica e reológica do ciclo de cura do pré-impregnado de carbono/epóxi thermal and rheological evaluation of a carbon/epoxy prepreg cure cycle. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 3, p. 188-197, set. 2003. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282003000300009&script=sci_arttext. Acesso em 21 mar 2015.

CTI REVIEWS. **Chemistry: the practical science**. Boston: Cengage Learning, 2016.

CUNHA, J. A. P.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. Influência de diferentes condições higrotérmicas na resistência à tração de compósitos de fibra de carbono/epóxi modificada. **Polímeros**, São Carlos, v. 16, n. 3, p. 193–201, 2006. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282006000300008&lng=pt&nrm=iso. Acessos em 24 out. 2018.

CUPERTINO, L. F. **Modelagem do módulo de young em nanocompósitos através de inteligência computacional**. 2009. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/15391/15391_1.PDF. Acesso em: 28 jan. 2015.

DONG, A. *et al.* Cure cycle optimization of rapidly cured out-of-autoclave composites. **Materials**, Suíça, v. 11, n. 3, p. 421-436, mar. 2018. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5873000/>. Acesso em 21 jan. 2019.

DUBOIS, M. *et al.* **System and method of determining porosity in composite materials using ultrasound**. Depositante: Lockheed Martin Corporation. WO/2002/006814. Depósito: 13 jul. 2001. Concessão: 24 jan. 2002.

DUBOIS, O.; LE CAM, J. B.; B'EAKEOU, A. Experimental Analysis of Prepreg Tack. *Experimental Mechanics*. **Society for Experimental Mechanics**, Suíça, v.50, p. 599–606, jun. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836811005452>. Acesso em 22 maio 2018.

FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C. Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, n. 4, p. 22–30, dez. 1998. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14281998000400005&script=sci_arttext. Acesso em: 8 jul. 2017.

FERREIRA, M. J. B. **Dinâmica da inovação e mudanças estruturais: um estudo de caso da indústria aeronáutica mundial e a inserção brasileira**. 2009. 267f. Tese (Doutorado em Economia) Universidade Estadual de Campinas Instituto de Economia, Campinas, 2009. Disponível em <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/285652>. Acesso em: 6 out. 2018.

FRAGA, F. *et al.* Physical aging for an epoxy network diglycidyl ether of bisphenol A/m-xylylenediamine. **Polymer**, Amsterdam v. 44, n. 19, p. 5779–5784, set. 2003.

GAGAUZ, I.; KAWASHITA, L. F.; HALLETT, S. R. Understanding the effect of void morphology and characteristics on laminate mechanical properties. In: ICCM INTERNATIONAL CONFERENCES ON COMPOSITE MATERIALS, 21, 2017, Xi'na. **21st International Conference on Composite Materials, ICCM 2017 Xi'na**: ICCM, 2017. Disponível em: <<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85053115963&origin=inward&txGid=2b5da1e7ed17978c3cec03b9a64a7247>>. Acesso em: 8 jun. 2018.

GHAEMY, M.; BEHMADI, H. Study of cure kinetics of DGEBA with optically active curing agents. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, n. 3, p. 1011–1017, 2010. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386103006244>. Acesso em: 25 jul. 2018

GONZÁLEZ, M. G.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on epoxy resins - identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. In: THEOPHILE, Theophanides. **Infrared spectroscopy: materials science, engineering and technology**. Londres, InTech Europe, abr. 2012, v. 1, cap. 13, p. 261-284. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineering-and-technology/applications-of-ftir-on-epoxy-resins-identification-monitoring-the-curing-process-phase-separatio>. Acesso em: 26 abr 2019.

GOTRO, J.; PRIME, R. B. Thermosets. In: MARK, H. F. (Ed.). **Encyclopedia of polymer science and technology**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. v. 12, p. 207–260.

GRUNENFELDER, L. K. *et al.* Effect of prepreg format on defect control in out-of-autoclave processing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 93, p. 88–99, fev. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X16303542>. Acesso em: 12 nov. 2018

GUILHERME, F. **Avaliação de sistema epoxídico de cura fora da autoclave (OOA)**. 2017. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Divisão de

Materiais, Instituto de Aeronáutica e Espaço, CTA, São José dos Campos, 2017.

GUILHERME, F. *et al.* Evaluation of out-of-autoclave (OOA) epoxy system. **Polímeros**, São Carlos, v. 27, n. 4, p. 353 – 361, Dez. 2017. Disponível em: <https://www.redalyc.org/pdf/470/47053658013.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2018.

HADAD, D. K. Physical and chemical characterization of epoxy resins. *In:* MAY, C. (Ed.). **Epoxy resins: chemistry and technology**. 2. ed. Routledge: Taylor & Francis Group, 2018. v. 1, cap. 6, p. 1089-1138.

HANSEN, J. R. The development of winged reentry vehicles. *In:* GARBER, S. (Ed.). **Engineer in charge - a history of the Langley Aeronautical Laboratory, 1917-1958**. Washington D.C.: Scientific and Technical Information Office - National Aeronautics and Space Administration, NASA, 2004. cap. 3, p. 65 – 91.

HU, W.; CENTEA, T.; NUTT, S. Effects of material and process parameters on void evolution in unidirectional prepreg during vacuum bag-only cure. **Journal of Composite Materials**, Thousand Oaks, v. 54, n. 5, p. 633–645, jul. 2019. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0021998319864420>. Acesso em: 10 fev. 2020.

HWANG, S. S. *et al.* Cure kinetics and viscosity modeling for the optimization of cure cycles in a vacuum-bag-only prepreg process. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, Londres, v. 99, p. 2743–2753, set. 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-018-2467-y>. Acesso em: 21 ago. 2019.

JI, K. J. *et al.* Evaluation of Glass Fibre/ Epoxy Prepreg Quality During Storage. **Journal Polymers & Polymer Composites**, Singapura, v. 10, n. 8, p. 599–606, out. 2002. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/285737841_Evaluation_of_Glass_FibreEpoxy_Prepreg_Quality_during_Storage. Acesso em: 13 nov. 2017.

JONES, R. W.; NG, Y.; MCCLELLAND, J. F. Monitoring ambient-temperature aging of a carbon-fiber/epoxy composite prepreg with photoacoustic spectroscopy. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 39, n. 6, p. 965–971, jun. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X08000833>. Acesso em 13 ago. 2017.

JUSTIN, H. Boeing 787 from the ground up. **Aero Magazine**, Seattle, n. 24, p. 17-24, abr. 2006. Disponível em: http://www.boeing.com/commercial/aeromagazine/articles/qtr_4_06/AERO_Q406.pdf. Acesso em: 15 maio 2019.

KARBHARI, V. M. *et al.* **Non-destructive evaluation (NDE) of polymer matrix composites**. Sawston: Woodhead Publishing, 2013.

KIM, D.; CENTEA, T.; NUTT, S. R. Out-time effects on cure kinetics and viscosity for an out-of-autoclave (OOA) prepreg: modelling and monitoring. **Composites Science and Technology**, Amsterdã, v. 100, p. 63–69, Jul. 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/263285017_Out-time_effects_on_cure_kinetics_and_viscosity_for_an_out-of-autoclave_OOA_prepreg_Modelling_and_monitoring. Acesso em: 28 jan. 2016.

KRATZ, J. *et al.* Thermal models for MTM45-1 and Cycom 5320 out-of-autoclave prepreg resins. **Journal of Composite Materials**, Thousand Oaks, v. 47, n. 3, p. 341–352, fev. 2013. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021998312440131>. Acesso em: 28 jan. 2016.

LARBI, S. *et al.* Hygrothermal ageing effect on mechanical properties of FRP laminates. AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS CONFERENCE: AIP. *In: American Institute of Physics conference series - AIP conference proceedings*, Bristol: Institute of Physics (IOP) Publishing, v. 1653, p. 341-352, 2015. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0021998312440131>. Acesso em 30 jan. 2016.

LC resources. **Getting started in HPLC**: section 0. The language of HPLC: a. Glossário de palavras usadas em HPLC com uma breve definição e links para definições mais detalhadas. As palavras estão organizadas em ordem alfabética e sequencial. Disponível em: <http://www.lcresources.com/resources/getstart/a.htm>. Acesso em: 8 abr. 2019.

LEVY, F. N.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 2. ed. Brasília: Blucher, 2016.

LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI, H. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia cum Industria**, Virgínia: Mason Publishing Group, v. 4, n. 13, p. 48–60, abr. 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/301234964_Analise_Dinamico-Mecanica_de_Materiais_Compositos_Polimericos. Acesso em: 5 jan. 2018.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. **Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2001.

LUIS, J. P. M. DE S. **Effect of out-time aging in composite prepreg material Towards a testing methodology for material properties characterization**. 2014, 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeroespacial) - Instituto Superior Técnico de Lisboa (IST), Lisboa, 2014. Disponível em: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395146457930/dissertacao.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2015.

MARK, H. F. **Encyclopedia of polymer science and technology**. 3. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

MAY, C. A. **Epoxy resins: chemistry and technology**. 2. ed. Watsonville: Taylor and Francis Group, 1988.

MEHDIKHANI, M. *et al.* Voids in fiber-reinforced polymer composites: a review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance. **Journal of Composite Materials**, Thousand Oaks, v. 53, n. 12, p. 1579–1669, 2019. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0021998318772152>. Acesso em: 20 jan. 2020.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**. 2. ed. Nova York: CRC Press, 2008.

MILLER, S. G. *et al.* Out-life characteristics of IM7/977-3 composites. *In: SAMPE FALL TECHNICAL CONFERENCE*, 42, 2010. Salt Lake City. **International society for the**

advancement of material and process engineering (SAMPE®) technical conference. Diamond Bar: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 2010. Disponível em: <https://ntrs.nasa.gov/citations/20110016110>. Acesso em: 12 maio 2016.

MOREY, B. Advances in out-of-autoclave. **Aerospace engineering & manufacturing**, Warrendale: SAE International, v. 2, n. 8, p. 5 – 7, mar. 2010.

NATIONAL CENTER FOR ADVANCED MATERIALS PERFORMANCE (NCAMP) MATERIAL SPECIFICATION. **NMS 128 / 1**: 350 °F autoclave cure , low flow toughened epoxy prepregs, rev B. Wichita, 2013.

NELSON, E. *et al.* Engenharia Mecânica: Dinâmica. *In: Coleção Schaum*. Porto Alegre: Bookman Editora, 2013.

NORRIS, G. **The short empire boats**. Londres, Profile Publications, 1966. n. 84.

NUNES, L. M. **Cinética de degradação do sistema resina epóxi/fibra de carbono**. 2013. 62 f. Trabalho (Graduação em Engenharia de Materiais). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

ORNELAS, R. O que é C-Scan? **New Wave NDT**: ensaios não destrutivos. Belo Horizonte: New Wave NDT, Out. 2016. Disponível em: <http://www.newwavendt.com.br/o-que-e-c-scan/>. Acesso em: 15 fev. 2018.

PARK, S.; SEO, M. **Interface science and composites**. Holanda: Academic Press - Elsevier Inc., 2011. v. 18.

PASCH, H.; TRATHNIGG, B. **Multidimensional HPLC of polymers**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.

PETRESCU, F. I. T.; PETRESCU, R. V. **The aviation history or new aircraft I color**: create space USA 2013. Scotts Valley: Createspace Independent Publishing Platform, 2013.

RAMOS, C. M.; BONJORNO, J. R. **Física história & cotidiano**. 2. ed. São Paulo: FTD, 2005.

RAPONI, O. DE A. *et al.* Prepreg aging effects on its properties, curing process and final composite behavior characterized by dynamic mechanical analysis. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Thousand Oaks, v. 38, n. 16, p. 749 – 759. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0731684419845474?journalCode=jrpa>. Acesso em: 15 fev. 2020.

RATNA, D. **Handbook of thermoset resins**. Shawbury: Smithers Rapra, 2009.

REIS, J. M. L. *et al.* Influence of temperature on the behavior of DGEBA (bisphenol A diglycidyl ether) epoxy adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Holanda: v. 58, p. 88–92, abr. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143749615000147>.

RODA, D. T. Termoplásticos e termofixos. **Tudo sobre plásticos**, São Paulo, 02 fev. 2015 Disponível em: <http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/termo.asp>. Acesso em: 17 ago. 2017.

RUDIN, A.; CHOI, P. **Ciência e engenharia de polímeros**. São Paulo: Elsevier, 2014.

RUEDA, S. H. **Curing Defects and Mechanical Performance of Fiber Reinforced Prepreg**. 2013. 198 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Departamento de Ciências dos Materiais, Escuela Tecnica Superior de Ingenieros (E.T.S.I.) de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid (UPM), Madrid, 2013. Disponível em: http://oa.upm.es/14838/1/Silvia_Hernandez_Rueda.pdf Acesso em: 5 fev. 2016.

POLYMER properties database. **Step-growth polymerization**. 2015. Reação gradual entre monômeros polifuncionais, em que polímeros de alto peso molecular são formados após um grande número de etapas. Crow's Polymer Chemistry. Disponível em: http://www.polymerdatabase.com/polymer_chemistry/Stepgrowth_Polymerization.html. Acesso em: 08 maio 2018.

SANDHYA, P. K.; LAKSHMIPRIYA, R.; SREEKALA, M. S. Gas Permeability Through Thermosets. In: SABU T. et al. (Ed.). **Transport properties of polymeric membrane**, Holanda: Elsevier Inc., 2018. p. 475–516.

SANDIA NATIONAL LABORATORIES. **Interaction of water with epoxy**. Albuquerque, United States Department of Energy by Sandia Corporation, 2009. Disponível em: <https://prod-ng.sandia.gov/techlib-noauth/access-control.cgi/2009/094405.pdf>. Acesso em: 5 fev. 2016.

SEON, G. *et al.* Towards a digital twin for mitigating void formation during debulking of autoclave composite parts. **Engineering fracture mechanics**, Holanda: Elsevier v. 225, n. 106792, p. 1-17, fev. 2020. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0013794419306551?token=6481CB6F41F0C328336E93385B005F0FD38B67F296D733D4359767AC011A75469C773131E5DF3A3F106827802C29E35D>. Acesso em 5 set. 2020.

SAKAMOTO, C. **Resina Epóxi**. Silaex. Disponível em: <http://www.silaex.ind.br/epoxi>. Acesso em: 18 jan. 2018.

SILVA, S. M. **Caracterização térmica e reológica dos pré-impregnados de fibra de carbono com os sistemas de resinas epóxis M21 e 8552 utilizados na indústria aeroespacial**. 2013. Dissertação (Mestrado Engenharia de Materiais). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

SKEA, M. No Autoclave, No Oven, No Problem. **Composites Manufacturing**. Arlington, v. 30, n. 5, p. 32-35, ago 2014. Disponível em: <http://compositesmanufacturingmagazine.com/2014/08/out-of-autoclave-solutions-expand-composite-opportunities-across-market-sectors/>. Acesso em: 6 maio 2018.

SP SYSTEMS. **SP Systems guide to composites**. Newport: SP Systems, 2016.

STATVIEW RESEARCH. **The composite process materials market: highlights**. Relatório de avaliação estratégica, da Stratview Research, que reflete as realidades do mercado de materiais de processo composto de hoje e as possibilidades de mercado futuras para o período de previsão de 2019 a 2024. Disponível em: <https://www.stratviewresearch.com/226/composite-process-materials-market.html>. Acesso em 23 jan. 2018.

TAIAN Strength Equipments Co. **SL strength equipments**. Fabricação e fornecimento de

equipamentos supercríticos, autoclave composta, autoclaves industriais, tanque de armazenamento, cabeçote abaulado, equipamento de reator de hidrogenação e produtos e soluções personalizados para vasos de pressão. Disponível em: <https://www.industrialautoclaves.com/products/supercritical-equipment/>. Acesso em: 4 abr. 2020.

THE role of Martin and Synge in the birth of modern chromatography. **Chromatography Today**, Hertfordshire, 3 fev. 2015. Disponível em: <https://www.chromatographytoday.com/news/industrial-news/39/breaking-news/the-role-of-martin-and-synges-in-the-birth-of-modern-chromatography/33267>. Acesso em: 5 jan. 2019.

THEODORAKEAS, T. *et al.* Automated transient thermography for the inspection of CFRP structures: experimental results and developed procedures. *In: THERMOSENSE: THERMAL INFRARED APPLICATIONS*, 23, 2011, Atenas. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2011. v. 2011, n. 985871, p. 1-12. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijae/2011/985871/>. Acesso em 16 set. 2020.

TORAY COMPOSITE MATERIAL AMERICA. **TCSPP-T-2511**: carbon fiber and fiberglass epoxy prepreg products 270°F cure for aerospace applications, Tacoma, 2017.

TORAY group. **Torayca Prepreg**. Polyacrylonitrile-based carbon fibers prepreg wide range of uses. Toray Industries, Inc. Disponível em: http://https://www.toray.co.id/en/products/carbon/car_0020.html. Acesso em: 29 jul. 2017.

TORRES, J. J. . *et al.* An analysis of void formation mechanisms in out-of-autoclave prepreps by means of X-ray computed tomography. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 117, p. 230–242, fev. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X18304445>. Acesso em: 15 set. 2020

UMA, M. K.; DANIEL, I. M.; HWANGA, B. S. A Study of Cure Kinetics by the Use of Dynamic Differential Scanning Calorimetry. **Composites Science and Technology**, Amsterdã, v. 62, p. 29–40, Jan 2002.

UPADHYA, A. *et al.* Autoclaves for Aerospace Applications: Issues and Challenges. **International Journal of Aerospace Engineering**, Londres: Hindawi v. 11, n. 1, p. 1-11, jun. 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/257299123_Autoclaves_for_Aerospace_Applications_Issues_and_Challenges. Acesso em: 16 nov. 2017.

VALENTE, A. L. P.; RIEDO, C. R. F.; AUGUSTO, F. Análise quantitativa por cromatografia. **Revista Chemkeys: Liberdade para Aprender**, Campinas, n. 10, p. 1 – 10, set. 2018. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9602>. Acesso em: 16 maio 2019.

VASILIEV, V.; MOROZOV, E. **Mechanics and analysis of composite materials**. Kidlington: Elsevier Inc., 2001.

WOOD, L. High-temperature composite resins market analysis & trends during the forecast period, 2020-2025. **AP news**. Dublin, 8 jan. 2020. Disponível em: <https://apnews.com/f00df1a7750d4e51a35eb593cab535a2>. Acesso em: 13 maio 2020.

WU, F.; ZHOU, X.; YU, X. Reaction mechanism, cure behavior and properties of a multifunctional epoxy resin, TGDDM, with latent curing agent dicyandiamide. **RSC Advances**. Wales, v. 8, n. 15, p. 8248–8258, fev. 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c7ra13233f#!divAbstract>. Acesso em: 6 nov. 2019

YI, X. S.; DU, S.; ZHANG, L. (Ed). **Composite materials engineering: fundamentals of composite materials**. Singapura: Springer, v. 1, 2006.

ZACHARUK, M. *et al.* Estudo da reação entre polietileno glicol e resina epoxídica na presença de N,N-dimetilbenzilamina. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 1, p. 73-77, fev. 2011. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282011000100015&lng=en&nrm=iso. Acesso em 12 maio 2018.

APÊNDICE

Cromatografia Líquida de Alto Desempenho

Tabela 1: Áreas dos picos do *prepreg* 2511 no primeiro ano de exposições.

Nº de dias de exposição	Pico 1 A ₀ (UA.min ⁻¹) Agente mascarador	Pico 2 A ₀ (UA.min ⁻¹) Produto Secundário da Reação (PSR)	Pico 3 A ₀ (UA.min ⁻¹) Agente de cura do grupo sulfona	Pico 4 A ₀ (UA.min ⁻¹) Produto Principal da Reação (PPR)	Pico 5 A ₀ (UA.min ⁻¹) Agente mascarador	Pico 6 A ₀ (UA.min ⁻¹) Grupo epóxi multifuncional
3	485178	1223187	415155	127496	2649585	3627311
8	543823	1369708	461463	157406	2868948	3972499
13	520927	1336908	431480	189022	2874723	3853447
18	466948	1234850	370407	186800	2539479	3367110
21	455525	1252448	352440	199283	2577040	3367110
27	492942	1301962	339752	248166	2690555	3448540
30	463143	1274449	321302	259596	2677922	3295244
33	421370	1175155	268388	242297	2424237	2963930
35	448817	1247374	289836	300151	2529880	3079295
38	393776	1079844	240514	236600	2175409	2655944
42	359511	1120697	245235	296891	2338960	2682003
46	385007	1209601	264584	336029	2472531	2810596

Fonte: Produção do próprio autor.

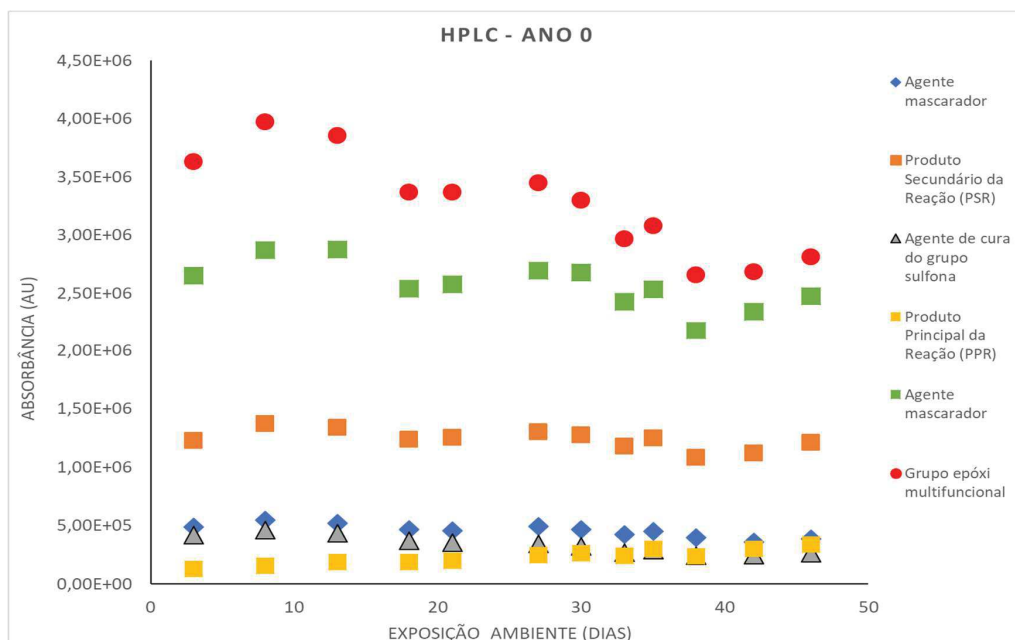
Tabela 2: Áreas dos picos do *prepreg* 2511 no final do segundo ano de exposições.

Nº de dias de exposição	Pico 1 A ₀ (UA.min ⁻¹) Agente mascarador	Pico 2 A ₀ (UA.min ⁻¹) Produto Secundário da Reação (PSR)	Pico 3 A ₀ (UA.min ⁻¹) Agente de cura do grupo sulfona	Pico 4 A ₀ (UA.min ⁻¹) Produto Principal da Reação (PPR)	Pico 5 A ₀ (UA.min ⁻¹) Agente mascarador	Pico 6 A ₀ (UA.min ⁻¹) Grupo epóxi multifuncional
3	395294,00	1356170,00	457210,33	143316,67	2936355,67	3841655,00
8	380690,50	1297883,00	402946,00	152526,50	2754045,00	3584196,50
13	414909,67	1394807,33	392279,33	203083,67	2902569,33	3722327,33
27	360998,00	1228311,67	280178,67	258789,00	2514039,67	3020515,33
35	399738,00	1349015,00	294552,00	335230,33	2738187,67	3106894,67
42	385876,33	1327758,67	224533,67	359292,67	2516488,00	2815638,00

Fonte: Produção do próprio autor.

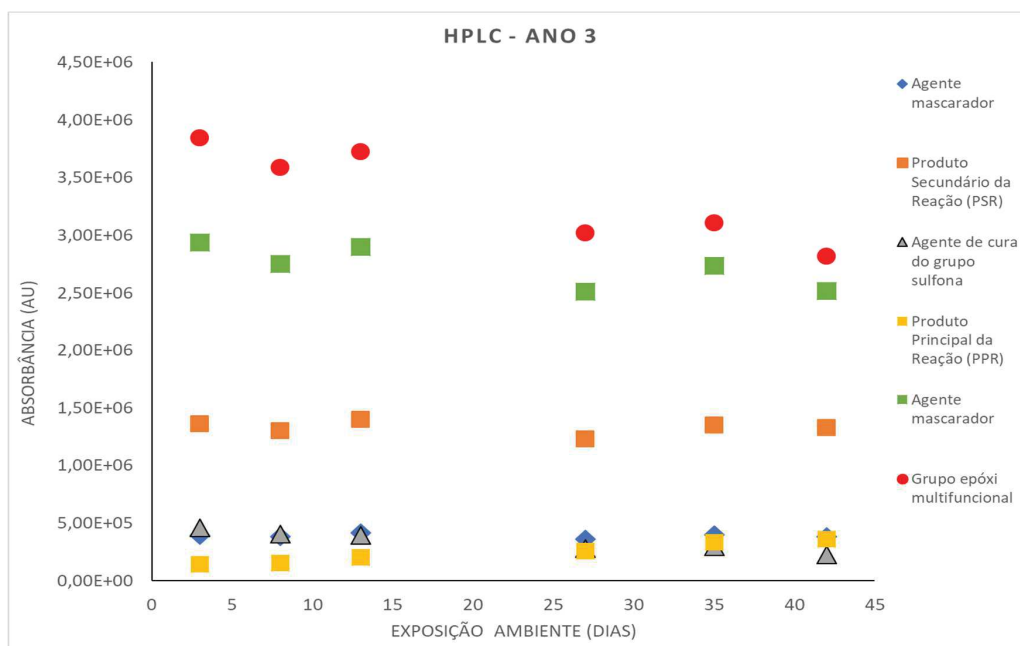
Gráficos de HPLC que ilustram a Tabela 1 e Tabela 2

Gráfico 1: HPLC no início do primeiro ano, referente à Tabela 1



Fonte: Produção do próprio autor.

Gráfico 2: HPLC no início do terceiro ano, referente à Tabela 2



Fonte: Produção do próprio autor.

Ensaio de tempo de gelificação

Tabela 3: Resultados das médias de todos os ensaios de tempo de gelificação (min).

Tempo de exposição ao ambiente	Tempo de armazenamento no refrigerador a -18°C (meses)								
	Nov o	6	12	18	24	27	30	33	36
	6	6	6	6	7	7	7	7	6
5 dias	7	7	6	7	6	6	6	7	5
	7	7	7	7	5	5	5	6	6
média	6,8	6,8	6,5	6,8	6,2	6,0	6,1	6,5	5,6
desvio padrão	0,4	0,5	0,4	0,3	0,7	0,9	0,8	0,6	0,3
	6	7	7	6	6	5	6	7	6
15 dias	7	7	7	7	5	6	6	6	6
	7	8	7	6	5	6	6	7	6
média	6,8	7,3	7,1	6,5	5,6	5,7	6,0	6,6	6,1
desvio padrão	0,5	0,5	0,2	0,2	0,7	0,3	0,2	0,3	0,3
	7	6	6	5	5	6	5	5	6
25 dias	7	6	7	5	5	5	5	5	7
	8	7	7	6	5	5	6	5	6
média	7,4	6,5	6,6	5,4	5,3	5,5	5,5	5,2	6,1
desvio padrão	0,4	0,3	0,3	0,4	0,1	0,3	0,3	0,2	0,6
	6	6	7	5	5	5	5	6	4
35 dias	6	6	7	5	4	6	5	5	4
	6	5	6	6	4	6	5	6	4
média	6,1	5,9	6,7	5,5	4,7	5,7	5,2	5,7	4,3
desvio padrão	0,2	0,4	0,3	0,3	0,6	0,3	0,2	0,3	0,1
	7	4	6	5	5	4	5	6	4
45 dias	7	4	6	5	5	4	5	5	7
	7	5	6	5	5	5	5	6	5
média	6,7	4,4	5,8	5,2	4,9	4,4	5,2	5,6	5,2
desvio padrão	0,1	0,5	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2	0,3	1,4

Fonte: Produção do próprio autor.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)Tabela

Tabela4: Resultados das médias de todos os ensaios de DSC para o *prepreg* 2511

(continua)

Tempo refrigerado (meses)	Exposição ambiente (dias)	Tg Parcial (°C)	Tonset (°C)	Tpico (°C)	Tendset (°C)	Delta H (J/g)
NOVO	5	4,7	132	158	158	212
3	5	-6,5	122	158	161	177
12	5	2,0	133	160	171	209
12	15	3,4	136	158	170	208
12	25	5,0	126	157	170	250
12	35	6,4	132	156	169	208
12	45	7,9	127	155	169	200
18	5	-	138	160	171	189
18	15	-	137	159	170	173
18	25	-	130	157	169	156
18	35	31	129	156	169	158
18	45	118	130	157	170	141
24	5	2,8	139	160	171	181
24	15	-	140	159	170	195
24	25	-	131	157	169	180
24	35	-	132	157	170	158
24	45	-	127	154	151	152
27	5	-	139	159	169	191
27	15	106	138	159	171	169
27	25	-	139	159	171	140
27	35	90	137	158	169	175
27	45	90	128	155	168	183
30	5	-	130	161	173	200
30	15	-	133	160	174	186
30	25	-	135	158	171	186
30	35	-	128	155	171	180
30	45	-	125	154	169	204

Tabela4: Resultados das médias de todos os ensaios de DSC para o *prepreg* 2511

(conclusão)

Tempo refrigerado (meses)	Exposição ambiente (dias)	Tg Parcial (°C)	Tonset (°C)	Tpico (°C)	Tendset (°C)	Delta H (J/g)
33	5	-	134	159	172	201
33	15	-	134	155	164	172
33	25	-	131	157	170	248
33	35	-	127	156	170	206
33	45	-	126	154	169	209
36	5	-	133	158	171	174
36	15	-	132	157	171	197
36	25	-	127	157	170	180
36	35	-	129	155	169	184
36	45	-	125	154	169	181

Fonte: Produção do próprio autor.

Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Tabela5: Valores médios de todos os dados obtidos das curvas de DMA seco.

(continua)

Exposição -18 °C (meses)	Exposição Ambiente (dias)	T _{onset} de E' (°C)	E' (10 ¹¹) a 50°C Pa	T _{pico} de E'' (°C)	E'' (10 ¹¹) Pa	T _{pico} tan delta (°C)	Tan Delta
Referência	0	165	23,0	185	1,3	192	0,30
	5	154	19,0	165	2,5	172	0,31
	15	153	14,0	164	1,7	171	0,31
	35	153	9,3	163	1,3	170	0,33
	25	152	9,0	164	1,1	169	0,31
	45	145	13,1	158	1,5	166	0,33
Novo	5	155	11,8	164	1,5	171	0,31
	15	152	9,9	164	1,2	170	0,30
	25	150	11,0	160	1,4	167	0,33
	35	147	10,2	158	1,3	166	0,35
	45	144	7,0	157	1,8	166	0,42
	5	160	10,2	170	1,3	177	0,30
6	15	158	9,0	169	1,1	176	0,31
	25	154	9,6	163	1,3	170	0,35
	35	152	9,9	161	1,3	168	0,35
	45	150	9,3	160	1,2	167	0,33
	5	162	6,0	172	0,7	179	0,40
	25	149	10,5	162	1,3	171	0,38
12	15	150	10,0	162	1,1	171	0,37
	35	147	15,0	160	2,0	169	0,41
	45	146	12,0	164	1,1	173	0,40
	5	178	7,5	186	1,0	193	0,36
	15	157	7,0	166	0,7	175	0,32
	25	156	6,5	167	0,7	174	0,30
18	35	151	7,4	160	0,8	168	0,35
	45	145	7,6	152	1,0	159	0,33
24							

Tabela5: Valores médios de todos os dados obtidos das curvas de DMA seco.

							(conclusão)
Exposição -18 °C (meses)	Exposição Ambiente (dias)	T _{onset} de E' (°C)	E' (10 ¹¹) a 50°C Pa	T _{pico} de E'' (°C)	E'' (10 ¹¹) Pa	T _{pico} tan delta (°C)	Tan Delta
27	5	172	9,0	176	1,1	180	0,30
	15	170	8,0	178	1,0	185	0,34
	25	165	9,0	178	1,2	184	0,40
	35	160	7,2	170	0,9	179	0,32
	45	145	6,0	171	0,6	179	0,31
30	5	160	8,0	170	0,9	179	0,34
	15	156	7,7	164	0,8	174	0,32
	25	153	6,6	161	0,8	167	0,34
	35	150	5,7	157	0,7	166	0,36
	45	147	6,5	156	0,6	164	0,31
33	5	156	6,4	160	1,0	167	0,41
	15	152	6,5	162	0,9	168	0,39
	25	150	6,0	157	0,8	163	0,40
	35	144	6,5	154	0,8	160	0,37
	45	139	6,4	151	0,7	157	0,37
36	5	147	7,8	158	1,0	168	0,36
	15	145	7,3	158	0,9	167	0,33
	25	141	7,2	151	0,9	160	0,35
	35	139	6,2	152	0,8	160	0,36
	45	135	6,3	150	0,7	158	0,37

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela6: Valores médios de todos os dados obtidos das curvas de DMA úmido.

(continua)

Exposição -18 °C (meses)	Exposição Ambiente (dias)	T _{onset} de E' (°C)	E' (10 ¹¹) a 50°C Pa	T _{pico} de E'' (°C)	E'' (10 ¹¹) Pa	T _{pico} tan delta (°C)	Tan Delta
Referência	0	121	17,0	138	1,00	144	0,30
Novo	5	118	12,5	135	1,32	144	0,28
	15	118	7,7	134	0,85	143	0,24
	35	113	9,0	128	1,03	136	0,26
	25	116	8,1	129	0,93	137	0,27
	45	110	8,2	127	0,86	135	0,26
		115	6,8	130	0,72	137	0,23
		117	8,4	133	1,05	141	0,29
6	25	113	8,6	127	0,98	135	0,26
	35	109	7,6	123	0,76	132	0,24
	45	110	7,9	127	0,83	135	0,26
	5	113	8,9	130	0,92	139	0,25
	15	112	7,9	129	0,98	136	0,30
12	25	108	8,1	125	0,95	133	0,28
	35	110	7,7	124	0,83	132	0,27
	45	103	8,3	122	0,86	130	0,27
	5	115	7,8	130	0,86	139	0,25
	15	111	9,7	127	1,04	136	0,25
24	25	109	8,7	124	0,92	132	0,26
	35	100	9,0	118	0,99	127	0,29
	45	104	9,0	121	0,94	129	0,28
	5	109	7,4	126	0,82	134	0,26
	25	106	6,6	126	0,77	132	0,29
27	15	113	6,2	126	0,69	133	0,27
	35	106	5,8	122	0,65	129	0,28
	45	102	5,6	116	0,67	123	0,28

Tabela6: Valores médios de todos os dados obtidos das curvas de DMA úmido.

(conclusão)

Exposição -18 °C (meses)	Exposição Ambiente (dias)	T _{onset} de E' (°C)	E' (10 ¹¹) a 50°C Pa	T _{pico} de E'' (°C)	E'' (10 ¹¹) Pa	T _{pico} tan delta (°C)	Tan Delta
30	5	109	6,1	127	0,76	134	0,28
	15	106	5,6	124	0,67	131	0,29
	25	108	4,7	122	0,54	128	0,26
	35	105	6,0	118	0,69	126	0,26
	45	101	6,1	114	0,68	120	0,30
33	5	110	4,5	125	0,48	131	0,22
	15	107	5,9	124	0,58	131	0,26
	25	106	6,0	121	0,65	128	0,27
	35	107	5,4	121	0,56	127	0,26
	45	106	7,3	120	0,83	127	0,25
36	5	107	6,2	123	0,66	131	0,27
	15	107	6,7	124	0,74	130	0,27
	25	108	6,1	121	0,35	128	0,27
	35	106	5,2	119	0,55	127	0,26
	45	105	5,6	120	0,62	126	0,28