

DESENVOLVIMENTO DE MATRIZ POLIMÉRICA PARA MATERIAL COMPÓSITO
VISANDO O REFORÇO DE DUTOS DE AÇO

Ledjane Lima Sobrinho

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Prof^a. Marysilvia Ferreira, D.Sc.

Prof^a. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2005

SOBRINHO, LEDJANE LIMA

Desenvolvimento de Matriz Polimérica
de Material Compósito para Reforço de
Dutos de Aço [Rio de Janeiro] 2005

XVI, 120 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,
M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de
Materiais, 2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Compósitos

2. Resina Polimérica

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedico este trabalho aos meus pais Nailton e Lourdes.

“...Nem mesmo o céu, nem as estrelas, nem mesmo o mar e o infinito não é maior que o meu amor nem mais bonito...”.

Roberto Carlos e Erasmos Carlos.

AGRADECIMENTOS

À Deus Pai, Filho e Espírito Santo pelas bênçãos que me são dadas. Graças Jesus pela magnitude de seu amor! Tu és o caminho, a verdade e a vida.

Aos meus pais. Obrigada pai por todo amor, apoio, companheirismo e confiança. Obrigada mãezinha, tua presença é viva em tudo o que faço.

Às minhas irmãs Sayonara e Neilza. Obrigada, pelo amor, pelas sábias palavras nos momentos certos, pela amizade, por vocês existirem e serem minhas irmãs.

Aos meus sobrinhos Felipe e Yagho. Obrigada pela admiração e amor.

Ao meu cunhado e amigo Ildo, pelo amor e carinho.

À minha avó Rita. Obrigada pelas orações, pela torcida e por seu amor.

À meus tios Batista, Alice e Lourdes. Sei o quanto torcem por mim, obrigada por todo carinho e amor.

Aos primos Douglas, Diego, Alicia, Marcos, Carlos, Paulo César, Mário, Sheila e Shirley.

Às minhas sempre amigas Ana Paula Ribeiro, Patrícia dos Santos e Luzia Rodrigues. Vocês são especiais, obrigada por vibrarem comigo a cada conquista.

À minha querida amiga Fabiane Oliveira por seu carinho, apoio, amor e companheirismo.

Ao meu amigo-anjo Helano por todo carinho, amizade, força, apoio, compreensão e por dividir comigo todas as tristezas e alegrias.

Às minhas grandes amigas Ana Angélica e Waneide. Obrigada pela força e companheirismo nas horas alegres e tristes.

Aos amigos sergipanos Marília e Marcelo Beltrão.

Às amigas que aqui conquistei Josineide, Patrícia Gobbi, Camila Dolavale, Cosmelina, Glória e Vânia. Nos momentos difíceis é que se revelam os verdadeiros amigos.

Ao Euler pelo apoio e amizade.

Ao professor Fernando Luiz Bastian pela oportunidade de desenvolver esse trabalho. Obrigada professor pela sua admirável orientação e por sua amizade.

À professora Marysilvia Ferreira pela orientação, carinho, paciência e amizade.

À professora Verônica Calado e ao Cléber por toda ajuda.

À Eliana França pelo carinho.

À Renata Albuquerque, pela amiga que se mostrou ser, pelo apoio em todo meu trabalho, pelo companheirismo, por toda ajuda dentro e fora do escopo de trabalho.

Aos colegas Roberto Fujiyama e Alexandre Souza por todo ensinamento.

Aos colegas de laboratório Felipe, Letícia, Enrique, André, Rita, Márcia, Zé Maurício, Andrés, Aline, Silvia, Ana Beatriz, Gustavo e Wanderley.

À todos os colegas de Mestrado.

Aos técnicos Robson, Nelson e Oswaldo do PEMM e ao técnico Flávio do Instituto de Física (UFRJ).

À todos os funcionários do PEMM que direta ou indiretamente ajudaram neste trabalho.

Ao laboratório de Apoio Instrumental (Lapin 1) do Instituto de Macromoléculas (UFRJ) e à técnica Léa Lopes e ao laboratório de Cerâmicos (Análise Química).

À empresa Dow Chemical pelo fornecimento da resina Derakane Vinil Éster 8084.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

DESENVOLVIMENTO DE MATRIZ POLIMÉRICA PARA MATERIAL COMPÓSITO
VISANDO O REFORÇO DE DUTOS DE AÇO

Ledjane Lima Sobrinho

Fevereiro/2005

Orientadores: Fernando Luiz Bastian

Marysilvia Ferreira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O uso de materiais compósitos como forma de reforço de dutos de aço é bastante original, e surge paralelamente à tendência mundial de aumentar a resistência mecânica dos aços utilizados na fabricação de dutos. O estudo da resina utilizada como matriz polimérica de um material compósito é bastante relevante, visto que a matriz exerce grande influência nas propriedades finais do compósito. O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma matriz polimérica com resina vinil éster para compósito direcionado ao reforço de dutos de aço e produzido através da técnica de enrolamento filamentar. Desta forma, inicialmente foram desenvolvidos sistemas de resina vinil éster com a resina Derakane 411-350 através da variação das porcentagens de agente de cura e acelerador. O sistema que apresentou melhor comportamento mecânico sob tração, segundo o objetivo do trabalho, tempo de gel estimado e pico exotérmico adequados ao processo de fabricação foi submetido a tratamento de envelhecimento higrotérmico por imersão em água à 60° C por um período máximo de 64 dias. Posteriormente, foi desenvolvido um sistema polimérico com resina vinil éster Derakane 8084 que foi submetido a envelhecimento por imersão em água à temperatura ambiente e à 60°C em tempo máximo de 36 dias. As propriedades mecânicas avaliadas foram limites de resistência, deformação na carga máxima, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura, antes e depois do envelhecimento. Análises calorimétricas, microestrutural e da superfície de fratura foram feitas para caracterização das amostras. Os resultados obtidos mostram que o sistema de resina 8084 apresenta maior potencial para ser utilizado como matriz polimérica de compósito direcionado ao reforço de dutos de aço.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degrees of Master of Science (M.Sc.).

DEVELOPMENT OF A POLYMERIC MATRIX OF COMPOSITE MATERIAL FOR STEEL
LINEPIPE REINFORCEMENT.

Ledjane Lima Sobrinho

February/2005

Advisors: Fernando Luiz Bastian

Marysilvia Ferreira

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The use of composite materials as steel pipe reinforcements is an original idea and appears together with the world-wide trend of increasing the mechanical strength of steels used in pipe manufacturing. The study of the resin used as the polymer matrix for composite materials is very important because the matrix exerts great influence in the final properties of the composite. The aim of this study is to develop a polymer matrix using a vinyl ester resin, which will be used in a composite developed for steel pipe reinforcements and produced by the filament winding technique. Therefore, vinyl ester resin systems have been developed from Derakane 411-350 resin. These systems were produced by varying the percentage of cure agent and accelerator. The system which presented the best behavior in tension, adequate gel time and exothermic peak for the manufacture process was submitted to hygrothermal aging by immersion in water at 60°C for a maximum period of 64 days. Additionally, it has been developed a different polymeric system with the Derakane 8084 vinyl ester resin, which was submitted to immersion in water at 60°C for a maximum period of 36 days. The evaluated mechanical properties were strength limit, Young modulus, maximum load deformation and fracture toughness, before and after aging. Calorimetric, micro structural and fracture surface analyses were done in order to characterize the samples. The results show that the resin system 8084 presents greater potential to be used as the polymer matrix for a composite used in steel pipe reinforcements.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Lista de Siglas	xvi
1. Introdução	01
2. Revisão Bibliográfica	03
2.1. Materiais Compósitos	03
2.2. Matriz Polimérica	04
2.2.1. Resina Vinil Éster	10
2.2.1.1. Agentes de Cura	11
2.2.1.2. Pós cura	13
2.2.1.3. Tempo de Gel e Pico Exotérmico	14
2.3. Envelhecimento e Degradação de Polímeros	17
2.4. Difusão de Água em Polímeros e Materiais Compósitos	23
2.4.1. Difusão com Base na Lei de Fick	23
2.4.2. Difusão Anômala	28
2.5. Reforço de Dutos de Aço por Materiais Compósitos	30
3. Materiais e Métodos	35
3.1. Materiais	35
3.1.1. Resina Epóxi Vinil Éster	35
3.1.2. Agente de Cura	35
3.1.3. Acelerador	36
3.2. Métodos	36
3.2.1. Desenvolvimento e Seleção da Matriz Polimérica (DERAKANE 411-350)	36
3.2.1.1. Modificação Química da Formulação do Sistema Polimérico	37
3.2.1.2. Análise do Pico Exotérmico	38
3.2.1.3. Análise Microestrutural	38
3.2.1.4. Ensaio Mecânicos de Tração	38
3.2.1.5. Análise Fractográfica	40
3.2.1.6. Análise de Tempo de Gel	40
3.2.1.7. Análise Calorimétrica	40

3.2.2. Envelhecimento Higrotérmico da Matriz Polimérica Seleccionada (Derakane 411-350)	40
3.2.2.1. Ensaio de Imersão	41
3.2.2.2. Curva de Absorção	41
3.2.3. Tratamento de Pós-Cura na Matriz Polimérica Seleccionada (Derakene 411-350)	42
3.2.4. Substituição da Resina Vinil Éster Derakene 411-350 pela Derakene 8084	42
3.2.4.1. Envelhecimento Higrotérmico e Avaliação Pós Envelhecimento (Derakane 8084)	43
4. Resultados e Discussão	44
4.1. Modificação Química do Sistema Polimérico (Resina Vinil Éster 411- 350)	44
4.1.1. Medidas de Pico Exotérmico	44
4.1.2. Análise Microestrutural	48
4.1.3. Ensaio Mecânicos de Tração	49
4.1.3.1. Análise Estatística	53
4.1.3.2. Análises Fractográficas	57
4.2. Seleção do Sistema Polimérico de Resina Derakane 411-350	63
4.2.1. Análise de Tempo de Gel	63
4.2.2. Envelhecimento Higrotérmico	65
4.2.2.1. Absorção de Água e Degradação do Sistema Polimérico	65
4.2.2.1.1. Absorção de Água	65
4.2.2.1.1.1. Coeficiente de Difusão	68
4.2.2.1.2. Degradação do Sistema Polimérico	69
4.2.2.2. Efeito do Envelhecimento Higrotérmico nas Propriedades Mecânicas sob Tração	72
4.2.2.2.1. Análise das Propriedades Mecânicas	74
4.2.2.2.1.1. Limite de Resistência	74
4.2.2.2.1.2. Ductilidade	75
4.2.2.2.1.3. Módulo de Elasticidade	76
4.2.2.2.1.4. Tenacidade à Fratura	77
4.2.2.2.2. Análise Fractográfica	79
4.2.3. Tratamento de Pós-Cura e Avaliação do Efeito nas Propriedades	81

Mecânicas sob Tração	
4.2.3.1. Análise Fractográfica	82
4.2.3.2. Análise Calorimétrica	83
4.3. Substituição da Resina Vinil Éster Derakane 411-350 pela Derakane 8084	88
4.3.1. Análise Microestrutural	88
4.3.2. Ensaio de Tração	89
4.3.3. Envelhecimento Higrotérmico	91
4.3.3.1. Absorção de Água	91
4.3.3.1.1. Coeficiente de Difusão	95
4.3.3.2. Ensaio Mecânico de Tração	95
4.3.3.2.1. Análise Fractográfica	97
4.3.3.3. Análise Calorimétrica	99
5. Conclusões	102
Sugestão para trabalhos futuros	104
6. Referências Bibliográficas	105
Apêndice	113

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura molecular de um poliéster.	5
Figura 2 – Estrutura química do monômero epóxi vinil éster.	5
Figura 3 – Estrutura molecular de uma resina epóxi.	6
Figura 4 – Agente de acoplamento amino propil trietóxi silano.	7
Figura 5 – Gráfico de absorção de água das resinas epóxi, vinil éster e poliéster devido a imersão em água à temperatura ambiente.	9
Figura 6 – Reação de bisfenol-A e epicloridin para formação de um intermediário epóxi para obtenção de uma resina vinil éster.	10
Figura 7 – Reação do ácido metacrílico com um monômero epóxi DGEBA produzindo um monômero vinil éster.	11
Figura 8 – Peróxido orgânico de metil etil cetona.	12
Figura 9 – Estrutura e fórmula química do octoato de cobalto.	12
Figura 10 - Gráfico comparativo da rigidez das resinas poliéster, vinil éster e epóxi, curadas em 7 dias a 20°C e com pós-cura a 80°C.	14
Figura 11 – Medidas de tempo de gel em função da porcentagem de peso de iniciador (MEKP) e de catalisador (Co) a 25°C.	15
Figura 12 – Medidas de tempo de gel em função da porcentagem em peso de iniciador em diferentes temperaturas, com 0,2 % em peso de catalisador.	16
Figura 13 – Medidas do pico exotérmico em função da porcentagem em peso de iniciador em diferentes temperaturas, com 0,2 % em peso de catalisador.	16
Figura 14 – Gráfico do módulo de elasticidade (E) versus temperatura (T) em função do tempo de envelhecimento da resina epóxi DGEBA + DDA em água a 40°C.	19
Figura 15 – Reação de hidrólise em resina a base de estireno.	20
Figura 16 - Ligação tipo I. Molécula de água ligada à resina através de uma ligação de hidrogênio.	21
Figura 17 - Ligação tipo II. Molécula de água ligada à resina através de ligações de hidrogênio em multi-sítios de conexão.	21
Figura 18 – Gráfico típico da absorção Fickiana.	25

Figura 19 - Curvas de absorção de água em resina vinil éster pura e respectivo compósito: a- 20°C e b- 90°C.	26
Figura 20 – Absorção de água em resina vinil éster (VE) e UP em 40°C e 80°C.	27
Figura 21 – Curva de absorção sigmoidal.	28
Figura 22 – Curva de absorção em dois estágios.	29
Figura 23 – Curva típica do modo II de absorção.	29
Figura 24 – Perfis da absorção de umidade de um laminado epóxi/grafite, em diferentes temperaturas, seguindo dados experimentais e teóricos da difusão de Fick.	30
Figura 25 – Crescimento da malha dutoviária no Brasil.	31
Figura 26 – Estrutura do duto de aço reforçado com material compósito.	32
Figura 27 – Geometria do modelo.	33
Figura 28 – Pressão de colapso <i>versus</i> espessura.	34
Figura 29 – Principais componentes das resinas Derakane 411-350 e 8084.	35
Figura 30 – Esquema da geometria do corpo de prova usado para ensaio de tração.	39
Figura 31 – Fotografia de um corpo de prova de resina polimérica produzido por moldagem.	39
Figura 32 – Equipamento de banho-maria utilizado para o ensaio de envelhecimento: (a) vista geral do equipamento, (b) disposição das amostras imersas em água destilada.	41
Figura 33 – Curvas de temperatura em função do tempo de cura para os nove sistemas desenvolvidos.	46
Figura 34 – Pico exotérmico <i>versus</i> porcentagem em peso de iniciador (MEKP) medido a 25°C para diferentes porcentagens de acelerador (octoato de cobalto 6%).	47
Figura 35 – Porosidade nos diferentes sistemas poliméricos.	48
Figura 36 – Gráficos tensão <i>versus</i> deformação representativo dos nove sistemas poliméricos desenvolvidos.	51
Figura 37 – Curvas tensão <i>versus</i> deformação que ilustram o comportamento dos sistemas poliméricos desenvolvidos.	52
Figura 38 – Valores de tensão em função das porcentagens de iniciador e	54

acelerador.	
Figura 39 – Valores de deformação em função das porcentagens de iniciador e acelerador.	55
Figura 40 – Valores de módulo de elasticidade em função das porcentagens de iniciador e acelerador.	56
Figura 41 – Valores de tenacidade em função das porcentagens de iniciador e acelerador.	56
Figura 42 – Fractografia do sistema 1 de resina.	58
Figura 43 – Fractografia do sistema 2 de resina.	59
Figura 44 – Fractografia do sistema 3 de resina.	59
Figura 45 – Fractografia do sistema 4 de resina.	60
Figura 46 – Fractografia do sistema 5 de resina.	61
Figura 47 – Fractografia do sistema 6 de resina.	61
Figura 48 – Fractografia do sistema 7 de resina.	62
Figura 49 – Fractografia do sistema 8 de resina.	62
Figura 50 – Fractografia do sistema 9 de resina.	63
Figura 51 – Gráfico da curva de viscosidade e tensão cisalhante em função do tempo de cura.	64
Figura 52 – Curva de variação de peso das amostras em função da raiz quadrada do tempo de imersão em água da resina vinil éster 411-350.	67
Figura 53 – Micrografias das superfícies dos corpos de prova antes e após envelhecimento higrotérmico.	71
Figura 54 – Curvas tensão <i>versus</i> deformação representativas das amostras sem e com envelhecimento higrotérmico.	73
Figura 55 – Variação do limite de resistência em função do tempo de imersão em água/60°C.	75
Figura 56 - Variação da ductilidade em função do tempo de imersão em água/60°C.	76
Figura 57 - Variação do módulo de elasticidade em função do tempo de imersão em água/60°C.	77
Figura 58 – Variação da tenacidade à fratura em função do tempo de imersão em água/60°C.	78
Figura 59 – Fractografia da amostra com 16 dias de envelhecimento higrotérmico.	79

Figura 60 – Fractografia da amostra com 36 dias de envelhecimento higrorotérmico.	80
Figura 61 – Fractografia da amostra com 64 dias de envelhecimento higrorotérmico.	80
Figura 62 - Curvas tensão <i>versus</i> deformação da resina sem e com tratamento de pós-cura.	81
Figura 63 – Fractografia da amostra com tratamento de pós-cura.	82
Figura 64 – Termograma DSC da amostra curada à temperatura ambiente por 15 dias.	84
Figura 65 – Termograma DSC da amostra com tratamento de pós-cura.	85
Figura 66 – Termograma DSC da amostra com 16 dias de envelhecimento higrorotérmico.	86
Figura 67 – Termograma DSC da amostra com 36 dias de envelhecimento higrorotérmico	87
Figura 68 – Termograma DSC da amostra com 64 dias de envelhecimento higrorotérmico.	87
Figura 69 – Porosidade no sistema de resina 8084.	89
Figura 70 – Curvas tensão <i>versus</i> deformação das resinas vinil éster 8084 e 411-350.	90
Figura 71 – Curvas de variação de peso das amostras em função da raiz quadrada do tempo de imersão em água da resina vinil éster 8084 em diferentes temperaturas.	94
Figura 72 – Micrografias das superfícies dos corpos de prova antes e após envelhecimento.	95
Figura 73 – Curvas tensão <i>versus</i> deformação da resina 8084 antes e após envelhecimento.	96
Figura 74 – Fractografia do sistema de resina 8084 sem envelhecimento.	98
Figura 75 – Fractografia do sistema de resina 8084 com envelhecimento à temperatura ambiente.	98
Figura 76 – Fractografia do sistema de resina 8084 com envelhecimento à 60°C.	99
Figura 77 – Termograma DSC da amostra sem envelhecimento.	100
Figura 78 – Termograma DSC da amostra com envelhecimento à temperatura ambiente.	100

Figura 79 – Termograma DSC da amostra com envelhecimento à 60°C.

101

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Medidas das propriedades mecânicas da resina poliéster bisfenólica antes (a) e após (b) envelhecimento higrotérmico em diferentes temperaturas.	22
Tabela 2 – Variáveis de estudo nas diferentes formulações do sistema de resina.	37
Tabela 3 – Medidas de pico exotérmico em função da mudança de formulação da resina.	45
Tabela 4 – Propriedades mecânicas determinadas a partir dos gráficos tensão <i>versus</i> deformação dos ensaios de tração dos sistemas poliméricos desenvolvidos.	53
Tabela 5 – Valores de absorção de água com a variação do tempo de imersão para o sistema de resina selecionado.	66
Tabela 6 – Coeficientes de difusão obtidos através das equações (2.2) e (2.4)	68
Tabela 7 – Medidas de volume da resina antes e após 64 de envelhecimento higrotérmico.	72
Tabela 8 - Propriedades mecânicas determinadas a partir dos gráficos tensão <i>versus</i> deformação dos ensaios de tração antes e após envelhecimento higrotérmico (resina 411-350).	74
Tabela 9 - Propriedades mecânicas determinadas a partir dos gráficos tensão <i>versus</i> deformação dos ensaios de tração em amostra sem e com pós-cura.	82
Tabela 10 – Propriedades mecânicas determinadas a partir dos gráficos tensão <i>versus</i> deformação dos ensaios de tração.	90
Tabela 11 – Valores da variação de peso das amostras em função do tempo de imersão em água no ensaio à temperatura ambiente.	92
Tabela 12 – Valores da variação de peso das amostras em função do tempo de imersão em água no ensaio à 60°C.	93
Tabela 13 – Coeficientes de difusão em ambas as temperaturas de imersão.	95
Tabela 14 – Propriedades mecânicas determinadas a partir dos gráficos tensão <i>versus</i> deformação dos ensaios mecânicos de tração antes e após envelhecimento (resina 8084).	97

Lista de Siglas

T_g	Temperatura de transição vítrea
tg	Tempo de gel
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol-A.
MEKP	Methyl Ethyl Ketone Peroxide.
TSR	<i>Thermal Scanning Rheometry.</i>
DMTA	<i>Dynamic-Mechanical Thermal Analysis.</i>
HxCo	<i>Hexanoate of Cobalt.</i>
Co	Cobalto.
EP	Resina epóxi novolac o-cresol curada com novolac fenol.
NOV	Novolac fenol.
EPA	Resina epóxi novolac o-cresol curada com acetato novolac fenol.
NOVA	Acetato novolac fenol.
DDA	Dicianodiamida.
E_G	Módulo de elasticidade no estado vítreo.
E_R	Módulo de elasticidade no estado borrachoso.
UP	Resina Poliéster Insaturada.
VE	Resina Vinil Éster.
ANP	Agência Nacional de Petróleo.
EPPL1	Deformação circunferencial.
EPPL2	Deformação longitudinal.
S1	Tensões circunferenciais.
S2	Tensões longitudinais.
DSC	Differential Scanning Calorimetry.
CoNaph	Cobalt Naphthenate.
BPO	Peróxido de Benzoila.
DDA	Diciandiamida.
CTBN	Carboxil-terminated Butadiene-acrylonitrile.

1. Introdução

Materiais estruturais podem ser divididos em quatro categorias básicas: metais, polímeros, cerâmicos e compósitos. Compósitos consistem de dois ou mais materiais separados combinados em uma unidade estrutural macroscópica (GIBSON, 1994) e podem ser classificados de acordo com a matriz e pelo tipo de fibra ou partículas usadas como reforço. Esses materiais vêm sendo utilizados com uma frequência cada vez maior devido às suas características, onde se destaca a alta resistência mecânica específica.

O progressivo aumento no uso de compósitos em aplicações estruturais se estende para a infra-estrutura civil tal como pontes e túneis, para veículos de alto desempenho, tal como carros de corrida e aeronaves militares e está sendo bastante difundida a aplicação desses materiais como reparos em estruturas sujeitas à corrosão. Em todas essas aplicações as propriedades específicas dos compósitos podem ser utilizadas para dar melhoramentos na eficiência estrutural com relação às estruturas metálicas convencionais. Deste modo, existe também interesse sobre os efeitos dos danos de impacto (BLEAY *et al.*, 2001) e ambiental (HAN e DRAZAL, 2003) na integridade estrutural do material. Danos de impacto podem ocasionar microtrincas na matriz e delaminações dentro da maior parte do compósito (BLEAY *et al.*, 2001), enquanto ambientes úmidos comprometem a estabilidade mecânica dos compósitos avançados devido à sorção de água pela matriz. Como resultado, a capacidade estrutural do compósito é reduzida, possibilitando a ocorrência de falhas prematuras (HAN e DRAZAL, 2003).

A matriz de um material compósito exerce total influência em suas propriedades, pois determina a resistência do compósito à maioria dos processos degradativos que causam, eventualmente, a falha da estrutura, incluindo os danos de impacto, a delaminação, a absorção de água, ataque químico, resistência à corrosão e resistência à oxidação. Além de exercer influência nas propriedades do compósito, a matriz contribui para uma maior ou menor facilidade de conformação na fabricação do material compósito e influencia no custo final do produto.

O uso de materiais compósitos como forma de reforço em dutos de aço é bastante original, visto que atualmente ainda não são produzidos industrialmente dutos reforçados. A utilização desses materiais na área de duto está concentrada na forma de reparo. A idéia do uso de materiais compósitos como forma de reforço surge paralela à tendência

mundial no sentido de aumentar a resistência mecânica dos aços utilizados na fabricação de dutos para o transporte de petróleo e gás. O aumento da resistência mecânica dos aços torna possível a redução na espessura da parede do duto e conseqüentemente possibilita, dentre outras vantagens, a economia de material e o aumento do fluxo dos fluidos transportados. Entretanto, aços de maior resistência mecânica apresentam perda de resistência à fratura. A fabricação de dutos reforçados pela adição de camadas de material compósito surge como uma alternativa para esse problema, tornando possível a produção de dutos de alta resistência mecânica mantendo a elevada tenacidade à fratura, obtida a partir do reforço advindo das camadas de material compósito envolvente.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um sistema de resina vinil éster a ser utilizado como matriz de um compósito direcionado ao reforço de dutos de aço e produzido através da técnica de enrolamento filamentar, bem como a caracterização da resina através de metodologias que permitam avaliar o comportamento mecânico, análise microestrutural e o comportamento antes e após envelhecimento em água.

2 . Revisão Bibliográfica

2.1. Materiais Compósitos

Os materiais compósitos são formados por uma estrutura de reforço inserida em uma matriz. Pode-se considerar, de maneira geral, um compósito como sendo um material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem de tal forma que é obtida uma melhor combinação de propriedades. O reforço geralmente é feito a partir de fibras, que apresentam alta resistência à tração, enquanto a matriz tem a função de manter as fibras unidas, permitindo que as tensões sejam transferidas da matriz para as fibras, resultando no material reforçado. Tecnicamente, esses compósitos reforçados com fibra são os mais importantes, pois apresentam alta resistência e rigidez em relação ao seu peso (CALLISTER, 2002).

A fibra de vidro é o reforço mais utilizado em compósitos de matriz polimérica por diversas razões: é facilmente produzida, pode ser utilizada através do emprego de diversas técnicas de fabricação, produz materiais com alta resistência específica, e quando associada com diferentes resinas, possui uma inércia química que torna o compósito útil para aplicações em meio a uma variedade de ambientes corrosivos (CALLISTER, 2002).

O compósito é projetado de modo que as cargas mecânicas a que a estrutura está submetida no serviço sejam suportadas pelo reforço. Suas propriedades dependem da matriz, do reforço, e da camada limite entre os dois, chamada de interface. Desta forma, há muitas variáveis a considerar ao projetar um compósito: o tipo de matriz (metálica, cerâmica e polimérica), o tipo de reforço (fibras ou partículas), suas proporções relativas, a geometria do reforço, método de cura e a natureza da interface. Cada uma destas variáveis deve ser cuidadosamente controlada a fim de produzir um material estrutural otimizado para as circunstâncias sob as quais será usado (GIBSON, 1994).

O uso do reforço contínuo da fibra confere um caráter direcional (anisotropia) às propriedades dos compósitos. O material compósito é mais resistente quando a força aplicada é paralela ao sentido das fibras (sentido longitudinal) e menos resistente quando é perpendicular às fibras (sentido transversal). Na prática, a maioria das estruturas está sujeita a cargas complexas, necessitando o uso de fibras orientadas em diversos sentidos (OCHOLA *et al.*, 2004).

Para avaliar o desempenho total dos materiais compósitos, é essencial conhecer individualmente o papel da matriz do material, visto que os danos iniciais em um compósito são controlados pelo trincamento da matriz, que por sua vez depende de suas propriedades mecânicas (KHAN *et al.*, 2002).

2.2. Matriz Polimérica

As resinas que são usadas como matrizes em compósitos reforçados com fibras podem ser classificadas em dois tipos, termorrígidas e termoplásticas, de acordo com a influência da temperatura nas suas características (PILATO e MICHNO, 1994).

Termoplásticos, como os metais, amolecem com o aquecimento e eventualmente fundem, endurecendo novamente com o resfriamento. Nylon e polipropileno são exemplos típicos de resinas termoplásticas (PILATO e MICHNO, 1994).

Materiais termorrígidos (ou termofixos) são formados por uma reação química interna onde a resina e endurecedor ou resina e iniciador são misturados e então sofrem uma reação química não reversível para formar um produto duro e infusível (PILATO e MICHNO, 1994).

Os sistemas de resinas para uso em materiais compósitos requerem as seguintes características: boas propriedades mecânicas, adesivas e de tenacidade e boa resistência à degradação ambiental (LAPIQUE e REDFORD, 2002).

A característica mais importante da resina matriz é a capacidade de absorver energia e reduzir as concentrações de tensões, pelo fornecimento de tenacidade à fratura ou ductilidade, maximizando a tolerância a danos de impacto e o tempo de durabilidade do compósito (PILATO e MICHNO, 1994).

O desempenho termo-mecânico, esperado dos compósitos, é governado pela resistência das resinas ao calor (PILATO e MICHNO, 1994). Deste modo, espera-se que a resina da matriz forneça características ótimas ao compósito, dentro da faixa de temperatura recomendada.

Embora existam vários tipos de resinas usadas em compósitos para indústria, a maioria das partes estruturais é feita principalmente com resina termofixa, ou seja, que necessitam de uma reação de cura. Dentre essas resinas a poliéster, vinil éster e epóxi são as mais utilizadas.

As resinas poliéster são produzidas a partir da reação de um álcool, como glicol, e um ácido di-básico, obtendo-se como produto poliéster e água (spsystems, 2003).

A Figura 1 mostra a estrutura molecular de um poliéster.

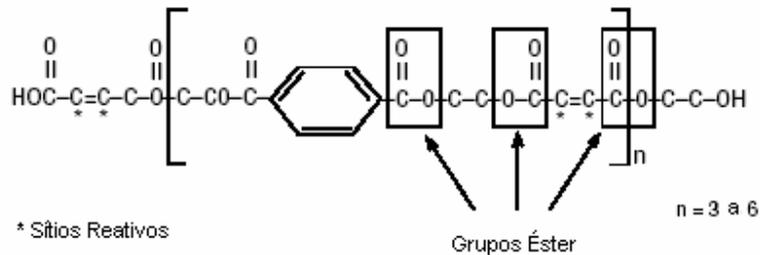


Figura 1 – Estrutura molecular de um poliéster (spsystems, 2003).

Muitas resinas poliéster são viscosas, consistindo de líquidos claros de uma solução de poliéster em um monômero que é normalmente estireno. A adição de estireno em quantidades acima de 50% ajuda a produzir uma resina de fácil manuseio pela redução da viscosidade (MARGOLIS, 1986).

As resinas vinil éster são similares em sua estrutura molecular aos poliéster, mas diferem principalmente na localização de seus sítios reativos, que estão posicionados somente nos finais das cadeias moleculares. Como todo comprimento da cadeia está disponível para absorver choques de carregamento, as resinas vinil éster são mais resilientes do que as resinas poliéster. A resina vinil éster apresenta também um conteúdo de grupos éster relativamente menor (somente no final da molécula) do que a resina poliéster (ao longo de toda a molécula do polímero). Estes grupos éster são suscetíveis à degradação em água por hidrólise. Deste modo, com a redução do número de grupos éster, a resina vinil éster é menos propensa a danos por hidrólise e muitos outros produtos químicos do que a resina poliéster, e são freqüentemente encontrados em aplicações tal como tubulações e tanques de armazenamento (MARGOLIS, 1986).

A Figura 2 mostra a estrutura molecular de uma resina vinil éster.

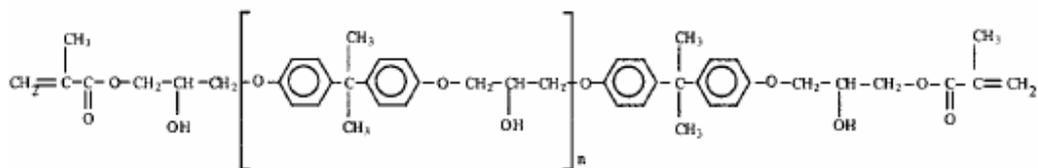


Figura 2 – Estrutura molecular do monômero epóxi vinil éster (ABADIE *et al.*, 2001).

Resinas epóxi são hoje em dia amplamente usadas para materiais compósitos industriais quando propriedades como alto módulo de elasticidade, baixa fluência, e razoável desempenho em alta temperatura são requeridos.

O termo epóxi refere-se ao grupo químico cíclico constituído de um átomo de oxigênio ligado a dois carbonos. A resina líquida e os agentes de cura (alcalinos e ácidos) formam um sistema de alta viscosidade e difícil processabilidade. Porém, uma das propriedades mais vantajosas da resina epóxi é sua baixa contração durante a polimerização, minimizando assim as tensões internas (spsystems, 2003).

Resinas epóxi são formadas de longas cadeias moleculares, com grupos reativos epóxi em vez de grupos éster. A ausência de grupos éster confere à resina epóxi boa resistência à água. A Figura 3 mostra a estrutura molecular de uma resina epóxi.

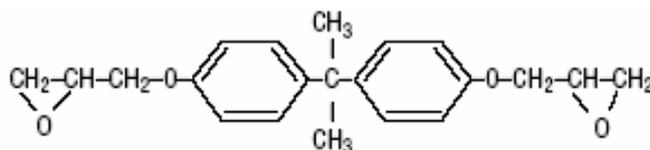


Figura 3 – Estrutura molecular de uma resina epóxi (COOK *et al.*, 1999).

Essas resinas são geralmente frágeis devido à alta densidade de reticulações, e o seu extenso uso tem resultado num grande interesse na modificação desses sistemas com termoplásticos dúcteis de alto desempenho como uma alternativa para melhorar sua tenacidade sem sacrificar outras propriedades úteis, tais como temperatura de transição vítrea (T_g) e dureza (ABAD *et al.*, 2001).

A escolha de um sistema de resina para uso em alguns componentes estruturais depende de inúmeras características, das quais as mais importantes são as propriedades adesivas, mecânicas, resistência à micro-trincas e a degradação pelo ingresso de água (spsystems, 2003).

➤ Propriedade Adesiva - A adesão da resina nas fibras de reforço é de extrema importância para garantir a transferência de cargas, aplicadas externamente, da matriz para as fibras. Sabe-se bem que as propriedades de alto desempenho dos materiais compósitos reforçados com fibras não são simplesmente devido à soma das propriedades de seus constituintes. O desempenho final desses compósitos é fortemente influenciado pela natureza da interface fibra-matriz (adesão) (BENITO, 2003).

Tratamentos na superfície de fibras e partículas de reforço são métodos comuns para melhorar as propriedades gerais de adesão, pelo aumento das interações eletrostáticas e/ou facilitando a ligação química entre a fibra e a matriz. Os agentes acoplantes mais comumente usados são os compostos organosilício bifuncionais, chamados silanos. Os agentes de acoplamento silanos mais utilizados em fibras de vidro têm três grupos funcionais alcóxi hidrolisáveis. Esses grupos permitem que os silanos reajam com o vidro formando um sistema de multicamadas sobre a sua superfície (BENITO, 2003).

A Figura 4 mostra a estrutura molecular de um agente de acoplamento com três grupos funcionais.

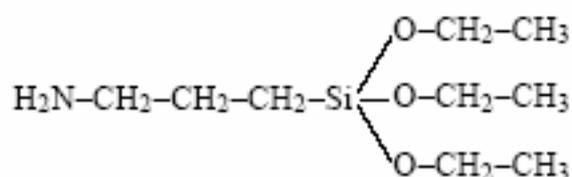


Figura 4 – Agente de acoplamento amino propril trietóxi silano (BENITO, 2003).

A resina poliéster geralmente tem propriedades adesivas mais baixas em comparação com a resina vinil éster e epóxi. A resina vinil éster mostra certa superioridade em relação a poliéster, mas os sistemas epóxi apresentam melhor desempenho e são, portanto, freqüentemente encontradas em muitos adesivos de alta resistência (spsystems, 2003).

➤ Propriedades Mecânicas - Duas importantes propriedades mecânicas de um sistema de resina são: a resistência à tração e a rigidez. As resinas epóxi são consideradas uma das mais importantes classes dos polímeros termorrígido. Uma vez curadas, elas são caracterizadas por apresentarem melhores propriedades mecânicas em relação às demais resinas (CHIKHI *et al.*, 2002, ABAD *et al.*, 2001). No período de cura a resina polimérica sofre redução de volume devido ao rearranjo e reorientação das próprias moléculas na fase líquida e semi-gel. Poliéster e vinil éster sofrem considerável reorganização molecular para alcançar o estado de cura, e podem apresentar redução de até 8% em seu volume. A natureza diferente da reação de cura da resina epóxi leva a pouca reorganização, implicando em uma menor redução, aproximadamente 2% de seu volume. Nas resinas epóxi a reação de cura ocorre somente nas extremidades da cadeia polimérica através de grupos reativos epóxi. Nas resinas poliéster e vinil éster, que

apresentam estruturas químicas semelhantes, a reação de cura é mais complexa porque muitos processos ocorrem simultaneamente. A polimerização é ativada pela decomposição de radicais que inicialmente reagem com o iniciador. Quando o iniciador é consumido, a reação de cura inicia seguindo três possíveis caminhos: copolimerização poliéster-estireno (vinil éster-estireno), homopolimerização estireno, e eventualmente homopolimerização poliéster (homopolimerização vinil éster) (LIONETTO *et al.*, 2004). Segundo SHIM e KIM (1997) e spsystems (2003) o menor nível de contração durante a cura é, em parte, responsável pelas melhores propriedades mecânicas da resina epóxi.

➤ Micro-trincas: A presença de micro-trincas na matriz polimérica de um material compósito reduz as propriedades finais da resina, e conseqüentemente a do compósito. Em um ambiente tal como água ou ar úmido, a resina micro-trincada absorverá consideravelmente mais água do que uma resina não trincada (ZHOU e LUCAS, 1995), ocasionando um aumento de peso, ataque de umidade sobre a resina e a interface matriz/reforço do compósito, perda de rigidez e, com o tempo, uma eventual queda nas propriedades finais do material (spsystems, 2003).

➤ Degradação pelo Ingresso de Água: uma importante propriedade de um sistema de resina é a resistência à degradação pelo ingresso de água. Todas as resinas absorvem alguma umidade, adicionando peso aos laminados, mas o que é mais significativo é como a água absorvida afeta a resina e a ligação resina/fibra em um laminado, levando a uma gradual perda nas propriedades mecânicas. Ambas as resinas, poliéster e vinil éster, são mais propensas à degradação pela água devido à presença de grupos éster hidrolisáveis.

A Figura 5 ilustra a comparação da quantidade de água absorvida pelas resinas epóxi, vinil éster e dois tipos de poliéster, em função do tempo de imersão em água.

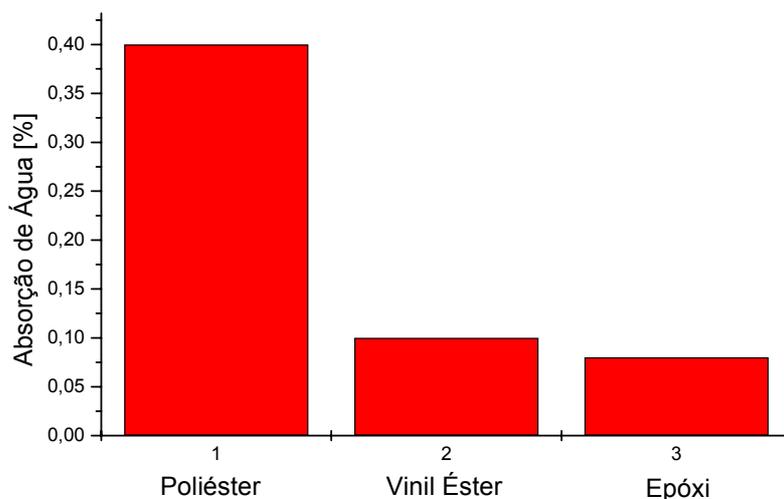


Figura 5 – Gráfico de absorção de água das resinas epóxi, vinil éster e poliéster devido a imersão em água à temperatura ambiente (barracudatec, 2004).

As resinas epóxi tendem a absorver uma menor quantidade de água devido à sua estrutura molecular, ou seja, ausência de grupos éster, que são suscetíveis à sorção de água (spsystems, 2003). As resinas vinil éster absorvem uma maior quantidade de água em comparação com as resinas epóxi devido à presença de grupos éster, mas absorve menos moléculas de água em comparação com as resinas poliéster em virtude dos grupos éster estarem presentes em menor quantidade.

A suscetibilidade da resina matriz à absorção de água e a redução de seu desempenho em ambiente hostil é uma preocupação inerente ao uso desses materiais. O ciclo contínuo de exposição a ambiente seco e úmido pode causar um ligeiro aumento do volume da resina, que é denominado inchamento. O processo de expansão/contração reversível, decorrente da sorção e desorção de umidade, pode estimular a formação de microtrincas fragilizando o material compósito.

Um outro aspecto relevante para a seleção de um sistema de resina é o custo. Dados comerciais mostram que dentre as três resinas citadas como mais utilizadas em compósitos para indústria, a resina epóxi apresenta maior valor de custo, aproximadamente 1,5 vezes maior que o custo da resina vinil éster e 3,5 vezes maior que o custo da resina poliéster.

2.2.1. Resina Vinil Éster

A necessidade de materiais compósitos destinados a diversos tipos de ambientes agressivos, em particular para ambientes úmidos, tem promovido, nos últimos anos, numerosos trabalhos com o objetivo de obter uma matriz mais adequada a esses materiais. Segundo ABADIE *et al.* (2001) as resinas mais utilizadas em materiais compósitos destinados à engenharia química, aplicações marinhas e em ambientes corrosivos são as resinas epóxi, consideradas mais clássicas, e as resinas poliéster, as mais econômicas. Entretanto, resinas poliéster curadas são conhecidas por sua fraca resistência química, principalmente à hidrólise. Já as resinas epóxi apresentam dificuldade de processamento, em virtude da alta viscosidade, longo ciclo de cura, e toxicidade de alguns de seus endurecedores. Deste modo, as resinas vinil éster têm despontado como uma boa opção para matriz de materiais compósitos destinados a esses ambientes, visto que superam algumas dessas desvantagens, apresentando boas propriedades químicas após a cura, além de combinar as propriedades mecânicas das resinas epóxi com o fácil processamento dos poliéster insaturados, e custo intermediário entre as resina epóxi e poliéster (ABADIE, *et al.*, 2001).

Algumas resinas vinil éster são obtidas a partir da reação de bisfenol-A com epicloridrin formando inicialmente uma resina epóxi DGEBA (Diglicidil éter de bisfenol-A). Esse intermediário epóxi reage com o ácido carboxílico insaturado, tal como ácido acrílico e metacrílico para formar a resina éster vinílica.

A Figura 6 mostra a reação de bisfenol-A com epicloridrin e a Figura 7 um exemplo de reação de obtenção de resina vinil éster.

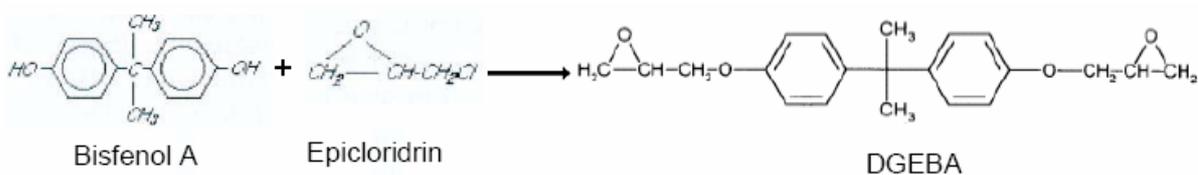


Figura 6 – Reação de bisfenol-A e epicloridrin para formação de um intermediário epóxi para obtenção de uma resina vinil éster (COOK *et al.*, 1999).

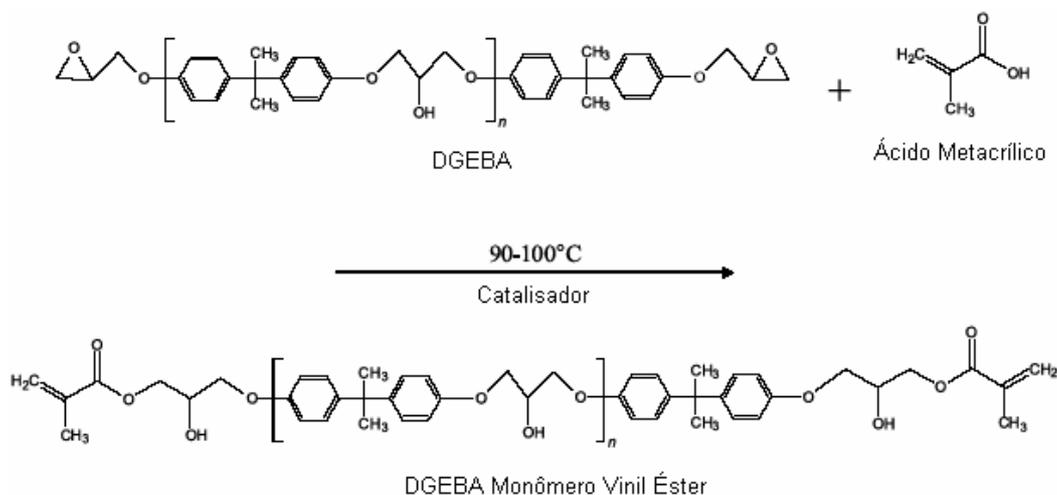


Figura 7 – Reação do ácido metacrílico com um monômero epóxi DGEBA produzindo um monômero vinil éster (ROBINETTE *et al.*, 2004).

A estrutura molecular das resinas vinil éster são semelhantes à estrutura das resinas poliéster insaturadas, e assim como nas resinas poliéster a cura química dessas resinas é muito complexa porque muitos processos ocorrem simultaneamente. A reação de reticulação ocorre pela polimerização de radicais livres com peróxidos orgânicos e hidroperóxidos como iniciadores e, a razão da reação de polimerização depende da temperatura e da concentração do iniciador (MARTIN *et al.*, 2000).

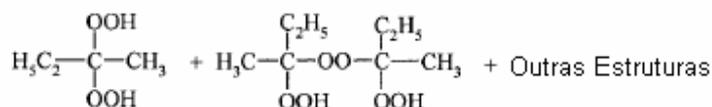
NAZARETH *et al.* (2001) relatam que muitas propriedades positivas da resina vinil éster são resultado de sua estrutura molecular, sendo as hidroxilas secundárias, presentes na cadeia da resina, responsáveis pela produção de uma resina termorrígida com bom desempenho mecânico e térmico e com excelente resistência a uma ampla faixa de produtos químicos. De acordo com GRISON (1987), a principal característica desse tipo de resina é a resistência química, que é boa tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, possibilitando seu uso na fabricação de equipamentos e estruturas onde seja requerida alta resistência à corrosão, alta resistência mecânica, bem como propriedades elétricas e de isolamento térmico.

2.2.1.1. Agentes de Cura

Para a cura de resinas vinil éster, os iniciadores utilizados geralmente são peróxidos orgânicos e hidroperóxidos, incluindo peróxido de metil etil cetona, peróxido de benzoila e hidroperóxido de cumeno. Porém, a cura de uma resina poliéster insaturada,

como são classificadas as resinas vinil éster, em temperatura ambiente pode não ser realizada por um peróxido orgânico sozinho, a rápida decomposição dos iniciadores pode ocorrer por aquecimento ou pelo uso de promotores, tais como aminas terciárias e sais de metais como octoato ou naftanato de cobalto (LI *et al.*, 1999), ou seja, para que o peróxido desempenhe suas funções, é necessário um promotor de cura ou acelerador que promova a sua decomposição. O peróxido de metil-etil-cetona decompõe-se na presença de octoato de cobalto ou naftanato de cobalto. Essa combinação do peróxido com seu respectivo acelerador é chamada de sistema de polimerização.

O MEKP (*Methyl Ethyl Ketone Peroxide*) não possui fórmula quimicamente definida, sendo conhecido comercialmente como uma mistura de vários peróxidos e hidroperóxidos. A diferença de atividade entre os iniciadores se dá pela diferença de proporção desses peróxidos e hidroperóxidos, que varia de fabricante para fabricante. A Figura 8 mostra o exemplo de um peróxido orgânico e a Figura 9 mostra a estrutura e fórmula química do octoato de cobalto.



MEKP

Figura 8 – Peróxido orgânico de metil etil cetona (DEAN *et al.*, 2001).

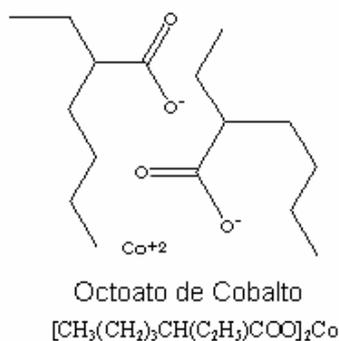


Figura 9 – Estrutura e fórmula química do octoato de cobalto (chemicalland21, 2004).

2.2.1.2. Pós cura

A cura em resinas vinil éster é bastante complexa, visto que diversos processos ocorrem simultaneamente e desta forma, alguns sítios reativos podem não reagir durante o processo de cura (LIONETTO *et al.*, 2004). Nessas resinas, que geralmente estão dissolvidas em monômeros polimerizáveis, tal como estireno, uma polimerização incompleta e/ou a presença de um grande número de ligantes éster induz a baixa estabilidade ao aquecimento, baixa resistência à hidrólise e promove um maior grau de inchamento em solventes do que em um sistema completamente polimerizado (APICELLA *et al.*, 1983).

A pós-cura de resinas vinil éster, como indicado pelo fabricante, pode ser realizada em uma ampla faixa de combinações de tempo e temperatura. Segundo TUCKER *et al.* (2001) esta flexibilidade nas condições de pós-cura das resinas vinil éster é uma vantagem para os seus usuários. Contudo, a influência dessas diferentes condições sobre a tenacidade à fratura de resinas puras ou seus compósitos requer investigação. No estudo feito por TUCKER *et al.* (2001) foram avaliados os efeitos das diferentes condições de pós-cura sobre o modo I de tenacidade à fratura de uma resina vinil éster e do compósito reforçado com fibras de vidro, e foi observado que a melhor combinação tempo temperatura de cura foi de 4 horas a 90°C.

As propriedades finais das resinas sofrem influência com tratamento de pós-cura, como pode ser visto na Figura 10, que apresenta a variação do módulo de elasticidade das resinas, em função da pós-cura. Dois tratamentos de cura foram feitos na resina para avaliar o efeito dos diferentes tratamentos sobre a rigidez dos sistemas poliméricos, um com cura em 7 dias a 20°C e sem posterior pós-cura e o outro com cura de 7 dias a 20°C seguida de uma pós-cura de 5 horas a 80°C.

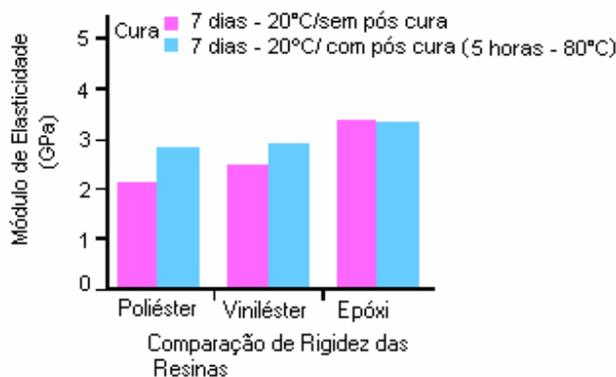


Figura 10 - Gráfico comparativo da rigidez das resinas poliéster, vinil éster e epóxi, curadas em 7 dias a 20°C e com pós-cura a 80°C (spsystems, 2003).

O efeito benéfico de pós-cura em relação ao módulo de elasticidade (rigidez da resina) foi observado nas resinas vinil éster e poliéster, que apresentaram ganho na propriedade, apenas na resina epóxi o módulo de elasticidade permaneceu praticamente o mesmo.

2.2.1.3. Tempo de Gel e Pico Exotérmico

A cura de resinas termorrígidas geralmente envolve a transformação de líquidos de baixo peso molecular em sistemas amorfos de alto peso molecular por meio de reação química exotérmica (ASSCHE *et al.*, 1997). As transformações de fase que ocorrem durante a cura de resinas termorrígidas são geleificação e vitrificação. Geleificação é definida como o ponto no qual o sistema transforma-se rapidamente de líquido viscoso para gel, e a viscosidade do sistema cresce rapidamente (LANGE *et al.*, 2000 e LIONETTO *et al.*, 2004). Vitrificação de um sistema termorrígido ocorre quando a sua temperatura de transição vítrea supera a temperatura da reação de cura (ASSCHE *et al.*, 1997 e LIONETTO *et al.*, 2004). O tempo de gel (tg) é uma das mais importantes características do processo de cura, visto que é responsável pela conversão da resina do estado líquido para o estado borrachoso (MARTIN *et al.*, 2000).

A reação de cura de resinas vinil éster é uma reação exotérmica e a quantidade de iniciador e catalisador, necessários para a polimerização do sistema de resina, influencia diretamente os valores de pico exotérmico e tempo de gel. MARTIN *et al.* (2000) estudaram o processo de cura de uma resina vinil éster através de medidas de reometria térmica de varredura (*Thermal Scanning Rheometry – TSR*) e análise termo-mecânica

dinâmica (*Dynamic-Mechanical Thermal Analysis – DMTA*) observando a mudança no tempo de gel da resina em função da variação da quantidade de agente de cura (MEKP) e de catalisador (*Hexanoate of Cobalt - HxCo*) utilizados e observaram que a porcentagem de MEKP tem maior influência sobre a conversão da resina do estado líquido para o borrachoso do que a porcentagem de catalisador.

ABADIE *et al.* (2001) estudaram os efeitos das condições de processamento sobre a cura de resina vinil éster, avaliando o efeito da variação da formulação da resina (% de iniciador e % de catalisador) no tempo de gel e pico exotérmico. A Figura 11 mostra a variação do tempo de gel em função das diferentes porcentagens de iniciador e catalisador.

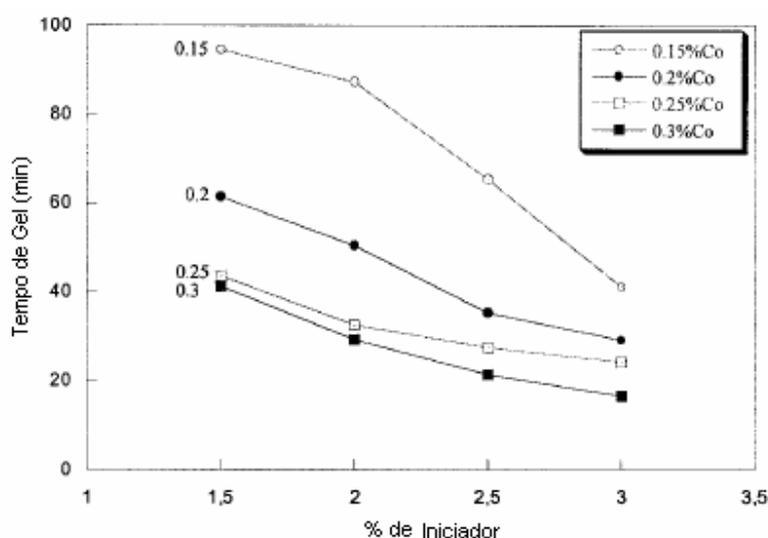


Figura 11 – Medidas de tempo de gel em função da porcentagem de peso de iniciador (MEKP) e de catalisador (Cobalto - Co) a 25°C (ABADIE *et al.*, 2001).

Os resultados mostraram que para uma mesma quantidade de catalisador, o tempo de gel diminui com o aumento da porcentagem de iniciador.

As Figuras 12 e 13 mostram as medidas de tempo de gel e pico exotérmico, respectivamente, em diferentes temperaturas para 0,2% em peso de catalisador.

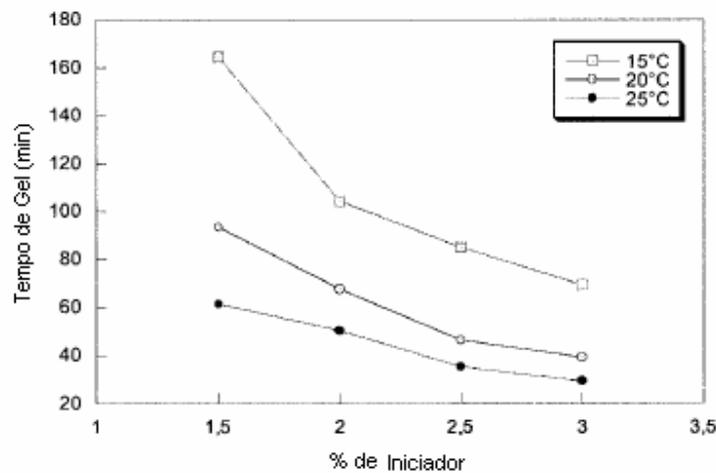


Figura 12 – Medidas de tempo de gel em função da porcentagem em peso de iniciador em diferentes temperaturas, com 0,2 % em peso de catalisador (ABADIE *et al.*, 2001).

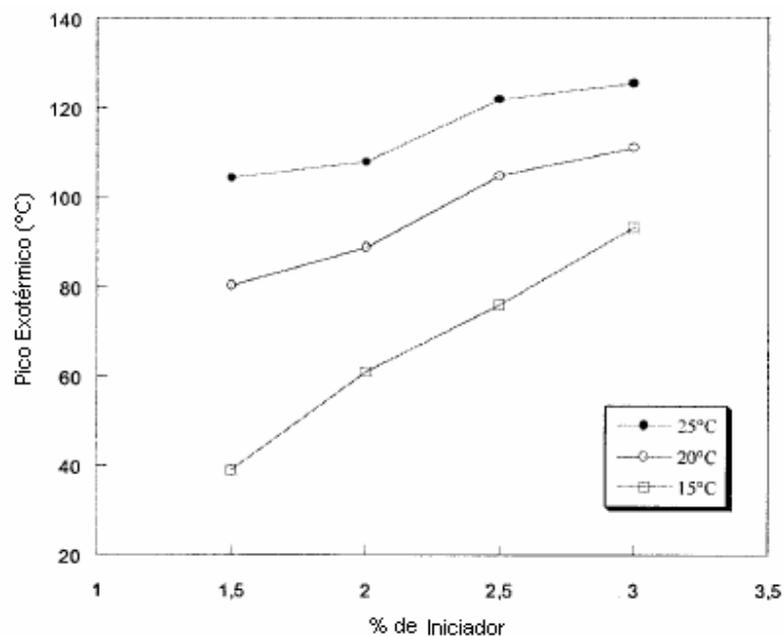


Figura 13 – Medidas do pico exotérmico em função da porcentagem em peso de iniciador em diferentes temperaturas, com 0,2 % em peso de catalisador (ABADIE *et al.*, 2001).

Os resultados mostraram que tanto o tempo de gel quanto o pico exotérmico da resina dependem fortemente da temperatura de cura. Para uma mesma porcentagem de iniciador e catalisador o aumento da temperatura de cura diminui o tempo de gel. Por outro lado, o aumento da temperatura de cura promove um pico exotérmico mais alto,

enquanto o tempo de polimerização diminui, ou seja, a reação é mais exotérmica. O tempo de gel diminui quando a temperatura de cura aumenta visto que um aumento na temperatura implica um aumento da mobilidade das cadeias, levando a uma reação de cura mais rápida (MARTIN *et al.*, 2000). AGRAWAL (1987) descreve que as magnitudes de tempo de gel e pico exotérmico em materiais poliméricos constituem um importante critério de seleção de uma matriz para material compósito e tem sido estabelecido em laboratório que, se o tempo de gel é grande, o pico exotérmico é comparativamente baixo e vice-versa.

2.3. Envelhecimento e Degradação de Polímeros

Compósitos de matriz de resina têm sido usados extensivamente em vários setores industriais, e muitas dessas aplicações expõem o material a ambientes que comprometem a sua durabilidade. Para utilizar todo o potencial dos materiais compósitos, seu desempenho durante e após a exposição em altas temperaturas e ambientes com elevada umidade deve ser conhecido. Por esta razão, grande interesse tem sido concentrado sobre o efeito da exposição de materiais compósitos a condições de umidade e tem sido mostrado que, particularmente a elevadas temperaturas, deve ocorrer degradação do compósito (AVENA e BUNSELL, 1988).

Embora muitos compósitos de matriz polimérica absorvam somente um ou dois por cento de água por peso, a presença de água pode provocar a falha de ligações secundárias que asseguram a integridade da interface fibra/matriz sobre a qual, muitas propriedades do compósito dependem. ZHOU e LUCAS (1995), em seu trabalho, mostram que o efeito ambiental da presença de umidade sobre os materiais compósitos de matriz polimérica é de importância significativa, essencialmente devido às modificações das propriedades mecânicas e físicas serem geralmente manifestações desta presença.

No envelhecimento de compósitos em atmosfera úmida ou meio aquoso, a penetração de umidade pode ocorrer através de cada uma das fases que constituem o material: fibra, matriz e interface fibra/matriz, ocasionando a plastificação da matriz, dilatação do material devido à absorção de água, fragilização devido à degradação por hidrólise da estrutura macromolecular, trincamentos e danos na interface fibra/matriz (MERDAS *et al.*, 2002 e LIAO e TAN, 2001). MERDAS *et al.* (2002) citam algumas formas reconhecidas de envelhecimento por umidade: plastificação da matriz, inchamento

diferencial (aumento de volume) e dano localizado na interface fibra/matriz, e afirmam que, em todos os casos, duas características apresentam um papel significativo: a afinidade da matriz por água (hidrofilicidade) e a razão de penetração de água no material (difusividade).

Segundo MERDAS *et al.* (2002) os mecanismos de degradação podem ser do tipo químico, físico, mecânico, químico associado a tensões e devido a fatores relacionados à técnica de processamento na fabricação. DE NÈVE e SHANAHAN (1993) retratam, a partir de estudos do efeito da absorção de água em um adesivo epóxi, que o envelhecimento higrotérmico leva à plastificação do polímero (um efeito físico) e cisão da cadeia (um efeito químico), acompanhado pela degradação do endurecedor.

A degradação química pela presença de água é apontada como uma das principais causas da falha de compósitos com matriz polimérica exposta à atmosfera úmida ou em contato com meio aquoso (MERDAS *et al.*, 2002). Nos compósitos, a absorção de umidade afeta de forma mais intensa as propriedades que dependem da matriz, devido ao fato de ser esta, geralmente, a mais higroscópica.

Segundo autores citados por ZHANG *et al.* (2002) a absorção de água pela resina é determinada principalmente por dois fatores, a afinidade da resina pela água e a quantidade de volume livre na resina. Em seu trabalho, ZHANG *et al.* (2002) verificaram a influência desses dois fatores na absorção de água em duas resinas epóxi. Uma resina denominada EP - obtida pela cura da resina epóxi novolac *o*-cresol com novolac fenol (NOV), e outra resina denominada EPA - obtida pela cura da resina epóxi novolac *o*-cresol com acetato novolac fenol (NOVA). Os autores descrevem que a cura da resina com NOVA teve como objetivo reduzir a absorção de água da resina pela formação de grupos acetoxi que são menos hidrofílicos que os grupos hidroxila.

A maior hidrofilicidade da resina EP em relação à resina EPA foi comprovada pela variação da absorção de água com o tempo de imersão das resinas em água, onde se observou que a presença de grupos mais hidrofílicos na cadeia polimérica influenciou de maneira direta o processo de absorção de água. Os autores, (ZHANG *et al.*, 2002), concluíram que a afinidade da resina com água é mais importante do que o tamanho e a quantidade de volume livre na resina.

DÉ NEVE e SHANAHAN (1993) verificaram que a absorção de água provoca mudanças na T_g dos polímeros e, particularmente em resinas epóxi, 1% de absorção leva aproximadamente à redução de 8°C na T_g , indicando a plastificação da resina, e decréscimo do módulo de elasticidade no estado vítreo e borrachoso. Em seu trabalho, o

efeito da absorção de água, à 40°C, sobre o módulo de elasticidade de uma resina epóxi DGEBA curada com DDA (dicianodiamida) foi mostrado através da variação do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento. O resultado da DMTA é apresentado na Figura 14.

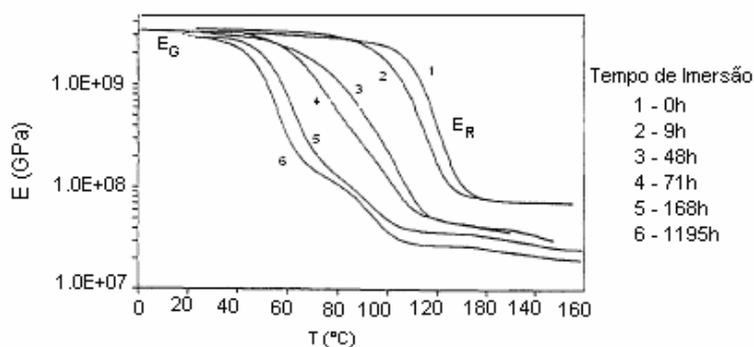


Figura 14 – Gráfico do módulo de elasticidade (E) versus temperatura (T) em função do tempo de envelhecimento da resina epóxi DGEBA + DDA em água a 40°C (DÉ NEVE e SHANAHAN, 1993).

A Figura 14 mostra que o módulo de elasticidade no estado vítreo (E_G) e borrachoso (E_R) diminuem em função do tempo de envelhecimento. Contudo, este fenômeno é mais marcante no estado borrachoso (DÉ NEVE e SHANAHAN, 1993).

A T_g , característica da matriz polimérica, é um parâmetro importante nos compósitos de matriz polimérica porque estabelece a temperatura de serviço adequada para o uso do material. Em muitas aplicações as resinas poliméricas são usadas em temperaturas bem abaixo da T_g (no estado vítreo). Geralmente, quando o material é colocado em ambiente higrotérmico a T_g sofre mudança e, portanto, a temperatura adequada de serviço do material muda. Estas modificações na T_g refletem o grau de plastificação ou fragilização da resina e as interações água/resina ocorridas no material (ZHOU e LUCAS 1999, Part II).

APICELLA *et al.* (1983) descrevem que a exposição de resinas como vinil éster a água, especialmente em temperaturas elevadas, induz um aumento da temperatura de transição vítrea e do módulo de elasticidade, assim como a um aumento na fragilidade da resina. O envelhecimento em água influencia as propriedades mecânicas pela plastificação da matriz, devido à sorção de água e, diferentemente das resinas epóxi, em resinas tipo poliéster ocorre também um processo de fragilização do sistema polimérico,

devido à perda de substâncias de baixo peso molecular (segmento inicialmente presentes na resina) e degradação hidrolítica pela ruptura de grupos éster.

Uma reação química de hidrólise acontece quando a resina é exposta à água e ocorre nas cadeias de estireno da resina, conforme a reação ilustrada na Figura 15.

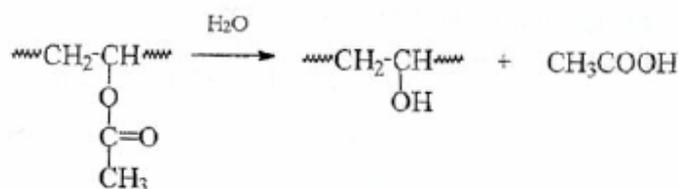


Figura 15 – Reação de hidrólise em resina a base de estireno (MILES e BRISTON, 1975).

Nenhum estudo sobre os mecanismos de absorção da água em resinas vinil éster ou poliéster foi encontrado na literatura. Devido à estrutura química das resinas vinil éster é possível que os mecanismos de absorção de água ocorram da mesma maneira que ocorre em resinas epóxi. Em geral, a água absorvida pela resina polimérica pode estar presente sob três formas, constituindo-se, segundo ZHOU e LUCAS (1999, Part I), em processos reversíveis e irreversíveis. A primeira forma é a água livre, que não se encontra ligada à estrutura do polímero e tende a ficar armazenada em microtrincas e vazios, sendo, portanto, facilmente eliminada. A segunda forma é a ligação de moléculas de água com a cadeia polimérica por meio de ponte de hidrogênio. Esta ligação é denominada ligação do tipo I (Figura 16), que apresenta energia de ativação mais baixa e de mais fácil remoção, caracterizando um processo reversível. Este tipo de ligação ocorre preferencialmente quando a resina polimérica é submetida à exposição à umidade e temperatura por um curto período. A terceira forma é a ligação de moléculas de água com a cadeia polimérica por meio de ligações de hidrogênio formando multi-sítios de conexão (ligações cruzadas secundárias). Esse tipo de ligação é conhecido como tipo II (Figura 17), e apresenta uma energia de ativação mais alta e remoção mais difícil por desorção, sendo considerado um processo irreversível.

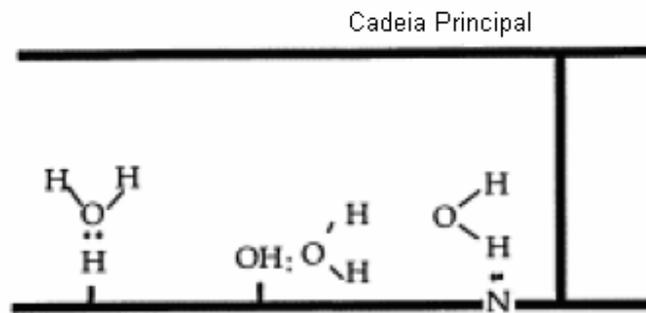


Figura 16 - Ligação tipo I. Molécula de água ligada à resina através de uma ligação de hidrogênio (ZHOU e LUCAS, 1999, Part I).

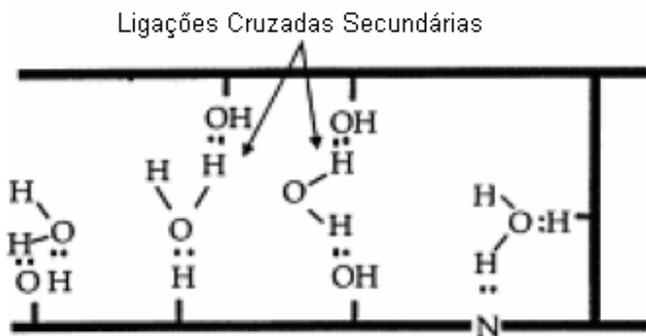


Figura 17 - Ligação tipo II. Molécula de água ligada à resina através de ligações de hidrogênio em multi-sítios de conexão (ZHOU e LUCAS, 1999, Part I).

No estudo feito por ZHOU e LUCAS (1999, Part I) a absorção de água em três sistemas de resina epóxi promoveu inicialmente uma queda na T_g em virtude da formação de ligação tipo I, devido à ação da água que hidrolisa algumas interações de Van der Waals e diminui a reticulação da resina, conferindo uma maior mobilidade à cadeia polimérica. Após o primeiro estágio de saturação a T_g dos polímeros subiu, devido à absorção de moléculas de água que formam ligações tipo II com a resina, e promovem a formação de ligações cruzadas secundárias.

FRAGA *et al.* (2003) verificaram a mudança da T_g em um sistema de resina vinil éster e em um sistema poliéster insaturado após imersão em água à 40°C (os autores não relatam o tempo de imersão), e descrevem que houve uma diminuição da T_g dos dois sistemas poliméricos estudados, devido à plastificação das resinas.

Em sistemas de resina poliéster insaturada estirenizada a cura é incompleta no ar devido à inibição da reação de cura na presença de oxigênio. Assim, em resinas do tipo

vinil éster com polimerização incompleta o envelhecimento em água promove a reação de monômero de estireno residual com radicais fixados no sistema, ocorrendo uma espécie de pós-cura no sistema. Essa pós-cura em água induz, inicialmente, um aumento na T_g , que é observado quando os monômeros residuais são completamente esgotados (APICELLA *et al.* 1982).

Em seu estudo APICELLA *et al.* (1982) mostraram o efeito do envelhecimento higrotérmico sobre as propriedades mecânicas de uma resina poliéster bisfenólica em diferentes temperaturas de imersão (20°C, 40 °C, 60 °C e 90 °C). Em todos os casos houve aumento do módulo de elasticidade e diminuição da porcentagem de alongação, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Medidas das propriedades mecânicas da resina poliéster bisfenólica antes (a) e após (b) envelhecimento higrotérmico em diferentes temperaturas.

Temperatura	20°C		40°C		60°C		90°C	
	a	b	a	b	A	b	a	b
Módulo de Elasticidade $E \times 10^{-3} \text{ (kg/cm}^2\text{)}$	27	36	25	27	12	25	6	12
Elongação Máxima (%)	1,7	1,9	1,9	2,0	7,7	2,5	6,2	5,3
Perda de Peso (%)	-	0,38	-	0,26	-	0,45	-	1,12

APICELLA *et al.* (1982) descrevem que o ataque químico sobre os ligantes éster pode ser responsável pela baixa resistência ao calor em presença de água sorvida, e que os mecanismos de degradação podem estar associados a possível lixiviação de alguns componentes de baixo peso molecular inicialmente presentes nos polímeros termorrígidos.

APICELLA *et al.* (1983) analisaram as características do envelhecimento de quatro resinas poliéster comercial (vinil éster, isoftálica, bisfenol A e B) em termos de possível hidrólise e fragilização das resinas e respectivos compósitos, relatando a influência da estrutura química da resina no processo de degradação. O envelhecimento higrotérmico foi feito através da imersão das amostras, com espessura 1-2 mm, em água à 20°C e

90°C. Dentre as resinas analisadas a resina vinil éster apresentou maior estabilidade sob envelhecimento, e embora esse sistema também tenha sido fragilizado pelo longo período de imersão em água, o efeito foi menos evidente. Houve aumento da temperatura de transição vítrea e do módulo de elasticidade, assim como um aumento da fragilidade das resinas após envelhecimento higrotérmico em ambas as temperaturas.

2.4. Difusão de Água em Polímeros e Materiais Compósitos

Os efeitos higrotérmicos do ambiente e o comportamento dos materiais compósitos com matriz de resina sob envelhecimento higrotérmico são bastante complexos, muitos autores apresentam diferentes opiniões a respeito dos mecanismos e cinética de absorção de água. Alguns autores citados por ZHOU e LUCAS (1995), consideram que a absorção de água em materiais compósitos pode ser caracterizada pelo modelo de difusão de Fick.

LOOS e SPRINGER apud ZHOU e LUCAS (1995) investigaram o comportamento dos principais tipos de compósitos de matriz de resina em função da absorção de água. O resultado mostrou que os materiais obedecem ao modelo de difusão de Fick em ensaios a temperaturas mais baixas e em temperaturas mais altas apresentam comportamento não Fickiano.

2.4.1. Difusão com Base na Lei de Fick

Segundo PERREUX *et al.* (1997) a cinética de absorção de água nos materiais compósitos pode ser descrita pela lei de Fick, podendo, no entanto, existirem materiais poliméricos que apresentem cinética de absorção de água mais complexa, onde outro modelo pode ser mais eficiente. De acordo com a lei de Fick o fluxo do fluido (F) é proporcional ao gradiente de concentração (∇_m), e o fator de proporcionalidade conhecido como coeficiente de difusão (D). O modelo é apresentado através da equação (2.1).

$$F = -D\nabla_m \quad (2.1)$$

Sendo o fluxo negativo na direção do gradiente (ZHOU e LUCAS, 1995).

A lei de Fick (ou Segunda lei de Fick) pode ser usada para expressar a quantidade de água absorvida. O transporte da fase penetrante é descrito pela expressão (2.2), considerando que a absorção se dá até o nível de saturação.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

onde: M_t é a quantidade de fluido que difundiu em um tempo t ;

M_∞ é o valor da absorção do fluido no início da saturação;

l a espessura da amostra;

D o coeficiente de difusão (MARSHALL *et al.*, 1982 e PEREZ *et al.*, 1999).

A difusão de água em polímeros e materiais compósitos é um processo que sofre influência da temperatura e pode ser associada à lei de Arrhenius, de acordo com a expressão (2.3).

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.3)$$

onde: D é o coeficiente de difusão (cm^2/s);

E_A a energia de ativação para a difusão (kJ/mol);

R a constante dos gases ideais (J/mol K);

D_0 uma função constante do material associada ao tipo de líquido usado no envelhecimento;

T a temperatura absoluta (K) (PEREZ *et al.*, 1999).

Um outro método usado para cálculo de difusão de água em polímeros e materiais compósitos é descrito por SPRINGER *et. al* (1980). Neste modelo considera-se que a difusão é unidirecional, e o coeficiente de difusão é determinado através da expressão (2.4).

$$D = \frac{D_A}{X} \quad (2.4)$$

sendo

$$D_A = \pi \left| \frac{l^2}{16(M_\infty)^2} \right| \left| \frac{(M_2 - M_1)}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right|^2 \quad (2.5)$$

e

$$X = 1 + \frac{1}{L} + \frac{1}{W} \quad (2.6)$$

onde: D_A é o coeficiente de difusão aparente;

X o fator de correlação geométrica;

M_∞ o valor da absorção de equilíbrio;

M_1 e M_2 o percentual de peso ganho no tempo t_1 e t_2 ;

L, W e l comprimento, largura e espessura respectivamente.

A Figura 18 mostra um gráfico característico da curva de absorção que segue o modelo de difusão de Fick. A curva apresenta as seguintes características: inicialmente o gráfico apresenta uma região linear, gradativamente crescente. Com o aumento do tempo a curva alcança, suavemente, o nível de saturação M_∞ , que se mantém constante no decorrer do tempo.

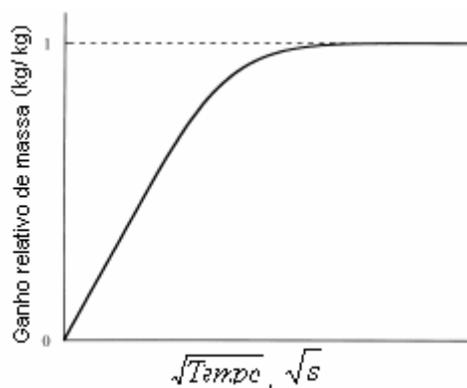


Figura 18 – Gráfico típico da absorção Fickiana (ADAN e VAN der WEL, 1999).

As características descritas para este comportamento só é aplicada quando são mantidos, durante todo o experimento, o equilíbrio local da absorção na superfície do material e a atividade externa da fase penetrante.

Em alguns trabalhos encontrados na literatura sobre o envelhecimento higrotérmico em resinas vinil éster, FRAGA *et al.* (2003), LEE e ROCKETT (1992) e APICELLA *et al.* (1983), as curvas de absorção de água exibiram comportamento Fickiano sob determinadas condições de temperatura, cura da resina e umidade relativa.

No trabalho de APICELLA *et al.* (1983) o envelhecimento higrotérmico de uma resina vinil éster e seu respectivo compósito foram feito através da imersão das amostras em água à 20°C e 90°C. As curvas de absorção são mostradas na Figura 19.

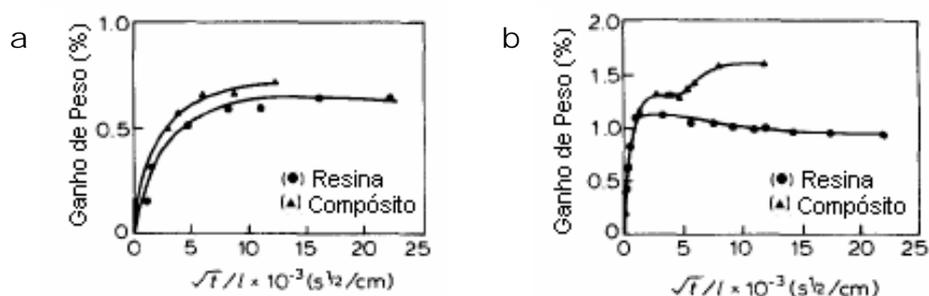


Figura 19 - Curvas de absorção de água em resina vinil éster pura e respectivo compósito: a- 20°C e b- 90°C (APICELLA *et al.*, 1983).

As curvas de absorção de água na resina pura apresentaram comportamento Fickiano em ambas as temperaturas de imersão. Porém, a exposição à 90°C alterou fortemente a forma e a característica da curva de absorção para o compósito. O nível de saturação da resina à 20°C e 90°C foi atingido com aproximadamente 0,65% e 1,2% de peso ganho, respectivamente.

FRAGA *et al.* (2003) em seu trabalho observaram o ganho de peso de uma resina vinil éster e uma resina poliéster insaturada (UP) depois da imersão em água em duas temperaturas (40°C e 80°C). As curvas de absorção de água são apresentadas na Figura 20.

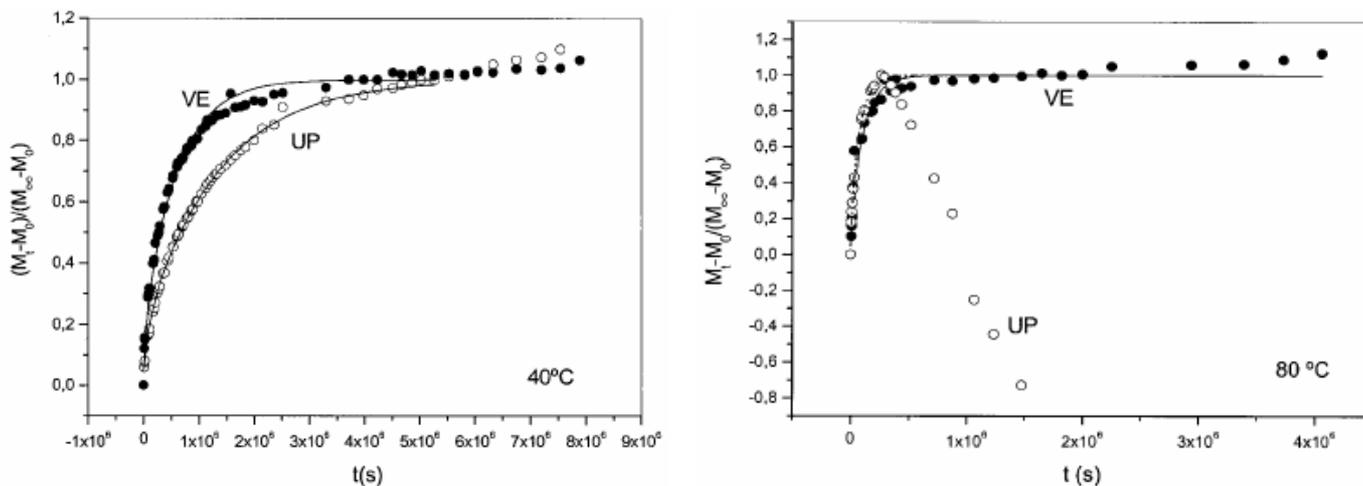


Figura 20 – Absorção de água em resina vinil éster (VE) e UP em 40°C e 80°C (FRAGA *et al.*, 2003).

Na temperatura de exposição de 40°C as duas resinas tiveram o mesmo comportamento, no início apresentaram comportamento Fickiano e em seguida um comportamento típico de absorção em dois estágios (descrito posteriormente), mostrando uma saturação aparente seguida de um novo ganho de massa. Entretanto, no ensaio à 80°C a absorção de água da resina vinil éster apresentou comportamento Fickiano, enquanto a resina poliéster insaturada teve uma grande perda de massa.

HARPER e NAEEM (1989) em seu estudo avaliaram o conteúdo de umidade absorvida em função do tempo de exposição à umidade em compósitos de resina vinil éster 411-45 e 470-36 quando os materiais estavam expostos a 95% de umidade relativa e quando estavam completamente submersos em água, ambos os casos em diferentes temperaturas (25°C, 50°C, 60°C e 70°C). Segundo HARPER e NAEEM (1989) a difusividade aparente, calculada assumindo a difusão como Fickiana, é fortemente influenciada pelo tipo de material, o ambiente e a temperatura. O comportamento de absorção das amostras com resina 411-45 e 470-36 imersas em água a 25°C e 50°C e expostas a 95% de umidade relativa em 25°C, 50°C, 60°C e 70°C confirmam o comportamento Fickiano. Entretanto, o patamar clássico do equilíbrio de absorção não foi obtido em algumas temperaturas devido ao curto tempo de exposição.

2.4.2. Difusão Anômala

ADAN e VAN der WEL (1999) descrevem que a absorção é classificada como não Fickiana (anômala) quando gráficos anômalos são obtidos sob condições experimentais semelhantes às condições descritas para a absorção Fickiana.

Os perfis de absorção não-Fickiano podem ser classificados de acordo com a aparência dos gráficos. As Figuras 21, 22 e 23 mostram os perfis anômalos mais conhecidos, dois estágios, sigmoidal e modo II de absorção, respectivamente.

As curvas tipo sigmoidal possuem o formato de “S”, com um ponto de inflexão. Segundo LONG e RICHAMN apud SOUSA (2004), o modelo proposto para esse tipo de absorção é o de “concentração variável na superfície”, onde o processo de transporte da fase penetrante no interior do polímero ocorre a partir da cinética Fickiana, porém torna-se não Fickiana ou anômala devido ao baixo estabelecimento do equilíbrio na superfície.

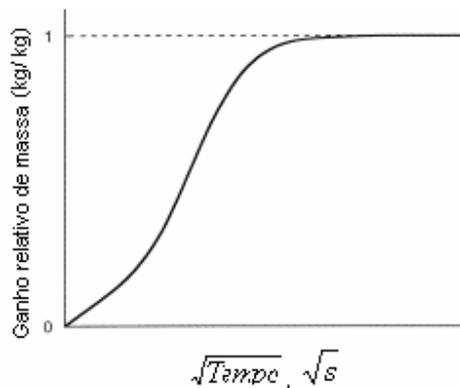


Figura 21 – Curva de absorção sigmoidal (ADAN e VAN der WEL, 1999).

A curva de absorção em dois estágios inicia com difusão Fickiana até o momento em que alcança uma saturação aparente. Neste ponto, em vez de ser alcançado a saturação real a curva é prolongada para uma região não Fickiana. O nível de saturação real só é alcançado posteriormente e é mantido com o decorrer do tempo de experimento (ADAN e VAN der WEL 1999).

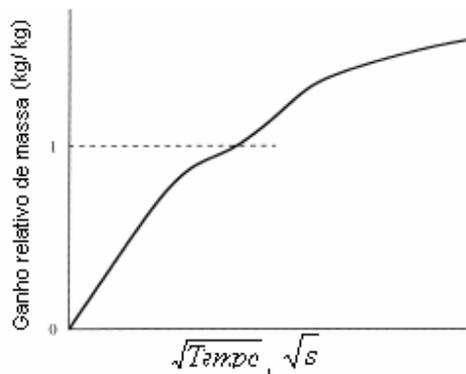


Figura 22 – Curva de absorção em dois estágios (ADAN e VAN der WEL 1999).

A curva do modo II de absorção só ocorrerá em geometrias do tipo placas finas, pois este perfil de absorção requer uma frente de difusão aguda com progresso constante com o tempo (linear) (ADAN e VAN der WEL 1999).

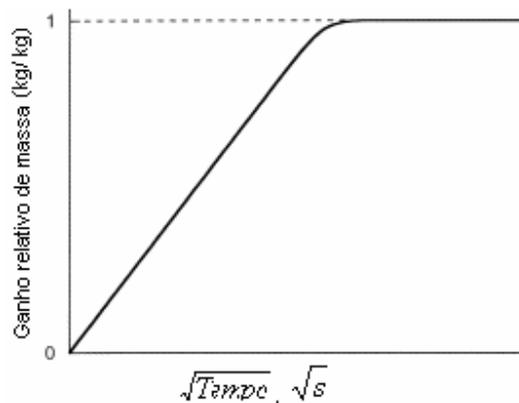


Figura 23 – Curva típica do modo II de absorção (ADAN e VAN der WEL 1999).

Materiais compósitos de matriz polimérica apresentam resultados de difusão de água que algumas vezes seguem a lei de Fick e outras vezes apresentam comportamento fora da lei de Fick ou comportamento anômalo (ZHOU e LUCAS, 1995). Em seu trabalho ZHOU e LUCAS (1995) descrevem que a absorção de água em um material compósito, pré-impregnado unidirecional, epóxi/grafite, exibe ambos os comportamentos Fickiano e não Fickiano (anômalo). Segundo os autores, o comportamento anômalo do compósito resulta de modificações químicas e danos físicos da resina epóxi, onde trincas podem reter água, contribuindo para um comportamento de absorção superior à curva teórica de

difusão de Fick. A Figura 24 mostra as curvas de absorção de água do compósito em diferentes temperaturas (90°C, 75°C, 60°C e 45°C).

As curvas de absorção de água das amostras apresentaram comportamento Fickiano e passaram para anômalo quando houve formação de microtrincas na matriz, enquanto à 45°C as amostras não apresentaram danos e a curva de absorção experimental foi paralela à curva teórica da difusão de Fick.

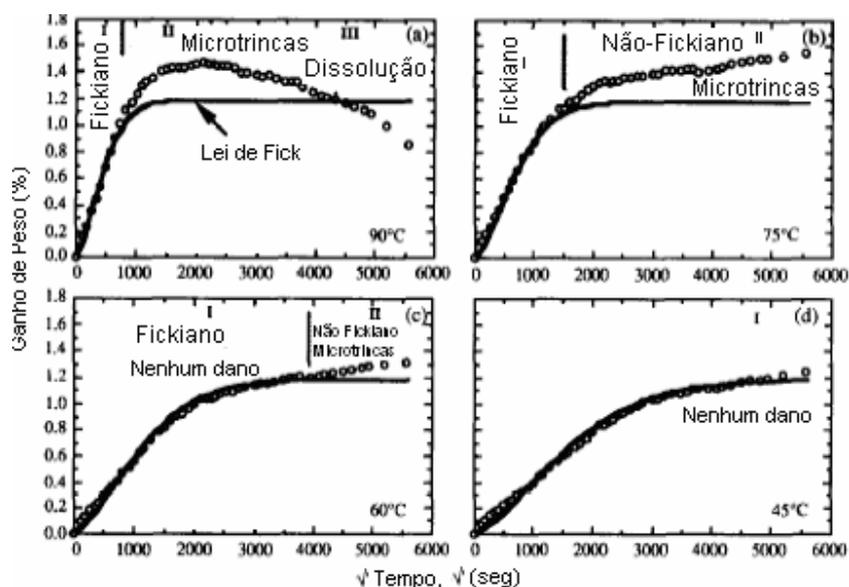


Figura 24 – Perfis da absorção de umidade de um laminado epóxi/grafite, em diferentes temperaturas, seguindo dados experimentais e teóricos da difusão de Fick (ZHOU e LUCAS, 1995).

2.5. Reforço de Dutos de Aço por Materiais Compósitos

Entre os meios de transporte utilizados para o transporte de petróleo, derivados e gás os dutos tornaram-se preferenciais tanto para atender ao abastecimento das refinarias quanto para suprir a necessidade dos grandes centros de consumo. No Brasil, a malha dutoviária permite a circulação de expressivo volume de petróleo, derivados e gás natural em todas as regiões do país (FURTADO e FERNANDES, 2002). AFONSO (2004) descreve, segundo dados da ANP (Agência Nacional de Petróleo), que no Brasil existe atualmente aproximadamente 25000 km de extensão de dutos (Figura 25) envolvidos na movimentação desses produtos, e grande parte está concentrada na região sudeste.

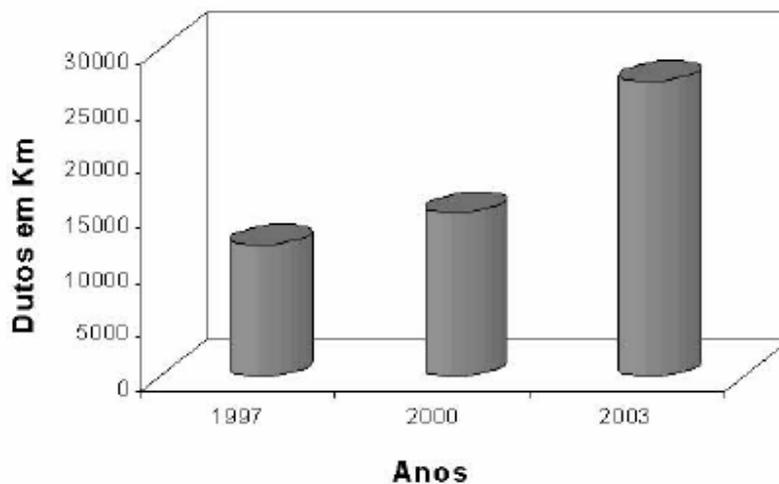


Figura 25 – Crescimento da malha dutoviária no Brasil (AFONSO, 2004).

Os dutos são construídos principalmente de aço carbono e as linhas antigas sofrem com problemas causados principalmente pela corrosão ao longo dos anos, tornando-se quase inevitável a perda de espessura dos mesmos causada pela corrosão, que pode ser interna, devido à química do líquido ou gás transportado, ou externa devido ao ambiente em que a tubulação se encontra (TOUÇA e BASTIAN, 2003).

A valorização do uso de dutos, cuja integridade estrutural é de vital importância, tem estimulado o desenvolvimento de novas tecnologias no setor, e com isso recursos consideráveis vem sendo alocados nesta área. Segundo VASILIEV *et al.* (2003) novas possibilidades de melhoras no desempenho de dutos e vasos de pressão surgiram na metade do século XX e estão associadas com o desenvolvimento de materiais compósitos. Como forma de reparo de dutos de aço os materiais compósitos têm mostrado vantagens sobre outras técnicas em virtude da simplicidade de aplicação, custo e redução de tempo.

Existe hoje uma tendência mundial à utilização de aços de alta resistência mecânica destinados à fabricação de dutos para transporte de petróleo e gás, permitindo uma redução na espessura das paredes dos dutos e conseqüentemente uma economia do material, bem como aumento das pressões de bombeamento dos fluidos transportados, com ganhos de eficiência no bombeamento, economia de energia e otimização desses sistemas de transporte. Porém, o aumento da resistência mecânica dos aços empregados na fabricação dos dutos acarreta alguns problemas, visto que na medida em que se aumenta o grau dos aços empregados há, normalmente, uma perda de

resistência à fratura, perda de resistência à corrosão sob tensão, de resistência à fragilização por hidrogênio e uma maior sensibilidade à presença de defeitos de fabricação.

Uma opção para esse problema é a fabricação de um novo tipo de duto, composto por tubos de aço, de graus até X65, reforçados a partir da adição de camadas de materiais compósitos envolvendo os tubos. Deste modo, torna-se possível a produção de dutos mantendo a elevada tenacidade à fratura dos aços de menor resistência mecânica, bem como suas demais vantagens, e que apresentem comportamento próprio de dutos de aço de elevada resistência mecânica, que é obtida a partir do reforço com o material compósito. Vale ressaltar que este tipo de duto reforçado com material compósito ainda não é produzido comercialmente. A Figura 26 mostra a forma do duto reforçado com material compósito, onde a resistência final do duto é dada pela soma das resistências do aço e do compósito.

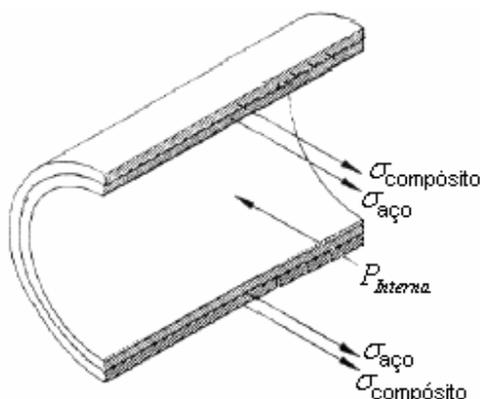


Figura 26 – Estrutura do duto de aço reforçado com material compósito.

LOUREIRO (1999), em sua tese de mestrado, fabricou vaso de pressão em liga de alumínio reforçado por compósito e pôde observar o ganho em resistência que um determinado compósito pode imprimir ao vaso. Na fabricação do vaso LOUREIRO (1999) optou por aplicar a camada de compósito somente na região com propriedades diminuídas devido ao amolecimento ocorrido na zona termicamente afetada da solda dos tampos do vaso de pressão cilíndrico. Através dessa experimentação foi possível avaliar o comportamento do compósito como reforço. A partir do programa de elementos finitos foi simulado o comportamento do vaso em alumínio submetido a ensaio hidrostático, e a pressão de 3600 psi foi introduzida no programa em 30 passes de carga. Os resultados

foram avaliados a partir das tensões principais S1 e S2 correspondentes às tensões circunferenciais e longitudinais respectivamente, e das deformações máximas EPPL1 e EPPL2 correspondentes às deformações circunferenciais e longitudinal respectivamente. Os valores da tensão principal S1 na região reforçada variou em uma faixa de 172 a 199 MPa, numa área que se estendeu até a região onde terminou o reforço. Esses valores apresentam uma diferença entre 15 e 33% em relação às tensões no vaso sem reforço na mesma região e houve um deslocamento das maiores tensões para região central do tubo não reforçada. Os valores máximos da tensão principal S2 apareceram na região da zona termicamente afetada (entre 136 e 156 MPa), mas com valores bem menores que os obtidos sem o reforço (entre 171 e 195 MPa). Os valores de deformações máximas EPPL1 e EPPL2 aparecem na região da zona termicamente afetada. Porém, notou-se que a ordem de grandeza de EPPL1 foi 100 vezes menor do que o valor na mesma região do vaso sem reforço.

Um trabalho semelhante foi feito por OLIVEIRA Jr. *et al.* (2003) que desenvolveram um tubo sanduíche direcionado ao transporte de hidrocarbonetos em águas ultra-profundas. O tubo sanduíche é constituído de um tubo de alumínio revestido externamente de material compósito de fibra de vidro com o objetivo de proporcionar um bom isolamento térmico e resistência estrutural adicional. A Figura 27 mostra a estrutura do modelo, que consiste de uma camada interna de alumínio com espessura t , revestida por uma camada externa de material compósito com espessura t_c .

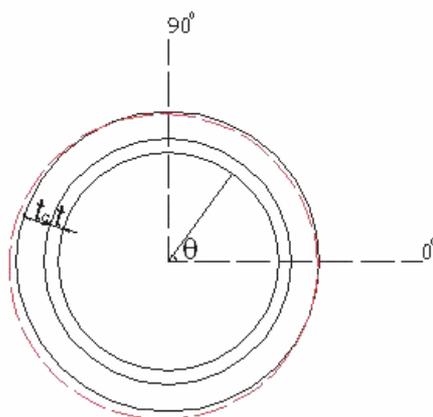


Figura 27 – Geometria do modelo (OLIVEIRA Jr. *et al.*, 2003).

O programa experimental compreendeu ensaios hidrostáticos de tubos com laminação de diferentes camadas de material compósito sobre três modelos reduzidos de alumínio.

A Figura 28 mostra o gráfico da variação da pressão de colapso do tubo com compósito (P_c) em relação ao tubo sem compósito (P_{col}) em função da relação t_c/t .

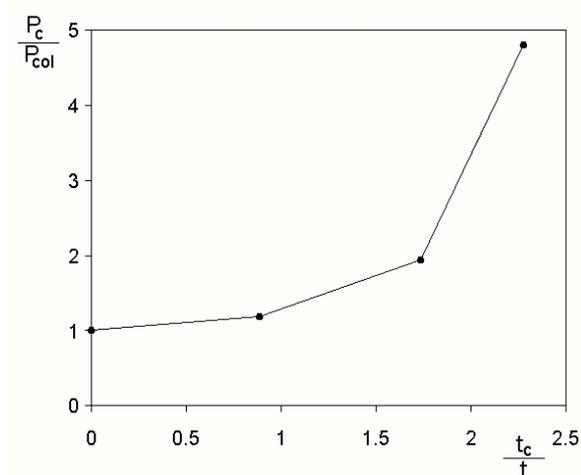


Figura 28 – Pressão de colapso *versus* espessura (OLIVEIRA Jr. *et al.*, 2003).

No início, entre zero e um, até quando a camada de compósito tem espessura igual a do tubo, ocorre uma pequena variação da pressão de colapso. Nos trechos seguintes, entre um e dois, ocorre um acréscimo acentuado na pressão de colapso, da ordem de duas vezes o valor do tubo de alumínio. Na etapa seguinte o ganho de resistência foi ainda maior, da ordem de cinco vezes, caracterizando um ganho de resistência considerável para tubos revestidos com material compósito.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Resina Epóxi Vinil Éster

Para o desenvolvimento da matriz polimérica, visando a posterior fabricação de um material compósito destinado ao reforço de dutos de aço, foram utilizados dois tipos de resina epóxi vinil éster, Derakane 411-350[®] e Derakane 8084[®], ambas da companhia Dow Chemical Co.

A resina Derakane 411-350[®] consiste em uma resina vinil éster à base de resina epóxi bisfenol-A, considerada como padrão industrial devido a sua grande aplicabilidade e habilidade para ser usada em uma ampla faixa de técnicas de fabricação.

A resina epóxi vinil éster Derakane 8084[®] é uma resina modificada por elastômeros, projetada para oferecer maior resistência adesiva, superior resistência à abrasão e elevada resistência mecânica, mantendo uma tenacidade à fratura relativamente elevada, assim como a alongação.

A Figura 29 mostra os principais componentes das resinas vinil éster Derakane 411-350 e 8084. A resina Derakane 8084 contém também 7% de copolímero butadieno-acrilonitrila (elastômero) (PHAM e BURCHILL, 1994).

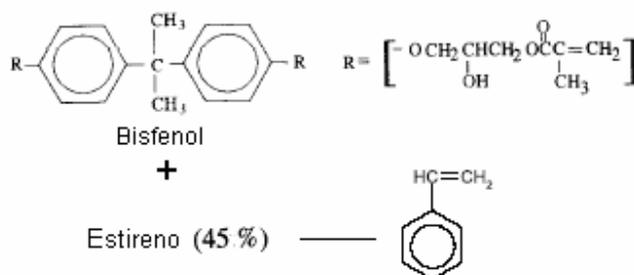


Figura 29 – Principais componentes das resinas Derakane 411-350 e 8084 (PHAM e BURCHILL, 1994).

3.1.2. Agente de Cura

Para reação de cura foi utilizado um peróxido orgânico líquido, tipo D, comercialmente denominado Butanox LPT[®] da companhia Akzo Nobel, e citado na

literatura como MEKP. Butanox LPT[®] é um peróxido de metil etil cetona 35% (volume) em ftalato de diisobutila utilizado para cura de resinas poliéster insaturadas em presença de um acelerador de cobalto em ampla faixa de temperatura.

O agente de cura Butanox fornece, em comparação com outros peróxidos cetona, um tempo de gel significativamente maior, sendo portanto, particularmente desejável para algumas aplicações onde um longo tempo de gel ou tempo de produção é requerido, por exemplo, na produção de peças grandes ou em processos como enrolamento filamentar.

3.1.3. Acelerador

Como dito anteriormente, a cura de uma resina poliéster insaturada em temperatura ambiente pode não ser realizada por um peróxido orgânico sozinho. Para peróxidos cetona, como Butanox LPT, um acelerador de cobalto é indicado para aumentar a velocidade de formação do radical de maneira controlável. Deste modo, foi utilizado um acelerador NL-51P com 6% (volume) de cobalto em éster alifático da companhia Akzo Nobel[®], também denominado octoato de cobalto 6%.

3.2. Métodos

3.2.1. Desenvolvimento e Seleção da Matriz Polimérica (DERAKANE 411-350)

Para o desenvolvimento da matriz polimérica seguiram-se as seguintes etapas: modificação química da formulação do sistema polimérico (visando minimizar o pico exotérmico e manter o tempo de gel na faixa de 60 minutos), medida do pico exotérmico, ensaios mecânicos de tração, análise microestrutural e fractográfica.

A seleção do sistema de matriz polimérica seria inicialmente feita a partir do pico exotérmico e tempo de gel de cada formulação. Porém, em virtude da disparidade das propriedades mecânicas das diferentes formulações obtidas a partir do ensaio mecânico de tração, o sistema polimérico 1, descrito na Tabela 2, foi selecionado por apresentar propriedades mecânicas mais adequadas ao objetivo do trabalho. Desta forma, as análises de tempo de gel e calorimétricas foram realizadas apenas para o sistema de resina selecionado.

3.2.1.1. Modificação Química da Formulação do Sistema Polimérico

O estudo da modificação química do sistema polimérico da resina epóxi vinil éster Derakane 411-350 consistiu na adição de diferentes conteúdos (3 níveis) de agente de cura (Butanox) e de acelerador (octoato de cobalto 6%).

A Tabela 2 mostra a forma da matriz com variáveis codificadas e não codificadas utilizados nesse estudo.

Tabela 2 – Variáveis de estudo nas diferentes formulações do sistema de resina.

Sistema Polimérico	Variáveis Codificadas		Variáveis Não-Codificadas	
	Butanox	Octoato de Cobalto	Butanox (% peso)	Octoato de Cobalto (% peso)
1	1	1	1,5	0,3
2	2	1	2,0	0,3
3	3	1	2,5	0,3
4	1	2	1,5	0,5
5	2	2	2,0	0,5
6	3	2	2,5	0,5
7	1	3	1,5	1,0
8	2	3	2,0	1,0
9	3	3	2,5	1,0

A seleção quantitativa, dos 3 níveis de cada variável foi feito com base na literatura, a partir de trabalhos referentes ao processo de cura da resina vinil éster (MARTIN *et al.*, 2000) e (ABADIE *et al.*, 2001), tendo como objetivos principais minimizar o pico

exotérmico característico do processo de cura, e manter o tempo de gel do sistema polimérico na faixa de 60 minutos.

A pesagem da resina (150g), agente de cura (1,5 a 2,5% em peso) e do acelerador (0,3 a 1,0% em peso), nas diferentes formulações, foi realizada em uma balança analítica OHAUS-200 g com precisão de 0,0001g.

3.2.1.2. Análise do Pico Exotérmico

Para análise do pico exotérmico foi traçada uma curva de temperatura em função do tempo de cura, obtida com auxílio de um termômetro digital da marca Fluke modelo 52 II acoplado a um termopar tipo K da Fluke.

3.2.1.3. Análise Microestrutural

Para análise microestrutural, amostras com 21,50 mm de diâmetro e espessura média de 11,80 mm, foram preparadas para cada formulação. Os procedimentos de lixamento e polimento foram feitos em politrizes metalográficas, sendo o lixamento feito em lixas d'água 600, e o polimento com pasta de diamante 6 μm , 3 μm e 1 μm . Após este procedimento as amostras foram analisadas em microscópio óptico da marca OLYMPUS, modelo BX60M, com aumento de 500x. As fotos foram realizadas em três regiões distintas de cada amostra a fim de obter resultados com maior precisão.

3.2.1.4. Ensaios Mecânicos de Tração

Para avaliar o efeito da variação da formulação do sistema polimérico nas propriedades mecânicas de resistência e de tenacidade à fratura sob tração, foram realizados ensaios mecânicos de tração nas matrizes poliméricas desenvolvidas, de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D638-95.

Os corpos de prova foram produzidos através do processo de moldagem, para posterior ensaio de tração. Os moldes utilizados foram preparados com borracha de silicone, produzindo corpos de prova com as dimensões tipo II de acordo com a norma ASTM D638-95. Antes do ensaio de tração as amostras foram lixadas com lixas 80 e 150 e lixas d'água 220 e 320, para que ficassem nas dimensões exigidas pela norma. O tempo de cura foi de 15 dias à temperatura ambiente.

A Figura 30 ilustra um esquema da geometria do corpo de prova, e a Figura 31 mostra a fotografia de um corpo de prova de resina polimérica produzido por moldagem.

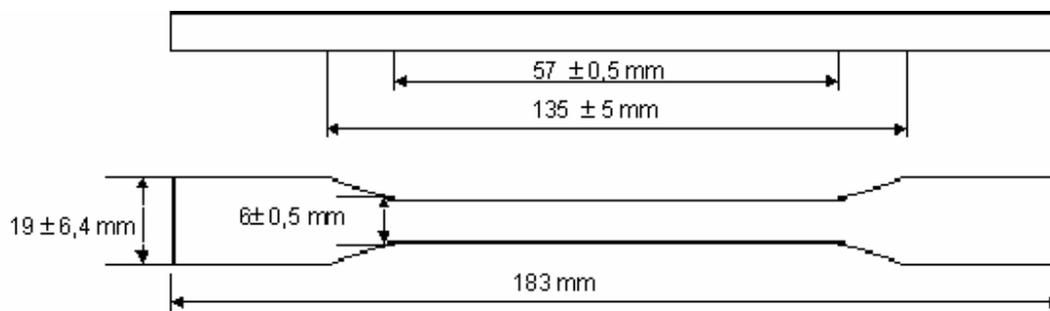


Figura 30 – Esquema da geometria do corpo de prova usado para ensaio de tração.



Figura 31 – Fotografia de um corpo de prova de resina polimérica produzido por moldagem.

Os ensaios de tração foram efetuados em uma máquina de ensaio INSTRON modelo TTDML, com célula de carga de 2,5 kN, extensômetro da marca INSTRON, modelo G-51-12-A, e velocidade de carregamento de 0,5 mm/min. O extensômetro foi posicionado no centro do corpo de prova, apresentando um distanciamento de 25,4 mm entre suas duas garras.

Os resultados dos ensaios foram obtidos por um sistema de aquisição de dados via computador com placa de aquisição National Instruments SC-2345, para posterior processamento e obtenção das propriedades mecânicas como o limite de resistência, deformação na carga máxima, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura. Nos ensaios foram utilizados 06 corpos de prova de cada sistema de resina. A análise estatística dos resultados foi feita com auxílio do programa Statistica 7.

3.2.1.5. Análise Fractográfica

O efeito da variação da formulação do sistema de resina nos mecanismos de fratura sob tração foi avaliado através da análise fractográfica das superfícies de fratura das amostras, utilizando um microscópio estereoscópico da marca Stemi, modelo SV6 KL 1500. As superfícies de fratura foram fotografadas utilizando uma câmara digital da marca Nikon, modelo Coolpix 4300.

3.2.1.6. Análise de Tempo de Gel

Como descrito anteriormente as análises de tempo de gel e calorimétrica foram feitas apenas para o sistema de matriz polimérica selecionado. O tempo de gel foi obtido em um reômetro da marca Rhemetrics modelo SR5 da Escola de Química.

3.2.1.7. Análise Calorimétrica

Para análise calorimétrica foi utilizada a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) com equipamento Perkin Elmer modelo DSC7. Foram feitas duas corridas de 40°C à 200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, seguido de um resfriamento rápido e reaquecimento na mesma taxa. Vale ressaltar que no segundo aquecimento o eixo Y foi deslocado em 5 unidades para cima para melhor visualização dos resultados.

3.2.2. Envelhecimento Higrotérmico da Matriz Polimérica Selecionada (Derakane 411-350)

Para avaliação do efeito da imersão da matriz polimérica em água destilada, à 60°C, sobre as propriedades mecânicas de tração, calorimétrica e T_g foram realizadas as seguintes etapas: ensaio de imersão, ensaios mecânicos de tração, análises fractográficas e calorimétricas, e em paralelo a obtenção da curva de absorção de água.

3.2.2.1. Ensaio de Imersão

Para a exposição ao efeito higrotérmico foram realizados ensaios de envelhecimento pela imersão das amostras em água destilada à 60°C, sob pressão atmosférica, num período máximo de 64 dias.

Os ensaios de imersão foram realizados em um equipamento conhecido como banho-maria, da marca Quimis, modelo Q334-28, de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D 5229-01. As Figuras 32 (a) e (b) mostram, respectivamente, o equipamento de banho-maria e o posicionamento dos corpos de provas imersos em água.

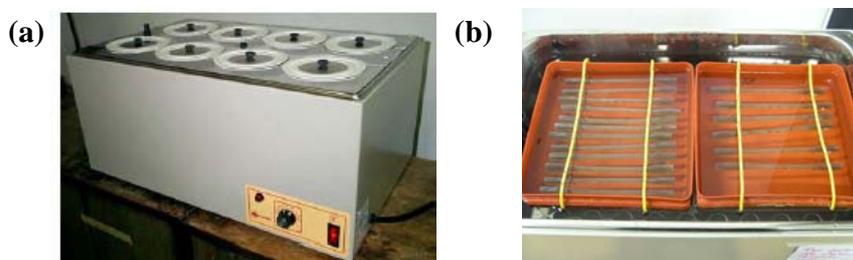


Figura 32 – Equipamento de banho-maria utilizado para o ensaio de envelhecimento: (a) vista geral do equipamento, (b) disposição das amostras imersas em água destilada.

Posteriormente ao ensaio de imersão foram realizados ensaios mecânicos de tração, análises fractográficas e ensaios calorimétricos nas amostras após 16, 36 e 64 dias de envelhecimento. Todos os ensaios e análises foram conduzidos da mesma forma como descrito anteriormente.

3.2.2.2. Curva de Absorção

Para obtenção da curva de absorção de água foi feita a pesagem dos corpos de prova antes da imersão em água (0 dias) e em tempos intermediários até 64 dias de imersão, utilizando uma balança analítica OHAUS-200 g com precisão de 0,0001g. Para verificar o processo de inchamento, as dimensões dos corpos de prova foram medidas com 0 e 64 dias de imersão em água com auxílio de um paquímetro digital da marca Starrett, 0-150 mm.

Sabendo-se o peso inicial de cada amostra (seis) e através da equação abaixo foi determinado o percentual em peso (%M) de água absorvida pela resina.

$$\%M = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (3.1)$$

onde M é o percentual de massa absorvido e m_i e m_f são os pesos iniciais e finais das amostras, antes e após um determinado tempo de envelhecimento em água.

As amostras foram retiradas do ambiente úmido e após o excesso de água superficial ser removido foi iniciado o procedimento de pesagem. A medida do peso foi registrada após a obtenção do equilíbrio do peso, que acontecia após a evaporação da água superficial das amostras.

3.2.3. Tratamento de Pós-Cura na Matriz Polimérica Seleccionada (Derakene 411-350)

A pós-cura, depois de 24h de cura à temperatura ambiente, foi feita a 120°C em estufa de secagem e esterilização da marca Fanem, modelo 315SE, e o tempo de permanência das amostras na estufa foi de 2h (conforme indicação do fabricante).

O ensaio mecânico de tração e as análises fractográfica e calorimétrica foram feitas da mesma forma como descrito anteriormente.

3.2.4. Substituição da Resina Vinil Éster Derakene 411-350 pela Derakene 8084

De acordo com a literatura e as descrições do fabricante, a resina epóxi vinil éster 8084 apresenta maior tenacidade à fratura do que a resina 411-350. Desta forma, optou-se por produzir amostras com as mesmas porcentagens de agentes de cura e acelerador da formulação seleccionada no início do trabalho, mudando apenas a resina do sistema. Vale salientar que a resina 8084 não é fabricada no Brasil, e foi necessário, desta forma, a importação do produto. A disponibilidade da resina (doador pela empresa) e a facilidade no processo de importação foi devido ao total apoio da empresa Dow Chemical no Brasil, com sede em São Paulo.

Para avaliação das propriedades mecânicas de tração do novo sistema de resina, os corpos de prova foram produzidos como descrito anteriormente. O ensaio de tração foi feito em uma máquina de ensaio EMIC modelo DL 10000 com extensômetro EMIC EEPA 7292. As análises microestrutural, fractográfica e calorimétrica foram efetuadas da mesma maneira como descrito anteriormente.

A pós-cura do novo sistema de resina polimérica foi feita em estufa (descrita acima) por um período de 2h a 99°C depois de 24h de cura à temperatura ambiente, como indicado pelo fabricante.

3.2.4.1. Envelhecimento Higrotérmico e Avaliação Pós Envelhecimento (Derakane 8084)

Para envelhecimento higrotérmico desse novo sistema de resina, as mesmas etapas descritas para resina 411-350 foram seguidas.

Com o objetivo de separar o efeito da água do efeito da temperatura sobre as propriedades da matriz polimérica, dois ensaios de imersão foram realizados. Um ensaio foi feito em água destilada à 60°C, e o outro em água destilada à temperatura ambiente. Após 36 dias de imersão, nos dois ensaios, foram realizados ensaios mecânicos de tração, análise fractográfica, microestrutural e calorimétrica. O ensaio de tração foi realizado em uma máquina de ensaio INSTRON descrita anteriormente. Para obtenção das curvas de absorção de água, as amostras foram pesadas antes das imersões e em vários dias até o máximo de 36 dias, na mesma balança analítica especificada anteriormente e seguindo os mesmos procedimentos já descritos.

4. Resultados e Discussão

4.1. Modificação Química do Sistema Polimérico (Resina Vinil Éster 411-350)

Como descrito anteriormente no item Materiais e Métodos, para o desenvolvimento da matriz polimérica foi feita uma modificação química da formulação do sistema polimérico da resina epóxi vinil éster Derakane 411-350 através da adição de diferentes quantidades de agente de cura (Butanox) e de acelerador (octoato de cobalto 6%), ambos com variação em três níveis, como mostra a Tabela 3.

A modificação da formulação química teve por objetivo minimizar o pico exotérmico, decorrente da reação de reticulação, e manter o tempo de gel em torno de 60 minutos, visto que a matriz polimérica desenvolvida é direcionada à fabricação de material compósito produzido pelo processo de enrolamento filamentar e, desta forma, requer um tempo que permita o processamento do compósito sem alteração significativa na viscosidade.

4.1.1. Medidas de Pico Exotérmico

A reação de reticulação é uma reação exotérmica e as transformações de fase que ocorrem durante a cura de resinas termorrígidas são geleificação e vitrificação. A geleificação é definida como o ponto no qual a viscosidade do sistema cresce rapidamente e o sistema transforma-se rapidamente de líquido viscoso para gel (LANGE *et al.*, 2000 e LIONETTO *et al.*, 2004), e a vitrificação ocorre quando a temperatura de transição vítrea do sistema de resina supera a temperatura da reação de cura.

No processo de geleificação a temperatura do sistema aumenta com o decorrer do tempo de cura, até atingir a temperatura máxima, denominada pico exotérmico. Em seguida há uma diminuição gradativa da temperatura, e o processo de vitrificação ocorre de forma mais lenta. A Tabela 3 mostra os valores de pico exotérmico juntamente com o tempo necessário para que fosse alcançado, em função da variação da porcentagem de iniciador e acelerador.

A Figura 33 mostra as curvas de temperatura em função do tempo de cura para cada um dos nove sistemas poliméricos desenvolvidos. A reação de reticulação é uma reação exotérmica e tanto o pico exotérmico quanto o tempo de gel são fortemente influenciados pela concentração do iniciador e do acelerador.

Tabela 3 – Medidas de pico exotérmico em função da mudança de formulação da resina.

Sistema Polimérico	Variáveis Codificadas		Variáveis Não Codificadas		Butanox (g)	Cobalto (g)	Pico Exotérmico (°C)	Tempo (min)
	Butanox (MEKP)	Cobalto (Co)	Butanox (% peso)	Cobalto (% peso)	Para 150 g de resina			
1	1	1	1,5	0,3	2.25g	0.45g	99,90	60,54
2	2	1	2,0	0,3	3.00g	0.45g	114,21	42,42
3	3	1	2,5	0,3	3.75g	0.45g	128,6	34,41
4	1	2	1,5	0,5	2.25g	0.75g	59,8	79,04
5	2	2	2,0	0,5	3.00g	0.75g	96,33	43,50
6	3	2	2,5	0,5	3.75g	0.75g	117,52	31,08
7	1	3	1,5	1,0	2.25g	1.5g	42,81	75,0
8	2	3	2,0	1,0	3.00g	1.5g	90,62	63,23
9	3	3	2,5	1,0	3.75g	1.5g	118,0	35,00

Durante a obtenção dos dados para traçar as curvas foi possível observar que os sistemas de resina apresentavam caráter gelatinoso no momento em que as temperaturas máximas eram alcançadas. Dessa forma, foi possível relacionar o tempo de gel com o tempo necessário para obtenção do pico exotérmico.

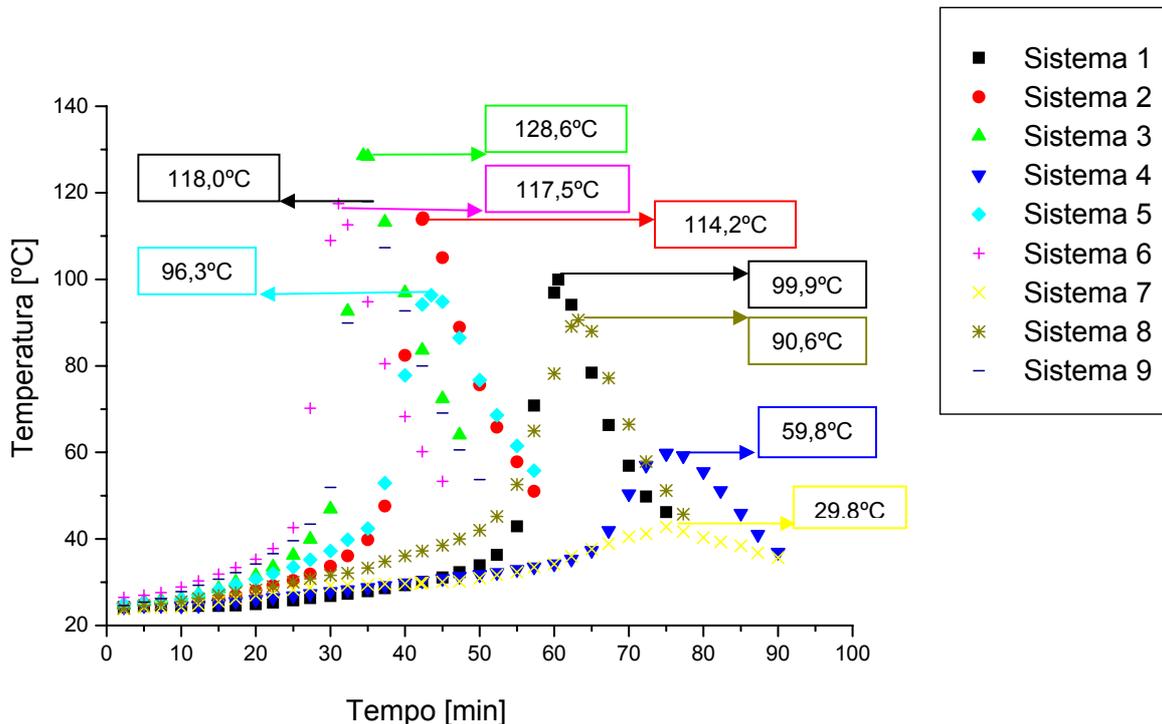


Figura 33 – Curvas de temperatura em função do tempo de cura para os nove sistemas desenvolvidos.

Com base nos resultados de pico exotérmico e tempo de gel estimado, os sistemas indicados para serem selecionados foram o 5 e o 8, que apresentaram pico exotérmico de 93,6°C e 90,6°C e tempo de gel estimado de 43 min e 50 s e 63 min e 23 s, respectivamente. Os sistemas 4 e 7 apresentaram os menores valores de pico exotérmico, porém não foram indicados em virtude dos altos tempos de gel estimados. Os sistemas pré-selecionados foram os sistemas 1, 5 e 8, em virtude dos valores de pico exotérmico e tempo de gel estimado se adequarem ao objetivo do trabalho. Os demais sistemas (2, 3, 6 e 9) não foram indicados pois apresentaram valores de pico exotérmico acima de 100°C.

A seleção quantitativa de iniciador e catalisador foi feita a partir de dados da literatura (MARTIN *et al.*, 2000 e ABADIE *et al.*, 2001) e, assim como nesses trabalhos citados, para um mesmo valor de catalisador, os valores de pico exotérmico aumentaram com o aumento da porcentagem de iniciador, como mostra a Figura 34.

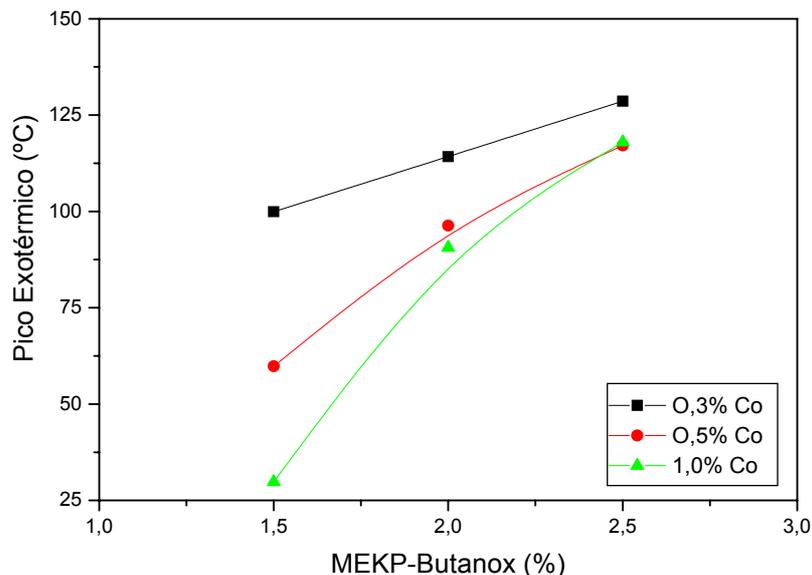


Figura 34 – Pico exotérmico versus porcentagem em peso de iniciador (MEKP) medido a 25°C para diferentes porcentagens de acelerador (octoato de cobalto 6%).

A variação das quantidades de iniciador e de catalisador não influencia apenas o pico exotérmico e o tempo de gel. Na verdade, um aumento no nível de iniciador resulta na obtenção mais rápida de uma determinada razão de polimerização e segundo ABADIE *et al.* (2001) pode resultar em um sistema rico em ligações duplas residuais, onde o iniciador não é totalmente consumido. A presença de iniciador não reagido pode gerar conseqüências significativas nas propriedades finais do material. Por outro lado, um baixo nível de iniciador também pode resultar em um sistema rico em sítios de reticulação residuais, em virtude da deficiência de iniciador, aumentando o papel do oxigênio de inibição da reticulação (ABADIE *et al.*, 2001). Portanto, afeta a reação de copolimerização, modificando a estrutura final do sistema. Além disso, valores altos de pico exotérmico, geralmente um pouco acima de 100°C, podem causar delaminações no material compósito de matriz polimérica, minimizando as propriedades mecânicas do compósito. Desta forma, fica clara a importância do equilíbrio entre a quantidade de iniciador e catalisador no sistema polimérico. NAZARETH *et al.* (2001) em seu trabalho avaliaram o efeito da adição de diferentes porcentagens de MEKP e CoNaph (*cobalt naphthenate*) sobre o comportamento mecânico de laminados de resina epóxi vinil éster e concluíram que dependendo da razão MEKP/CoNaph compósitos com alta rigidez ou alta tenacidade podem ser obtidos.

4.1.2. Análise Microestrutural

A análise microestrutural foi feita por microscopia óptica com o objetivo de verificar a ocorrência de porosidade nos sistemas de resinas desenvolvidos. A Figura 35 apresenta as fotografias dos nove sistemas poliméricos.

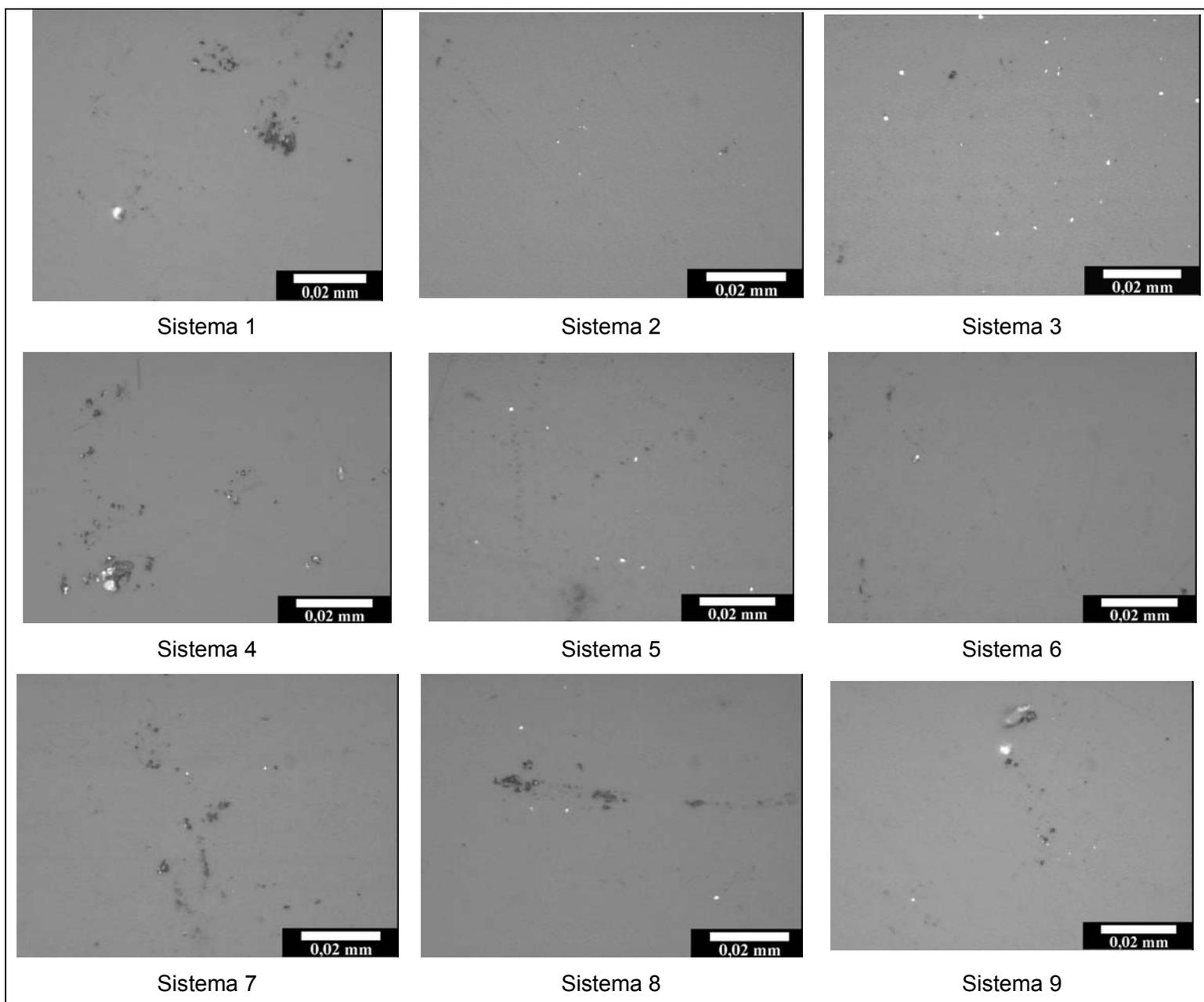


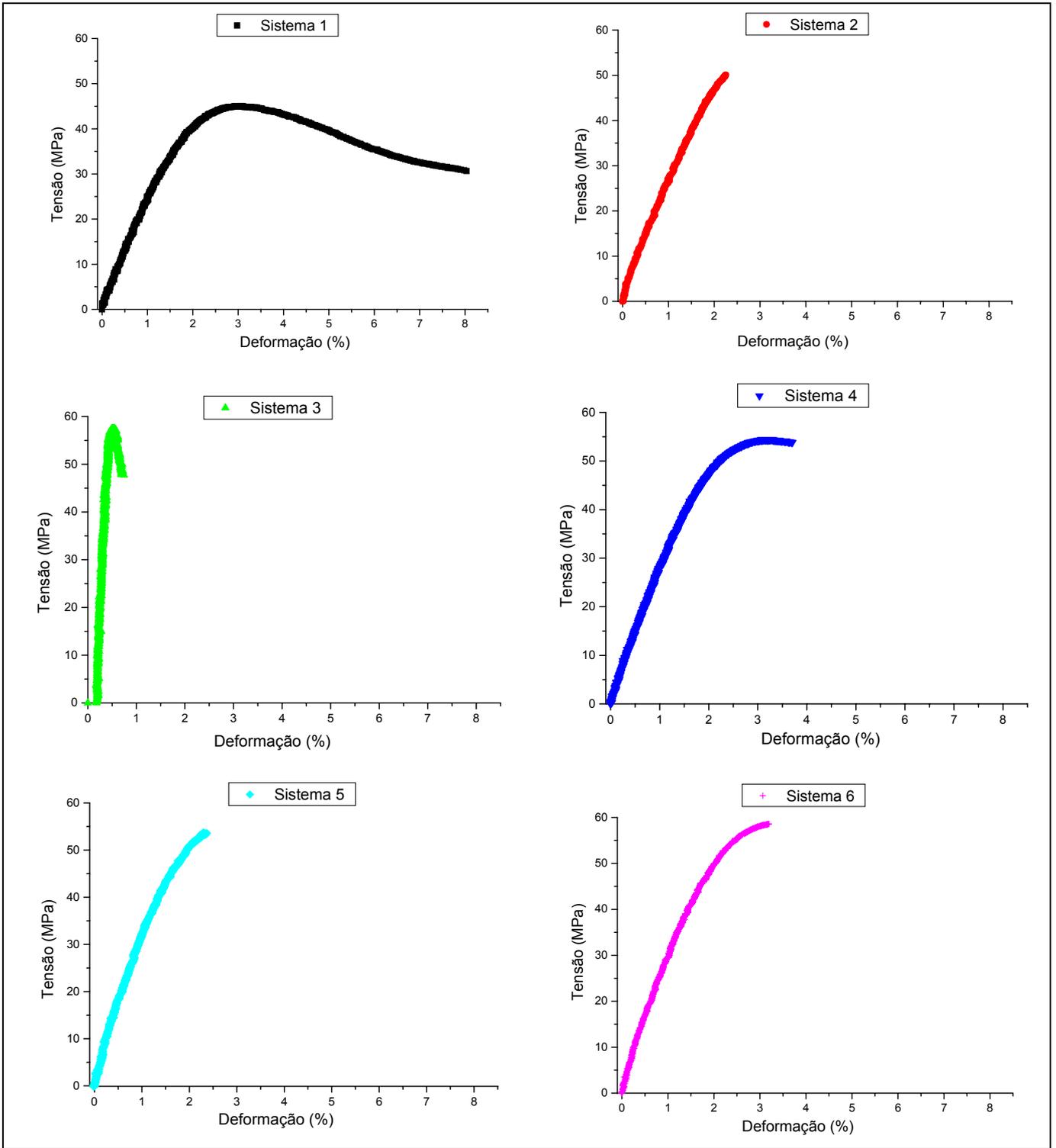
Figura 35 – Porosidade nos diferentes sistemas poliméricos.

Diferente das resinas epóxi, a quantidade de bolhas e porosidades formadas na resina vinil éster devido ao processo de manipulação (mistura e vazamento no molde), é bastante pequena. FUJIYAMA (2004) em seu trabalho apresenta uma fotografia mostrando a porosidade existente em uma resina epóxi e pode-se perceber a diferença entre os dois sistemas de resina. Na resina epóxi grande parte da superfície fotografada apresentou porosidade. Essa diferença se dá em função das características de cada resina. A resina vinil éster forma um sistema de baixa viscosidade, o que facilita a eliminação de bolhas formadas durante o processamento, enquanto a resina epóxi apresenta alta viscosidade, que dificulta a eliminação de bolhas no processamento (spsystems, 2003).

4.1.3. Ensaios Mecânicos de Tração

Seis corpos de prova de resina foram produzidos para cada formulação, segundo o procedimento descrito no item Materiais e Métodos, e foram realizados ensaios mecânicos de tração nas matrizes poliméricas desenvolvidas, de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D638-91.

A Figura 36 mostra individualmente os gráficos tensão *versus* deformação representativos de cada um dos nove sistemas poliméricos desenvolvidos e na Tabela 4 tem-se listados os valores médios de tensão ($\bar{\sigma}$) e deformação máximos ($\bar{\varepsilon}$), módulo de elasticidade (\bar{E}) e tenacidade determinados a partir dos gráficos obtidos nos ensaios de tração (Figura 36). Os resultados individuais das 6 réplicas para cada formulação encontram-se na Tabela A1 do Apêndice A.



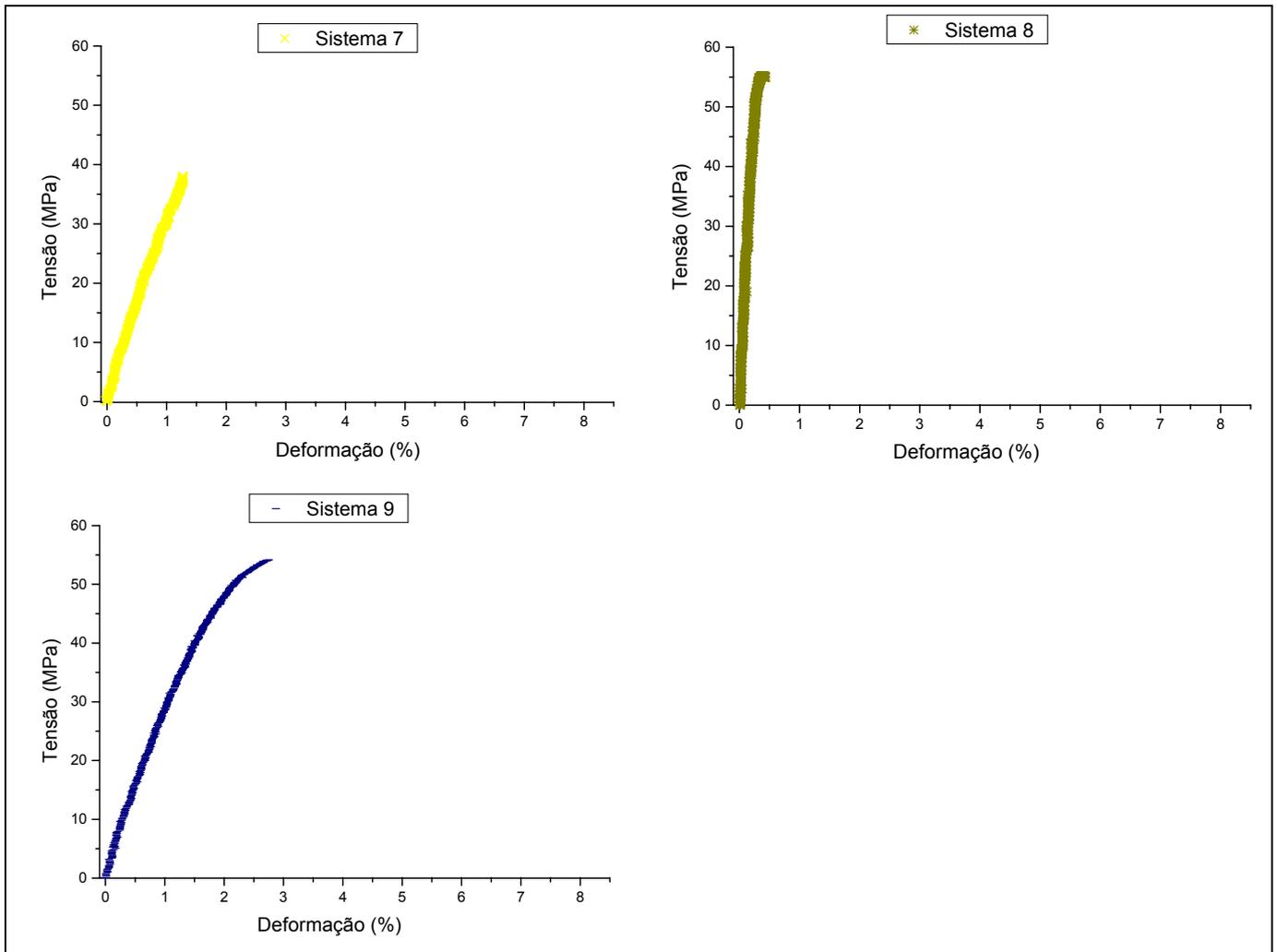


Figura 36 – Gráficos tensão *versus* deformação representativo dos nove sistemas poliméricos desenvolvidos.

Na Figura 37 têm-se reunidos os gráficos tensão *versus* deformação dos nove sistemas de resina desenvolvidos, mostrados na Figura 36, para melhor visualização das diferenças entre eles.

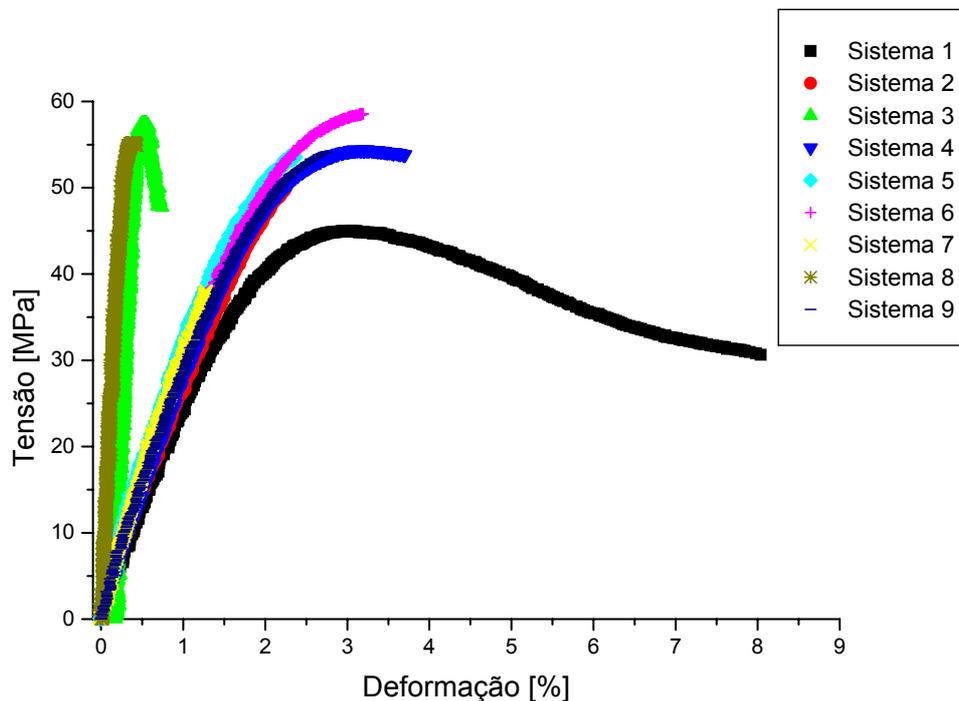


Figura 37 – Curvas tensão *versus* deformação que ilustram o comportamento dos sistemas poliméricos desenvolvidos.

De acordo com o objetivo do trabalho, o sistema polimérico 1 apresentou melhores resultados, com maiores valores de deformação máxima e tenacidade à fratura, com valor de tensão máxima intermediário em relação aos outros sistemas e valor de rigidez (módulo de elasticidade) semelhante. Em relação à ductilidade, os sistemas 4 e 6 apresentaram propriedades mecânicas intermediárias, com valores de deformação de 3,39% e 3,31% e tenacidade à fratura 1,39 J e 1,16 J, respectivamente. Os demais sistemas poliméricos apresentaram-se frágeis, com baixa deformação e baixa tenacidade à fratura.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas determinadas a partir dos gráficos tensão *versus* deformação dos ensaios de tração dos sistemas poliméricos desenvolvidos.

Sistema Polimérico	$\bar{\sigma}_{m\acute{a}x}[MPa]$	$\bar{\varepsilon}[\%]$	$\bar{E}[GPa]$	$\bar{T}enacidade[J]$
1	47,67	7,31	2,42	2,67
DESVPADP	3,81	1,34	0,20	0,60
2	48,54	2,45	2,79	0,64
DESVPADP	4,10	0,87	0,15	0,37
3	56,61	0,56	2,09	0,12
DESVPADP	1,93	0,02	0,08	0,04
4	52,88	3,39	2,64	1,39
DESVPADP	2,59	1,13	0,22	0,72
5	50,54	2,63	2,77	0,77
DESVPADP	4,16	0,69	0,25	0,37
6	55,19	3,31	3,02	1,16
DESVPADP	5,62	1,34	0,43	0,66
7	37,43	1,38	2,71	0,26
DESVPADP	2,91	0,20	0,18	0,10
8	43,72	0,52	2,05	0,16
DESVPADP	2,54	0,04	0,10	0,03
9	54,12	2,63	2,43	1,58
DESVPADP	1,45	0,18	0,16	0,08

Os valores listados na Tabela 4 indicam, assim como em outros trabalhos, NAZARETH *et al.* (2001) e ABADIE *et al.* (2001), que há uma significativa variação nas propriedades mecânicas do sistema polimérico em função da modificação química da formulação, ou seja, em função das porcentagens de iniciador e catalisador utilizados.

4.1.3.1. Análise Estatística

A análise estatística dos dados foi feita no programa Statistica 7, e mostrou que a variável acelerador e a interação das variáveis iniciador e acelerador influenciam as propriedades mecânicas sob tração avaliadas. Com exceção do módulo de elasticidade,

as demais propriedades mecânicas também sofrem influência da variável iniciador, como mostra a Tabela ANOVA de cada propriedade (Tabelas de B5 a B8 do Apêndice B).

As Figuras 38, 39, 40 e 41 apresentam as variações dos valores de tensão, deformação, módulo de elasticidade e tenacidade em função das porcentagens de iniciador e acelerador, respectivamente. A análise estatística mostrou que os valores de tensão são bastante influenciados pela porcentagem de iniciador no sistema de resina.

Os testes LSD de Fisher, para cada propriedade mecânica, que mostra se há ou não diferença significativa entre os resultados são apresentados nas Tabelas de B1 a B4 no Apêndice B. O limite de confiança foi de 95 % e, desta forma, valores inferiores a 0,05 indicam que há diferença significativa entre os resultados.

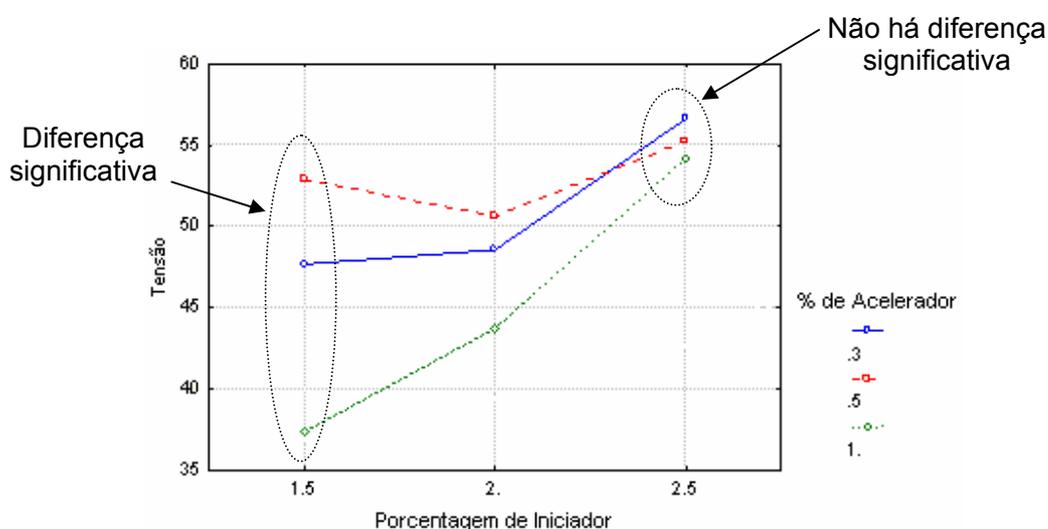


Figura 38 – Valores médios de tensão em função das porcentagens de iniciador e acelerador.

Para uma mesma porcentagem de acelerador, há uma tendência em aumentar os valores de tensão quando se aumenta a quantidade de iniciador. Porém, a diferença entre os sistemas torna-se estatisticamente não significativa quando a porcentagem de iniciador aumenta. O valor máximo de tensão é obtido com 2,5 % de iniciador e 0,3 % de acelerador; entretanto, a maximização da propriedade pode ser obtida com uma menor quantidade de iniciador, 1,5 %, com 0,5 % de acelerador, já que a diferença entre os valores de tensão obtidos não é estatisticamente significativa, como mostrado na Tabela B1 do Apêndice B.

Os resultados de deformação (Figura 39) e tenacidade à fratura (Figura 41) em função das porcentagens de iniciador e acelerador apresentaram o mesmo

comportamento. Para o menor valor de iniciador (1,5 %) a porcentagem de deformação e a tenacidade à fratura aumentaram com a diminuição da porcentagem de acelerador e, estatisticamente, existe diferença significativa entre os resultados. Para 2,0 % de iniciador o aumento da porcentagem de acelerador também promoveu uma diminuição nos valores de deformação e tenacidade, porém não houve diferença significativa entre os resultados obtidos para 0,3 % e 0,5 % de acelerador. Para 2,5 % de iniciador ocorre uma inversão dos resultados, e o menor percentual de acelerador promoveu menor valor de deformação.

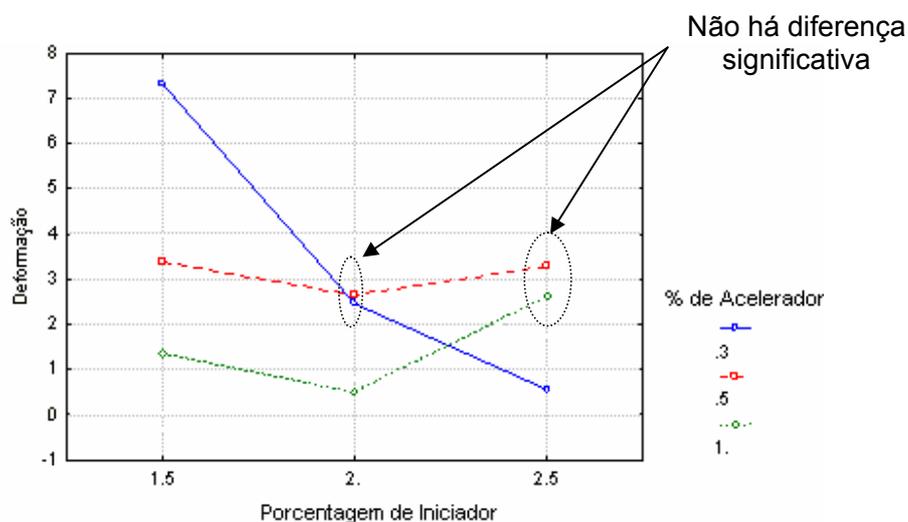


Figura 39 – Valores de deformação em função das porcentagens de iniciador e acelerador.

Os valores de módulo de elasticidade não seguiram uma seqüência de variação em função do aumento das porcentagens de iniciador ou acelerador. De acordo com o gráfico, para maximizar a propriedade de módulo de elasticidade a porcentagem de iniciador e acelerador deve ser de 2,5 % e 0,5 %, respectivamente. Porém, perde-se na deformação e tenacidade. Um valor intermediário de módulo de elasticidade pode ser obtido com 2,0 % de iniciador e 0,3 % ou 0,5 % de acelerador, já que ambas as porcentagens de acelerador promovem valores de módulo de elasticidade sem diferença significativa.

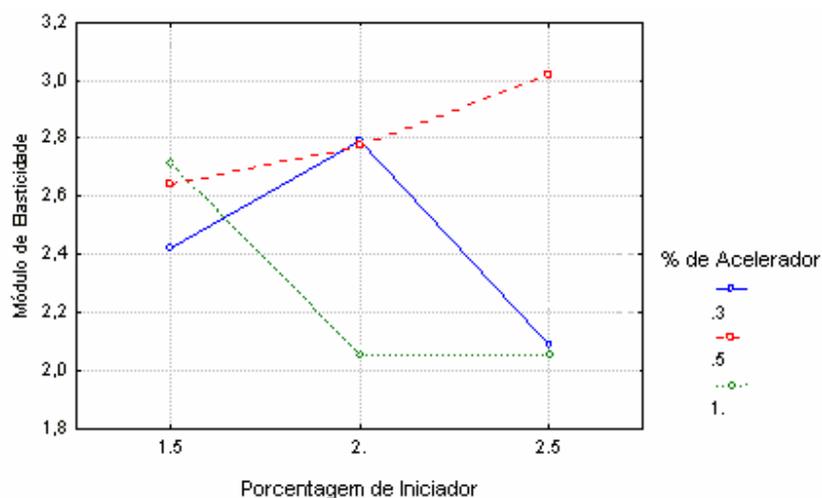


Figura 40 – Valores de módulo de elasticidade em função das porcentagens de iniciador e acelerador.

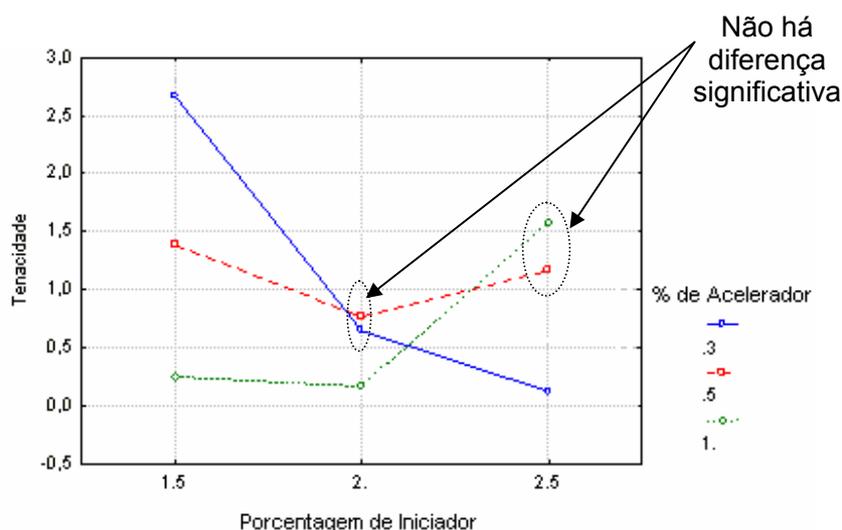


Figura 41 – Valores de tenacidade em função das porcentagens de iniciador e acelerador.

NAZARETH *et al.* (2001) verificaram em seu estudo com compósitos poliméricos com matriz de resina vinil éster Derakane 411 que o baixo conteúdo de acelerador (0,2 %), em relação ao conteúdo de iniciador (4,5 %) não é suficiente para promover reticulações na resina e, deste modo, o compósito apresenta baixa rigidez e alta tenacidade devido à baixa restrição entre as cadeias poliméricas da matriz. Já o alto conteúdo de acelerador (0,5 %) em relação ao conteúdo de iniciador (1,0 %) promove uma rápida desativação das espécies reativas, MEKP. Assim, o baixo grau de reticulações da resina também resulta em um compósito com baixa rigidez e alta

tenacidade. Nos casos em que há um baixo conteúdo de iniciador (1,0 %) e acelerador (0,2 %), o balanço entre os dois componentes (MEKP/Co = 0,5) promove a ocorrência de um bom nível de reticulação da resina. Deste modo, o material pode apresentar alta rigidez e baixa tenacidade. Segundo NAZARETH *et al.* (2001) a razão entre os conteúdos de iniciador e acelerador é mais importante do que suas concentrações individuais na composição da resina.

Segundo o procedimento proposto por NAZARETH *et al.* (2001) de avaliar as mudanças das propriedades mecânicas da resina em função da razão MEKP/Co foi observado que os resultados não seguem necessariamente a mesma suposição descrita pelos autores. Um baixo teor de acelerador (0,3 %) em função do teor de iniciador (2,5 %) não promoveu um sistema com alta tenacidade à fratura e sim o sistema com menor valor de tenacidade à fratura. Ao contrário do que foi descrito pelos autores, o sistema com baixo conteúdo de acelerador e iniciador (MEKP/Co = 0,5 - sistema 1) foi o sistema que apresentou maior valor de tenacidade à fratura. Isto sugere que a análise não pode ser feita de forma tão simplificada.

4.1.3.2. Análises Fractográficas

De acordo com a teoria de propagação de trincas em polímeros termorrígidos três regiões distintas podem ser observadas na superfície de fratura de polímeros, região de iniciação de trincas (região A), região de transição (região B) e região final de propagação (região C) (KINLOCH e YOUNG apud SOUZA, 2004).

Segundo KINLOCH e YOUNG apud SOUZA (2004) pequena região de iniciação de trinca implica em pequena energia necessária para iniciação da trinca, e a aparência espelhada da região A está relacionada ao baixo nível de concentração de tensões no início do processo de fratura.

Em polímeros termorrígidos com maior capacidade de deformação plástica a região de transição (região B) é caracterizada por um aumento progressivo da rugosidade da superfície de fratura até a região final de propagação, devido ao fato de que à medida que a trinca principal avança, o nível de concentração na região à frente da ponta da trinca aumenta, aumentando a probabilidade da nucleação de microtrincas secundárias. Isso permite uma fácil distinção do aspecto de relevo de fratura entre as três regiões (LOW e MAY apud SOUZA, 2004).

A interseção da frente de propagação da trinca principal com as microtrincas secundárias forma as marcas cônicas. Pela teoria de propagação de trincas em polímeros termorrígidos, as marcas cônicas estão presentes em fraturas do tipo frágil somente nas superfícies de fratura com crescimento instável de trinca (modo de propagação de trinca tipo B). Entretanto, a presença de estilhaçamento na região final de propagação é característica de fratura tipo frágil com crescimento estável de trincas (modo de propagação de trinca tipo C) (KINLOCH e YOUNG apud SOUZA, 2004).

As Figuras de 42 a 50 mostram as fractografias dos nove sistemas de resina desenvolvidos. Na Figura 42 tem-se a fractografia do sistema 1 de resina, que apresentou maiores valores de tensão e deformação na fratura.

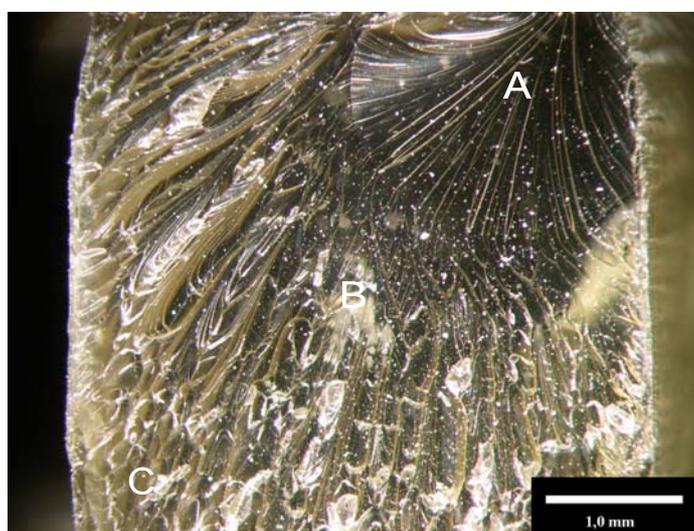


Figura 42 – Fractografia do sistema 1 de resina.

Para este sistema de resina foi observado um padrão característico de fratura, com boa distinção das três regiões de fratura e alta rugosidade. A presença de uma grande região de iniciação de trinca (região A) indica, segundo a teoria de propagação de trincas em polímeros termorrígidos, que um valor de energia significativo foi necessário para a iniciação da trinca (KINLOCH e YOUNG apud SOUZA, 2004).

A região A apresentou pequenas marcas radiais, e segundo d'ALMEIDA e DARWISH apud SOUZA (2004) estas marcas são atribuídas ao encontro de trincas que propagam em planos ligeiramente diferentes ao plano de propagação principal. Nas regiões B e C houve um aumento gradativo da rugosidade da superfície, característica de polímeros termorrígidos com maior capacidade de deformação plástica. SOUZA (2004)

também observou a presença destas marcas radiais na região A da superfície de fratura de uma resina epóxi 331 flexibilizada.

As Figura 43 e 44 mostram as fractografias dos sistemas 2 e 3 de resina, respectivamente.

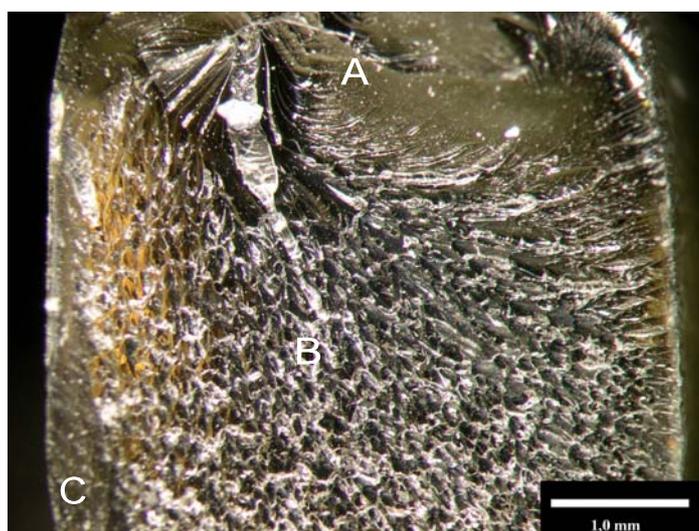


Figura 43 – Fractografia do sistema 2 de resina.

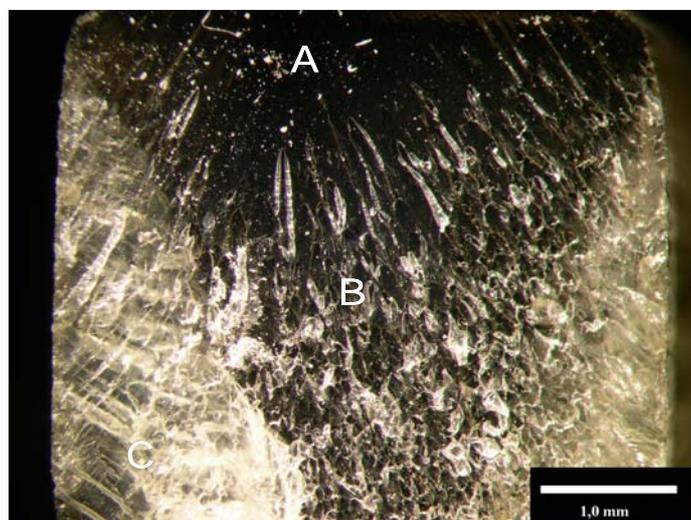


Figura 44 – Fractografia do sistema 3 de resina.

As superfícies de fratura apresentaram, assim como no sistema 1 de resina, uma região de iniciação de trinca relativamente grande. Entretanto, no sistema 2 de resina observa-se a presença de algumas marcas radiais, enquanto no sistema 3 a região A

apresenta-se com aspecto espelhado. Em ambos os casos a região B apresentou rugosidade, e a região de propagação final de trincas (região C) apresentou estilhaçamento, porém em menor intensidade no sistema de resina 2. As fraturas foram do tipo frágil, com propagação de trincas de modo estável.

A presença de menor estilhaçamento do sistema 2 é devido à maior capacidade de deformação plástica desse sistema em relação ao sistema 3. Segundo d'ALMEIDA e DARWISH apud SOUZA (2004) a presença de pouco estilhaçamento na superfície de fratura de polímeros termorrígidos está relacionado com o maior consumo de energia de fratura, ou seja, maior capacidade de deformação plástica do polímero.

Os sistemas de resina 4, 6 e 9 apresentaram superfícies de fratura bastante semelhante, diferenciando apenas pelo tamanho da região A, menor no sistema 9. Nos três sistemas foi observada a presença das três regiões de fratura, sem estilhaçamento na região final de propagação de trincas. As Figuras 45, 47 e 50 apresentam as fractografias dos sistemas 4, 6 e 9, respectivamente.

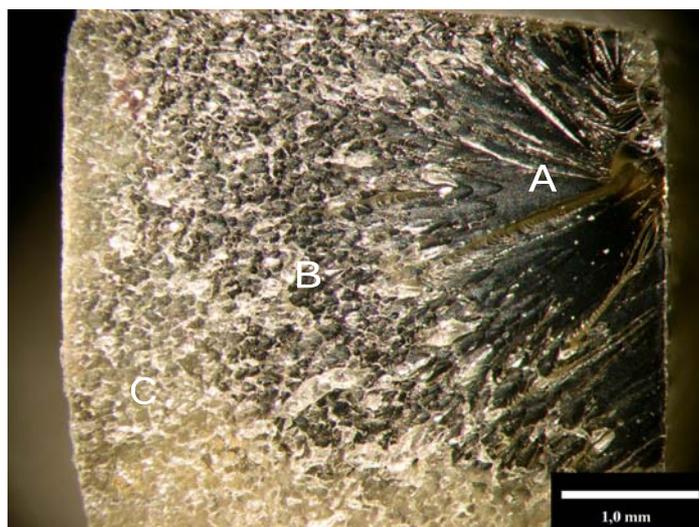


Figura 45 – Fractografia do sistema 4 de resina.

A característica da fratura permaneceu do tipo frágil, entretanto, o modo de propagação da trinca foi modificado, passou de propagação de modo estável (tipo C) para propagação de modo instável (tipo B). Segundo d'ALMEIDA e DARWISH apud SOUZA (2004) na fratura tipo frágil a transição entre os dois modos de propagação de trincas (do tipo estável para o tipo instável) é governada pela maior capacidade do material de sofrer deformação plástica localizada na região à frente da ponta da trinca.

A Figura 46 mostra a superfície de fratura do sistema 5 de resina. Aparentemente esse sistema apresentou duas regiões de iniciação de trinca, uma que se desenvolveu em torno de um ponto de iniciação de fratura, e outra que se desenvolveu posteriormente à primeira, ambas com marcas radiais semelhantes às marcas do sistema 1 de resina. Não foi observado estilhaçamento na região final de propagação de trincas e, desta foram, o sistema é caracterizado pela fratura tipo frágil com modo de propagação instável (tipo B).

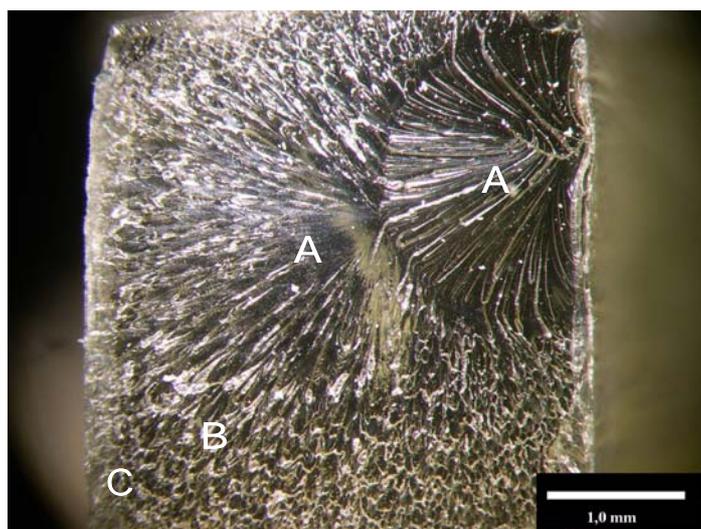


Figura 46 – Fractografia do sistema 5 de resina.

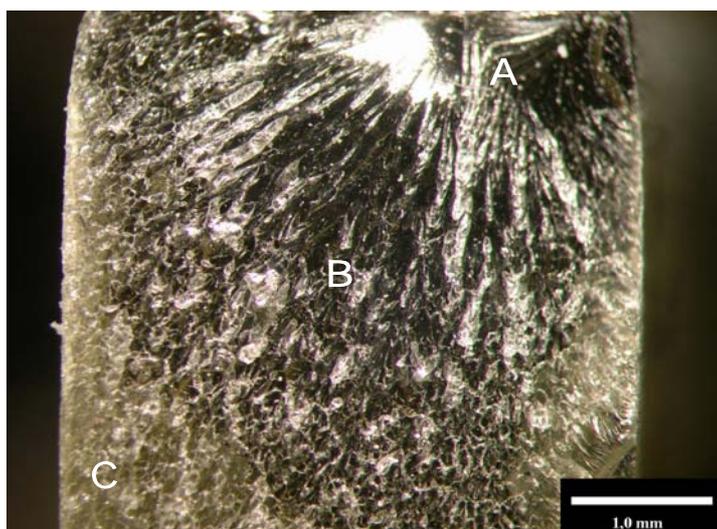


Figura 47 – Fractografia do sistema 6 de resina.

As Figuras 48 e 49 apresentam as fractografias dos sistemas de resina 7 e 8, respectivamente. Em ambos os sistemas a região de iniciação de fratura (região A) apresentou aspecto espelhado, e a região final de fratura apresentou estilhaçamento. No sistema 8 não houve distinção entre as regiões B e C, e o estilhaçamento ocorreu em maior proporção.

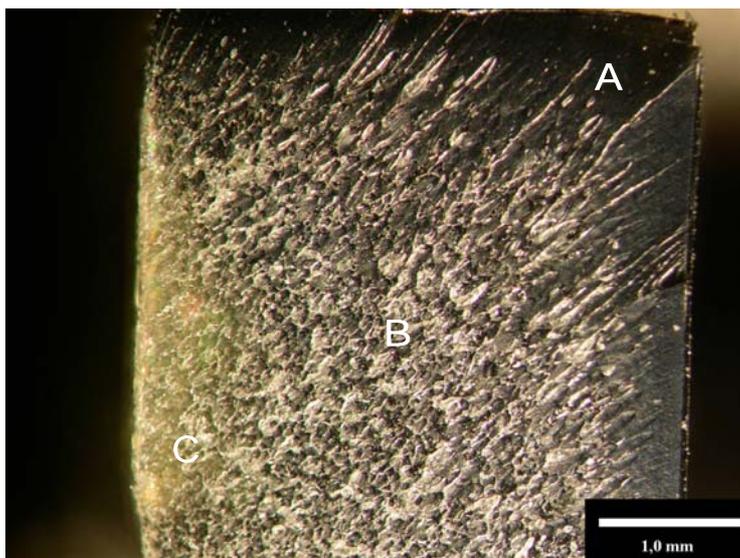


Figura 48 – Fractografia do sistema 7 de resina.

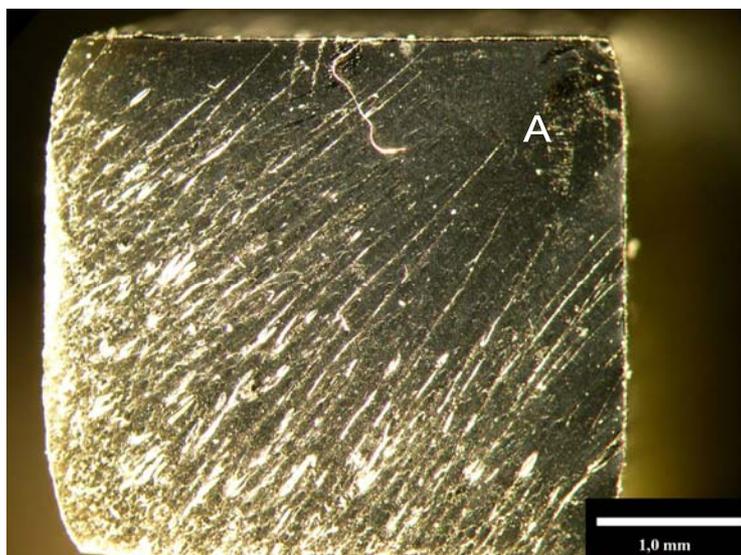


Figura 49 – Fractografia do sistema 8 de resina.

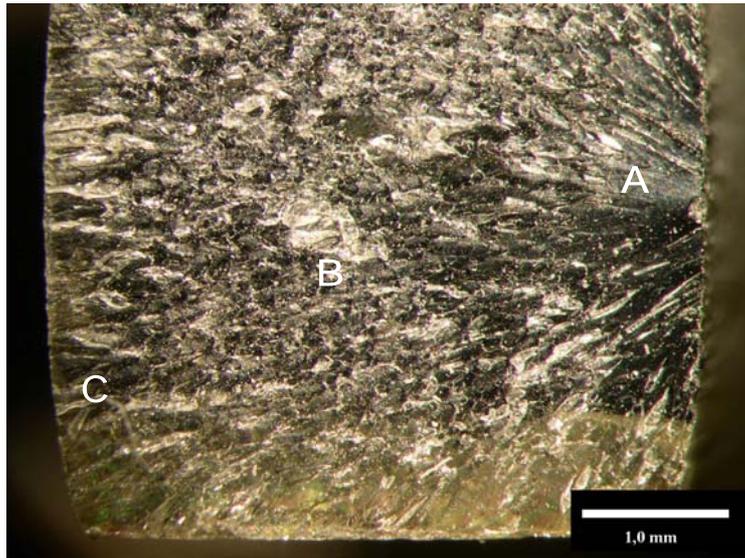


Figura 50 – Fractografia do sistema 9 de resina.

4.2. Seleção do Sistema Polimérico de Resina Derakane 411-350

Com base nas medidas de pico exotérmico e tempo de gel estimado os sistemas poliméricos 5 e 8 foram indicados para serem selecionados. Entretanto, devido ao fato de que as propriedades mecânicas destes sistemas não foram adequadas ao objetivo do trabalho, em virtude da baixa tenacidade à fratura e deformação máxima de fratura, o sistema 1 foi escolhido para estudo de envelhecimento higrotérmico e fabricação do compósito destinado ao reforço de dutos de aço do trabalho de mestrado de ALBUQUERQUE (2005) que se encontra em andamento.

4.2.1. Análise de Tempo de Gel

A análise do tempo de gel seria efetuada em todas as formulações mas, como descrito anteriormente, em virtude da indisponibilidade do equipamento, a análise foi feita apenas no sistema selecionado (sistema 1). A Figura 51 mostra o gráfico da curva de viscosidade e tensão cisalhante em função do tempo de cura, obtido a partir de análise em reômetro.

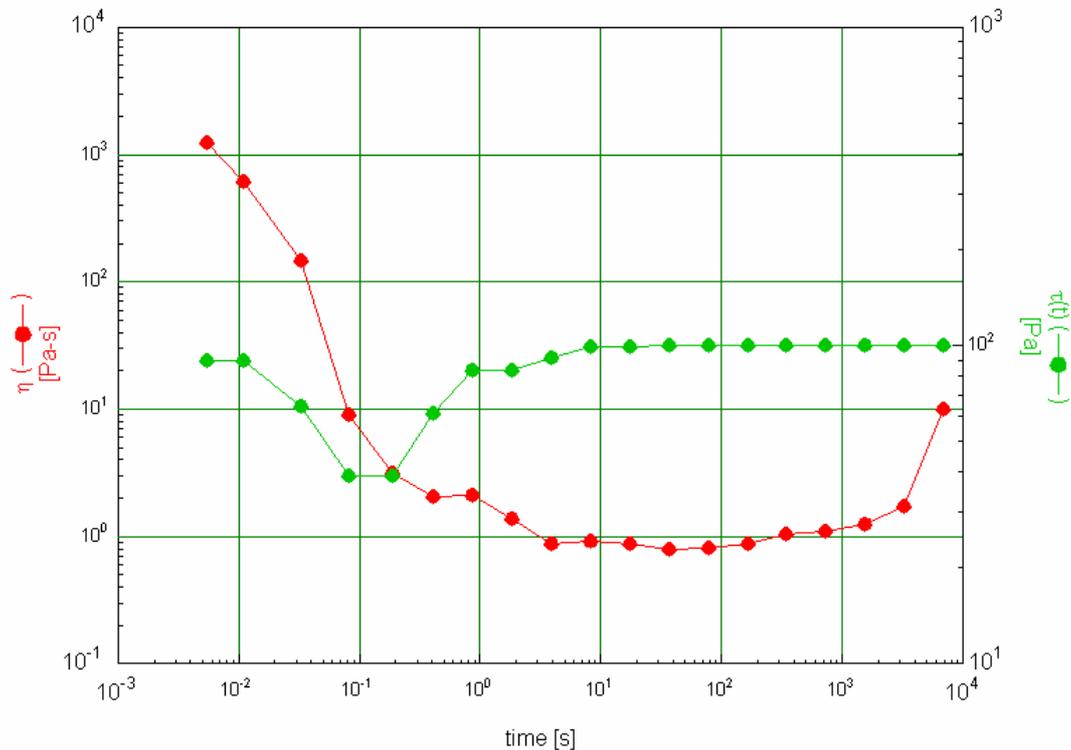


Figura 51 – Gráfico da curva de viscosidade e tensão cisalhante em função do tempo de cura do sistema de resina.

Durante a análise, no processo de cura, dois fenômenos ocorrem simultaneamente, um agindo a favor da queda da viscosidade em virtude do aumento da temperatura no processo de cura, e o outro a favor do aumento da viscosidade em virtude da reticulação do sistema de resina. Inicialmente a viscosidade diminui, juntamente com a tensão cisalhante, devido ao aumento da temperatura, que favorece a mobilidade das cadeias poliméricas. Após um tempo de estabilização da viscosidade e da tensão cisalhante a viscosidade aumenta, devido à polimerização do sistema. O tempo de gel foi determinado como o ponto onde houve uma subida brusca de viscosidade. De acordo com o gráfico (Figura 51) a resina apresentou um tempo de gel de aproximadamente 70 minutos (4200 s). Neste ponto, entre os dois fenômenos que estão ocorrendo, o processo de reticulação é mais determinante e a viscosidade aumenta. ABADIE *et al.* (2001) utilizaram o mesmo procedimento em seu trabalho para determinar o tempo de gel de um sistema de resina vinil éster e descrevem que o aumento brusco da viscosidade pode corresponder ao processo de geleificação, sendo consequência do aumento no peso molecular do sistema polimérico.

4.2.2. Envelhecimento Higrotérmico

O ensaio de envelhecimento higrotérmico para avaliar a absorção de água e degradação do sistema de resina vinil éster selecionado foi efetuado de acordo com os procedimentos descritos no item Materiais e Métodos.

4.2.2.1. Absorção de Água e Degradação do Sistema Polimérico

4.2.2.1.1. Absorção de Água

Os ensaios de envelhecimento foram realizados pela imersão das amostras em água destilada à temperatura de 60°C num período máximo de 64 dias. Sabendo-se o peso inicial de cada amostra e através da equação (3.1) foi determinado o percentual em peso (%M) de água absorvida pela resina. A Tabela 5 apresenta os resultados da porcentagem de absorção em peso com a variação do tempo de imersão em água, após a realização dos ensaios de envelhecimento higrotérmico. A partir desses resultados foi traçado o gráfico do percentual de absorção *versus* raiz quadrada do tempo de exposição (Figura 52) para avaliar o comportamento da absorção de água na resina e associar este comportamento com os modelos teóricos e experimentais existentes na literatura.

A Figura 52 apresenta os gráficos experimental e teórico da variação do peso das amostras com o tempo, expresso em raiz de dias. O gráfico teórico de absorção Fickiana foi obtido a partir de uma análise computacional de ajuste matemático da curva experimental.

Tabela 5 – Valores de absorção de água com a variação do tempo de imersão para o sistema de resina selecionado.

Tempo de Imersão [dias]	Tempo de Imersão [√dias]	Variação Média do Peso das Amostras [%em peso]	[DESPADP]
0	0,0	0,000	0,000
1	1,0	0,262	0,015
2	1,4	0,332	0,036
6	2,4	0,563	0,014
9	3,0	0,661	0,011
13	3,6	0,750	0,019
16	4,0	0,774	0,014
20	4,4	0,821	0,022
23	4,8	0,830	0,014
29	5,4	0,840	0,031
33	5,7	0,842	0,026
36	6,0	0,820	0,010
41	6,4	0,801	0,010
44	6,6	0,800	0,012
47	6,8	0,790	0,015
49	7,0	0,784	0,008
51	7,1	0,763	0,015
55	7,4	0,762	0,012
58	7,6	0,762	0,017
63	7,9	0,731	0,011
64	8,0	0,714	0,011

Nos trabalhos desenvolvidos por ABEYSINHE *et al.* (1982), FRAGA *et al.* (2003) e APICELLA *et al.* (1983) as curvas de absorção de água em resina vinil éster a elevadas temperaturas apresentaram comportamento semelhante à curva mostrada na Figura 52, com característica Fickiana até determinado ponto, seguido de uma diminuição gradativa de peso.

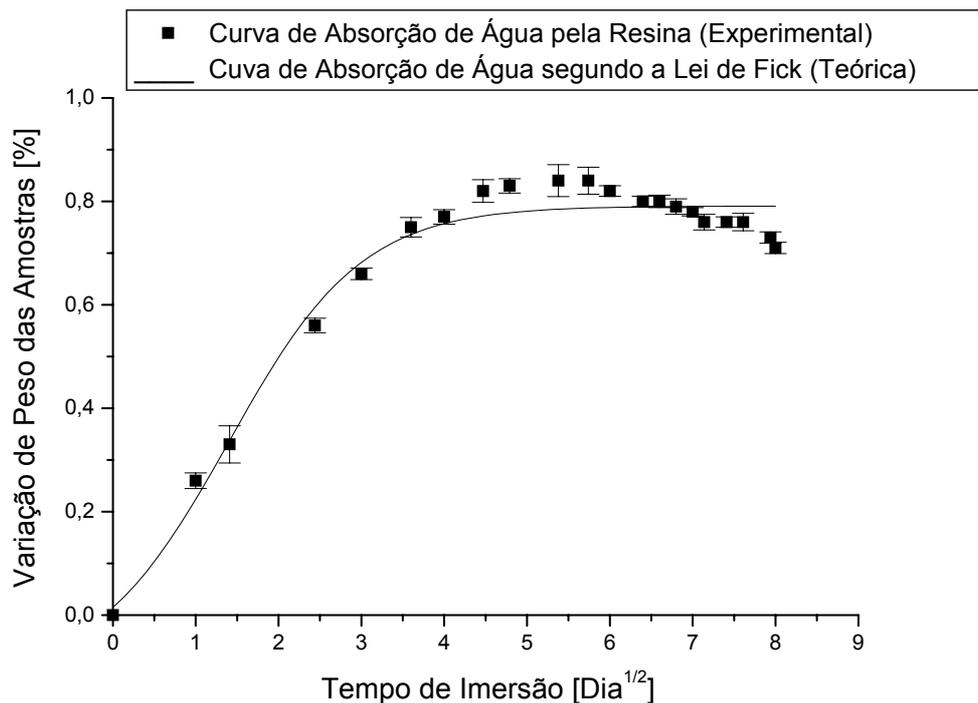


Figura 52 – Curva de variação de peso das amostras em função da raiz quadrada do tempo de imersão em água da resina vinil éster 411-350.

Durante o ensaio de envelhecimento higrotérmico dois fenômenos cineticamente distintos ocorrem simultaneamente, a sorção de moléculas de água e a desorção de grupos de baixo peso molecular (APICELLA *et al.*, 1982). A curva experimental apresentou comportamento Fickiano até aproximadamente 51 dias (correspondente a 7,1 na curva) de imersão em água, onde os valores de saturação teórico e experimental mantiveram-se próximos, 0,79 % e 0,80 %, respectivamente. Em seguida observa-se uma queda nos valores de porcentagem de peso das amostras. Neste momento, o processo de desorção superou o processo de sorção. APICELLA *et al.* (1982) retrata que a exposição de resinas tipo poliéster em água a elevadas temperaturas promove a perda de peso das resinas devido à perda de componentes de baixo peso molecular inicialmente presentes no sistema polimérico. Alguns autores, (BELLENGER *et al.*, 1999 e LEE e ROCKETT, 1992), descrevem que a perda de peso é decorrente da degradação hidrolítica. FRAGA *et al.* (2003) através de análises espectrofotométricas, antes e após envelhecimento higrotérmico nas temperaturas de 40°C e 80°C, avaliaram se a degradação hidrolítica ocorre em amostras de resinas vinil éster e poliéster insaturada como consequência do envelhecimento. A degradação hidrolítica implica uma ruptura da

ligação éster. A análise espectrofotométrica, porém, não mostrou diferença nos espectros finais e iniciais, ou seja, não houve mudança na concentração de ligação C=O em ambas as temperaturas de imersão e, segundo FRAGA *et al.* (2003) a degradação hidrolítica implica na ruptura de ligação C=O do grupamento éster. FRAGA *et al.* (2003) indica como a principal razão da perda de peso a extração de monômeros e oligômeros da estrutura da matriz.

LEE e ROCKETT (1992) avaliaram as interações de água com resinas poliéster insaturadas, vinil éster e acrílica e relatam que a perda de peso, decorrente do envelhecimento higrotérmico, é diretamente influenciada pelo tipo e quantidade de iniciador, tratamento de pós-cura, umidade relativa e temperatura. Uma menor perda de peso foi observada quando as resinas foram curadas com MEKP em relação à cura com BPO (Peróxido de Benzoila) e quando houve um tratamento de pós-cura da resina, enquanto temperatura e umidade relativa mais alta aumentaram a perda de peso.

4.2.2.1.1.1. Coeficiente de Difusão

A partir da curva de absorção de água (Figura 52) é possível determinar o coeficiente de difusão da água na resina polimérica. Dois modelos são propostos para determinação do coeficiente de difusão, ambos foram apresentados anteriormente nas equações (2.2) e (2.4) do item Difusão com Base na Lei de Fick (2.4.1). Os cálculos foram feitos considerando as seguintes dimensões do corpo de prova: espessura de 6 mm, comprimento de 180 mm e largura de 6 mm. Os valores de M_{∞} , M_t e t foram obtidos a partir da curva de absorção de água.

A Tabela 6 apresenta os valores de coeficiente de difusão determinados para a resina vinil éster a partir das equações (2.2) e (2.4).

Tabela 6 – Coeficientes de difusão obtidos através das equações (2.2) e (2.4).

Equação Utilizada	Coeficiente de Difusão [cm ² /s]
(2.2)	6,68x10 ⁻¹²
(2.4)	3,28x10 ⁻¹²

O valor do coeficiente de difusão determinado considerando a difusão unidimensional, com base na equação (2.4), foi menor do que o determinado

considerando o valor inicial de absorção (equação 2.2). Segundo FUJIYAMA (2004) essa diferença está associada ao critério adotado pelo modelo unidimensional, que assume que o comprimento e a largura dos corpos de prova são bem maiores que a espessura. Em seu trabalho, FUJIYAMA (2004) observou a mesma variação entre os valores de coeficiente de difusão obtidos pelos diferentes métodos.

No trabalho desenvolvido por LEE e ROCKETT (1992) o coeficiente de difusão de uma resina acrílica vinil éster exposta a 75 % de umidade relativa à 65°C foi de $22,5 \times 10^{-8}$ cm²/s. FRAGA *et al.* (2003) determinaram os coeficientes de difusão em uma resina vinil éster Derakane 411-45 imersa em água à 40°C e 80°C, de $2,19 \times 10^{-8}$ cm²/s e $1,56 \times 10^{-7}$ cm²/s, respectivamente.

Essa grande variação nos valores de coeficiente de difusão entre algumas resinas vinil éster também é verificada nas resinas epóxi. MERDAS *et al.* (2002) determinaram os coeficientes de difusão de alguns sistemas de resina epóxi imersas em água em diferentes H_s (calor de dissolução) e verificaram que, para a resina DGEBA/DDA o coeficiente de difusão foi de 3,6 m²/s ($H_s = -43$), para DGEBD/Etha $8,9 \times 10^{-3}$ m²/s ($H_s = -45$) e para DGEBA/Etha $9,2 \times 10^{-6}$ m²/s ($H_s = -46$). DE NÉVE e SHANAHAN (1993) determinaram o coeficiente de difusão em uma mesma resina epóxi DGEBA/DDA e verificaram que os coeficientes de difusão foram de $2,6 \times 10^{-13}$ m²/s, $7,0 \times 10^{-13}$ m²/s e $3,6 \times 10^{-12}$ m²/s, em 40°C, 55°C e 70°C, respectivamente.

Segundo MERDAS *et al.* (2002) a concentração de equilíbrio da água pode ser aumentada (exemplo em poliéster), diminuída (exemplo poliimidas) ou independente (exemplo em certos sistemas epóxi-amina) em função da temperatura. Os mecanismos de difusão e relação entre estrutura/difusividade têm sido relativamente estudados e a difusividade da água foi relacionada à morfologia do polímero e ao volume livre. Contudo, segundo MERDAS *et al.* (2002) essas teorias não têm levado a uma clara visão dos fatores que governam a absorção de água por matrizes poliméricas.

4.2.2.1.2. Degradação do Sistema Polimérico

Após 16 dias de imersão em água as superfícies das amostras apresentaram a formação de uma camada leitosa com pequenas cavidades na forma de círculos, que aumentaram diretamente com a quantidade de dias de imersão, como mostra a Figura 53.

FRAGA *et al.* (2003) relatam que algumas amostras, após absorverem água, desenvolvem cavidades na superfície e no interior do polímero, perdendo resina no

processo. Em seu trabalho, FRAGA *et al.* (2003) determinaram o conteúdo de cavidades em amostra de resina vinil éster e poliéster insaturada, antes e após envelhecimento higrotérmico, através de microscopia óptica. Eles determinaram que o conteúdo inicial de cavidades na resina poliéster é maior do que na resina vinil éster, e depois de imersão por 92 dias à 40°C o conteúdo de cavidades aumentou em ambas as resinas, porém na resina poliéster o aumento ocorreu em maior proporção. APICELLA *et al.* (1983) observaram em resinas poliéster isoftálica a formação de um grande número de trincas na forma de disco distribuídas aleatoriamente na superfície da resina após 5 dias de imersão em água destilada à 90°C. O mesmo fenômeno, embora menos evidente, também foi observado na resina bisfenol-B após 15 dias de exposição, sob as mesmas condições da resina isoftálica. Segundo APICELLA *et al.* (1983) a formação de trincas circunferenciais é, provavelmente, decorrente da degradação química e age como um precursor para fragilizar a resina sob condições de tensão.

A Figura 53 mostra as fotos das superfícies da resina do presente estudo com 0, 16, 36 e 64 dias de envelhecimento higrotérmico, obtidas por meio de microscópio estereoscópico. As cavidades na superfície da resina surgiram simultaneamente à mudança de aspecto da superfície, que anteriormente à imersão em água apresentava-se lisa e, após a imersão observa-se a formação de uma camada “leitosa”.

ABEYSINGHE *et al.* (1982) estudaram a degradação de resinas reticuladas em água e soluções eletrolíticas e verificaram, utilizando microscopia eletrônica de transmissão, que a superfície da resina ortoftálica inicialmente aparece lisa, e após imersão em água destilada à 50°C por 3800h a superfície aparece com numerosas partículas escuras. Em um material similar (resina isoftálica) a formação de microcavidades pôde ser observada quando examinada com grande aumento. Em seu trabalho, ABEYSINGHE *et al.* (1982) buscaram determinar, mais precisamente, as mudanças físico-químicas que ocorrem em poliéster reticulado durante imersão em água, e observaram inicialmente inchamento das amostras pela mudança de peso que resultou da absorção de água, lixiviação de substâncias não ligadas à cadeia polimérica e lixiviação de produtos hidrolisados. Segundo HARIHARAN e PEPPAS (1993) o efeito da absorção de umidade em polímeros termorrígidos resulta na plastificação do polímero, que atua como agente de inchamento e promove danos micromecânicos na matriz, especialmente em determinadas combinações de elevadas temperaturas e porcentagem de umidade.

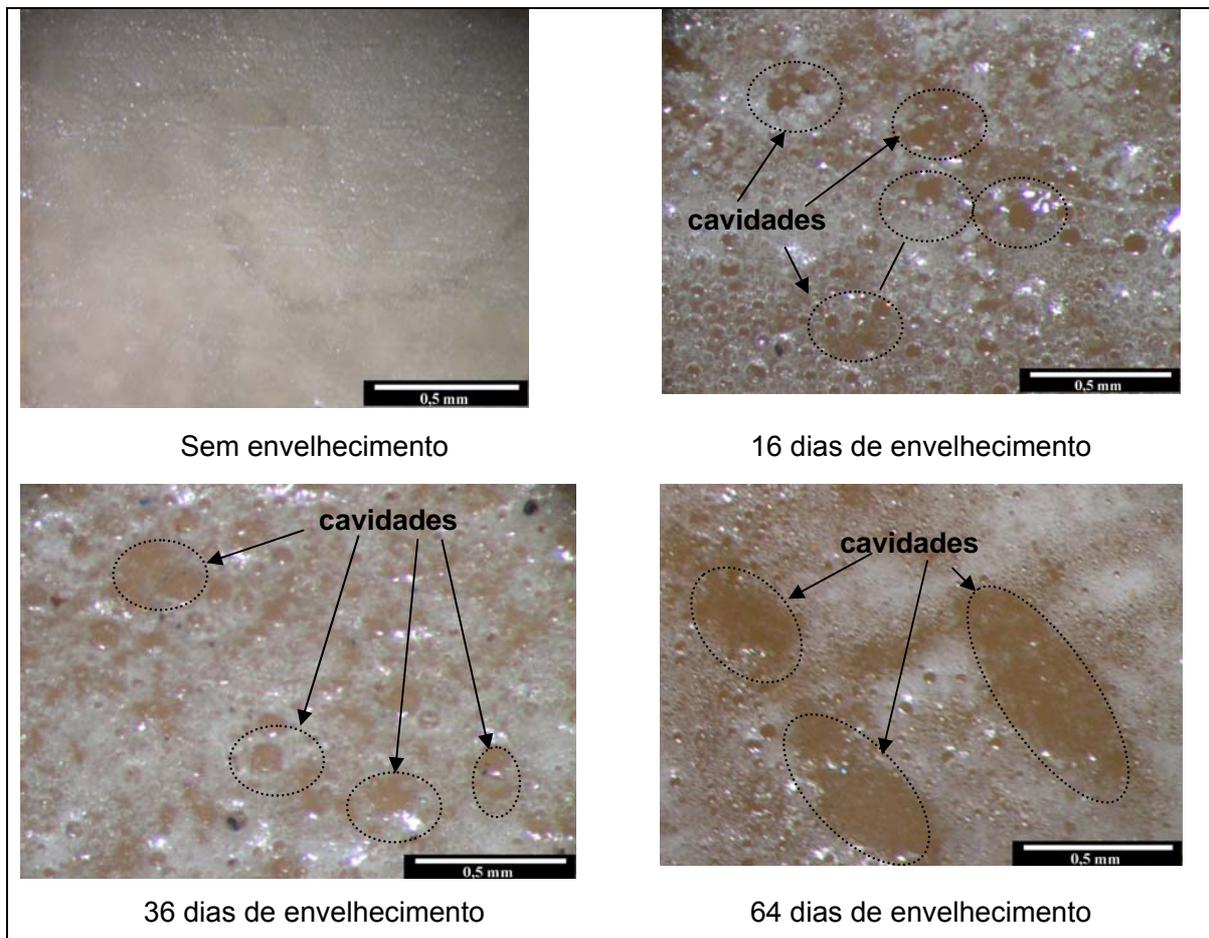


Figura 53 – Micrografias das superfícies dos corpos de prova antes e após envelhecimento higrotérmico.

Para análise do processo de inchamento da resina as dimensões dos corpos de prova foram medidas com 0 e 64 dias de imersão em água. A Tabela 7 mostra a variação do volume das amostras após os 64 dias.

Tabela 7 – Medidas de volume da resina antes e após 64 de envelhecimento higrotérmico.

Tempo de Imersão [dias]	Volume Médio [mm ³]	DESVPADP	Varição Média do Volume [%]	DESVPADP
0	6214,31	2,62	1,07	0,028
64	6280,78	2,20		

As amostras apresentaram uma variação de volume de 1,07 %, caracterizando o inchamento da matriz. Não foi feito um tratamento de pós-cura no sistema de resina envelhecido, e segundo APICELLA *et al.* (1983) a polimerização incompleta de resinas tipo vinil éster induz a uma baixa estabilidade, baixa resistência à hidrólise e maior grau de inchamento em solventes do que os sistemas completamente polimerizados.

4.2.2.2. Efeito do Envelhecimento Higrotérmico nas Propriedades Mecânicas sob Tração

Ensaio mecânicos de tração foram realizados após o envelhecimento higrotérmico do sistema 1 de resina para avaliação do efeito do envelhecimento sobre as propriedades mecânicas da resina. A Figura 54 apresenta o comportamento da resina submetida ao ensaio de tração antes e depois do envelhecimento por 16, 36 e 64 dias.

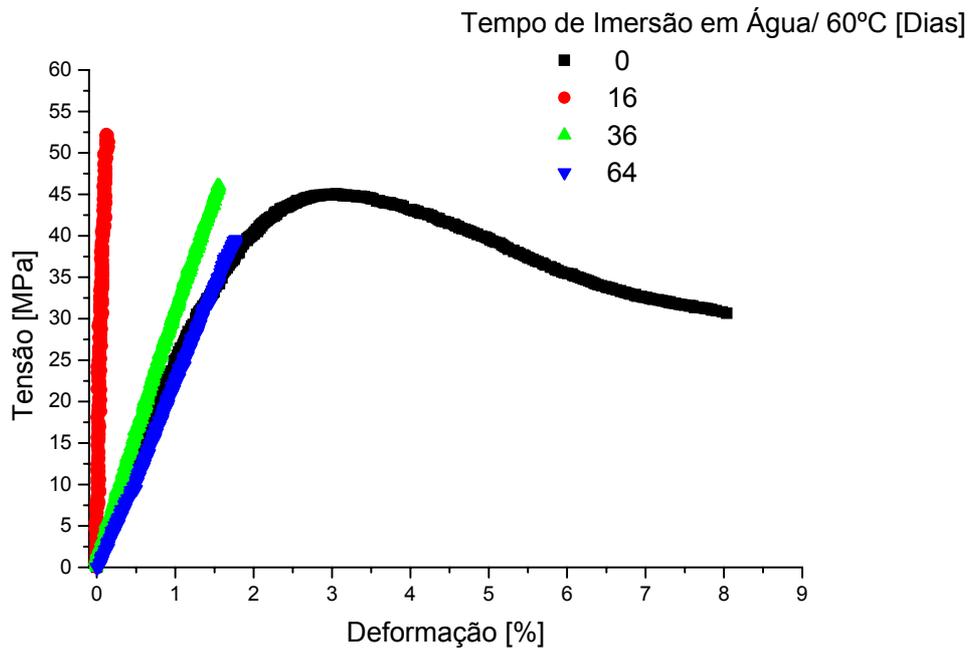


Figura 54 – Curvas tensão *versus* deformação representativas das amostras sem e com envelhecimento higrótico.

Após 16 dias de envelhecimento as amostras apresentaram comportamento frágil sob tração, com elevado aumento da tensão média de fratura, um aumento brusco do módulo de elasticidade, bem como uma queda significativa no valor de deformação média na fratura e tenacidade. Após 36 dias de envelhecimento as amostras permaneceram com comportamento frágil, porém apresentaram um ligeiro aumento nos valores de deformação e tenacidade e diminuição do módulo de elasticidade. Somente após 64 dias de envelhecimento o valor médio de módulo de elasticidade foi pouco menor do que das amostras sem envelhecimento, e tanto os valores de deformação quanto os de tenacidade aumentaram com relação aos períodos de 16 e 36 dias de imersão, provavelmente pelo efeito da plastificação da matriz.

Na Tabela A2 do Apêndice A estão listados os valores de tensão e deformação na fratura, módulo de elasticidade e de tenacidade à fratura determinados a partir dos gráficos obtidos nos ensaios de tração após 16, 36 e 64 dias de imersão em água e, na Tabela 8 estão listados os valores médios destas propriedades antes e após envelhecimento higrótico.

Tabela 8 - Propriedades mecânicas determinadas a partir dos gráficos tensão *versus* deformação dos ensaios de tração antes e após envelhecimento higrotérmico (resina 411-350).

Ensaio CPs Envelhecidos	$\bar{\sigma}_{max}[MPa]$	$\bar{\varepsilon}[\%]$	$\bar{E}[GPa]$	$\bar{Tenacidade}[J]$
0 DIAS	47,67	7,31	2,42	2,67
DESVPADP	3,81	1,34	0,20	0,60
16 DIAS	53,93	0,19	32,59	0,035
DESVPADP	1,65	0,02	1,56	0,009
36 DIAS	46,18	1,38	2,81	0,34
DESVPADP	1,88	0,02	0,19	0,04
64 DIAS	38,74	1,65	2,37	1,07
DESVPADP	3,23	0,12	0,14	0,01

Os valores listados na Tabela 8 mostram o intenso aumento do módulo de elasticidade após 16 dias de envelhecimento higrotérmico com relação às amostras não envelhecidas, e o subsequente aumento dos valores de deformação e tenacidade paralelo à diminuição do valor de módulo de elasticidade e tensão máxima na fratura após 36 e 64 dias de envelhecimento. Segundo APICELLA *et al.* (1983) o aumento do módulo de elasticidade das amostras, sob essas condições, indica que a influência da perda de peso (perda de segmentos de baixo peso molecular) supera o processo de plastificação da resina. Porém, no período de 16 dias a resina não apresentou perda de peso, indicando desta forma, que o aumento na fragilidade da resina deve estar relacionado com um possível processo de pós-cura ocorrido em função da imersão em água à 60°C.

4.2.2.2.1. Análise das Propriedades Mecânicas

4.2.2.2.1.1. Limite de Resistência

A Figura 55 mostra o comportamento da propriedade mecânica de limite de resistência em função do tempo de imersão em água, obtido a partir do gráfico de tensão *versus* deformação do sistema polimérico selecionado envelhecido higrotermicamente.

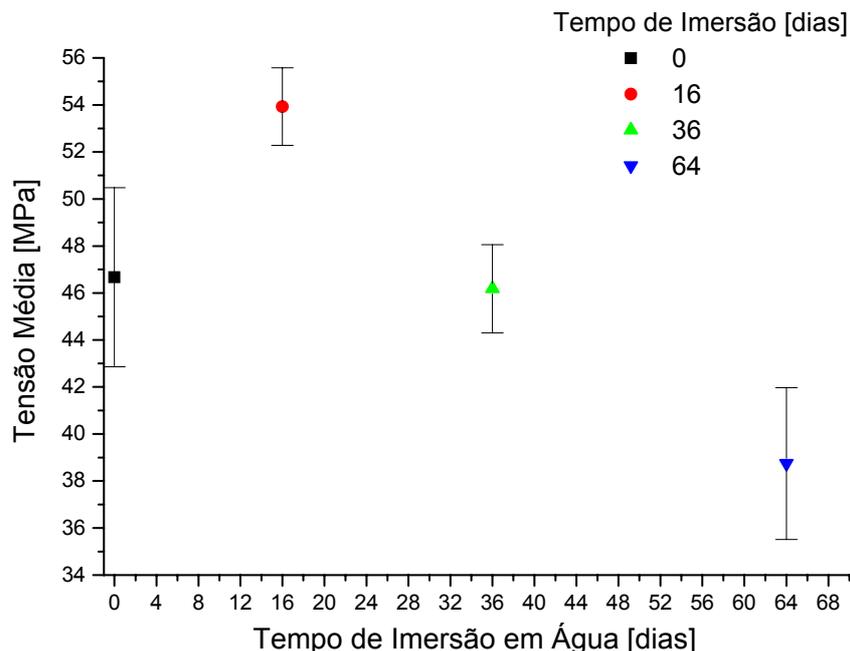


Figura 55 – Variação do limite de resistência em função do tempo de imersão em água/60°C.

Inicialmente foi observado um aumento do valor de limite de resistência, que passou de 47,67 MPa para 53,93 MPa depois de 16 dias de imersão. Em seguida foi observado um decaimento linear dos valores dessa propriedade mecânica, que passou de 53,93 MPa para 46,18 MPa e 38,74 MPa após 36 e 64 dias de imersão, respectivamente.

De acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura (APICELLA *et al.*, 1982, APICELLA *et al.*, 1983, ELLIS e FOUND, 1983) esse aumento inicial dos valores de tensão máxima de fratura é decorrente da perda de segmentos de baixo peso molecular presentes no sistema polimérico e/ou um efeito de pós-cura causado pela reação de monômeros de estireno residuais.

4.2.2.2.1.2. Ductilidade

A Figura 56 apresenta o gráfico do comportamento da ductilidade em função do tempo de imersão em água, obtido a partir do gráfico de tensão *versus* deformação do sistema polimérico selecionado envelhecido higrotermicamente.

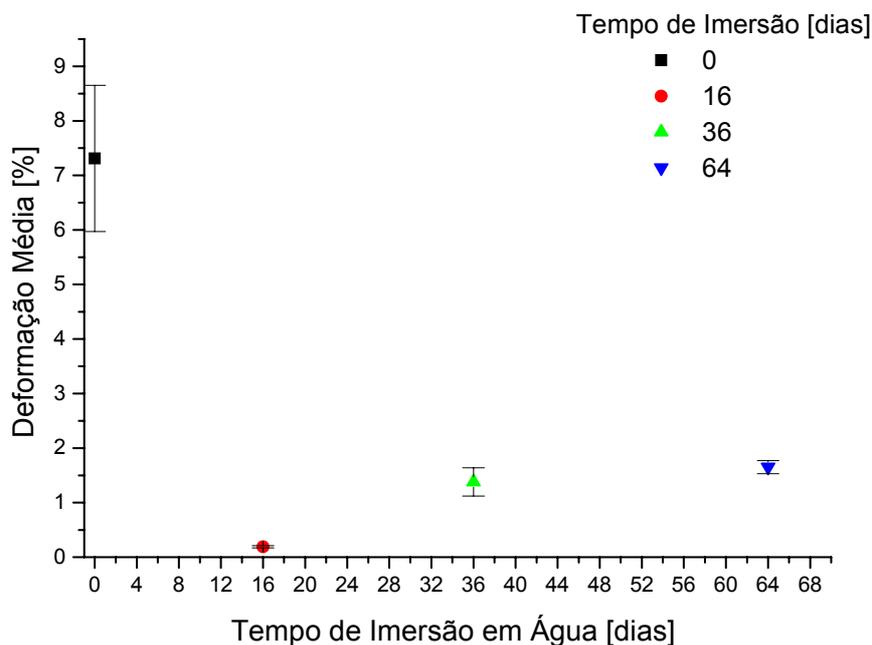


Figura 56 - Variação da ductilidade em função do tempo de imersão em água/60°C.

Após 16 dias de imersão o valor de deformação média de fratura (ductilidade) apresentou uma queda acentuada, passando de 7,31 %, com 0 dias de imersão, para 0,19 %, indicando a fragilização do sistema de resina. Após 36 e 64 dias a ductilidade apresentou um aumento gradativo passando para 1,38 % e 1,65 %, respectivamente. Porém, a resina continuou com caráter frágil.

4.2.2.2.1.3. Módulo de Elasticidade

A Figura 57 apresenta o gráfico da variação do módulo de elasticidade em função do tempo de imersão em água, obtido a partir do gráfico de tensão *versus* deformação do sistema polimérico selecionado envelhecido higrotermicamente.

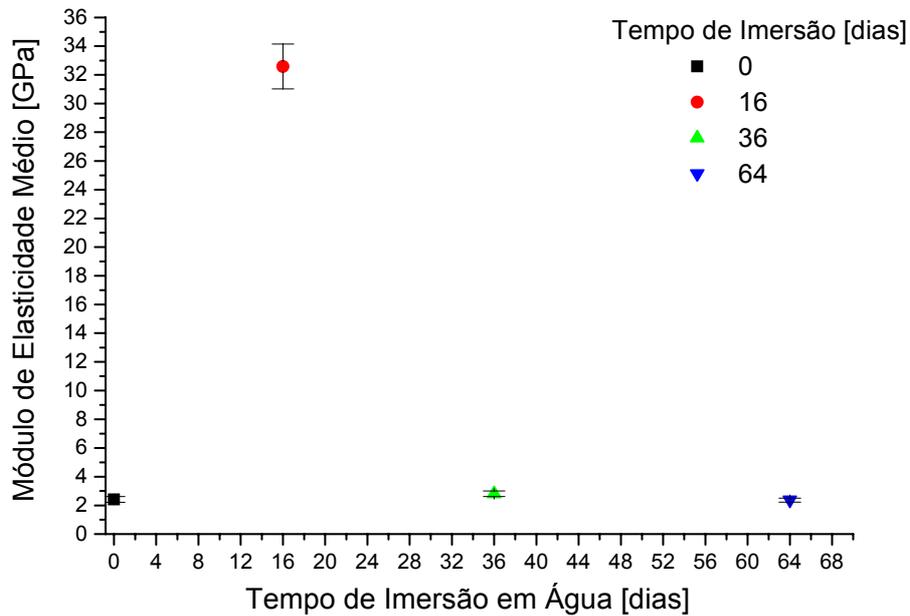


Figura 57 - Variação do módulo de elasticidade em função do tempo de imersão em água/60°C.

O valor de módulo de elasticidade aumentou bruscamente após 16 dias de imersão, passando de 2,42 GPa para 32,59 GPa. Posteriormente houve uma queda acentuada e o valor de módulo de elasticidade passou para 2,81 GPa, após 36 dias de envelhecimento, e para 2,37 GPa após 64 dias.

4.2.2.2.1.4. Tenacidade à Fratura

Na Figura 58 tem-se o gráfico da variação da tenacidade à fratura em função do tempo de imersão em água, obtido a partir do gráfico de tensão *versus* deformação do sistema polimérico selecionado após envelhecimento higrotérmico.

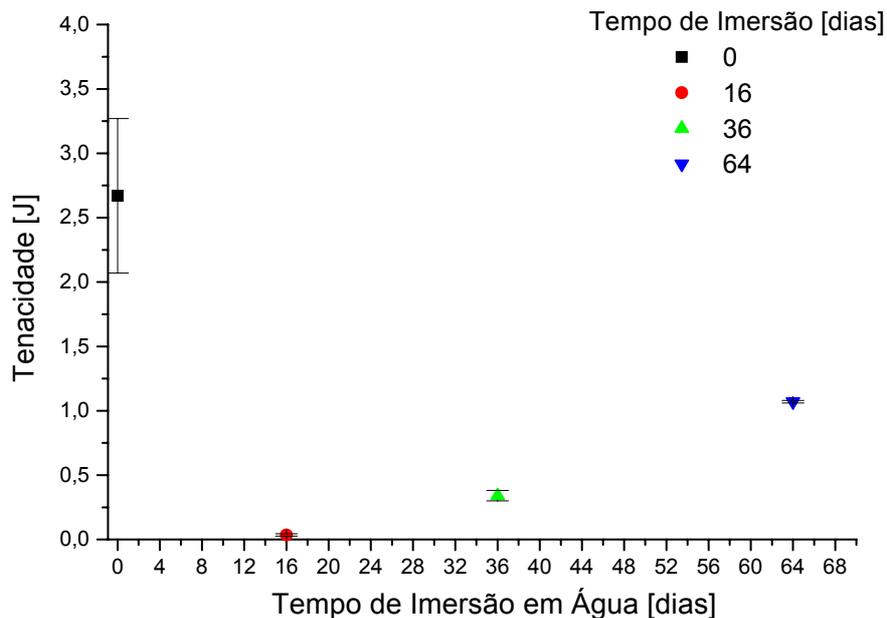


Figura 58 – Variação da tenacidade à fratura em função do tempo de imersão em água/60°C.

Assim como na ductilidade, o valor de tenacidade inicialmente teve uma queda brusca após 16 dias de imersão, passando de 2,37 J para 0,035 J, e em seguida apresentou um aumento gradativo, passando para 0,34 J e 1,07 J, após 36 e 64 dias, respectivamente.

A fragilização de resinas tipo vinil éster após envelhecimento higrotérmico é descrita na literatura pela perda de segmentos de baixo peso molecular (APICELLA, *et al.*, 1982, APICELLA, *et al.*, 1983, ELLIS e FOUND, 1983, FRAGA *et al.*, 2003). Porém, o aumento brusco do módulo de elasticidade e a diminuição acentuada dos valores de deformação na fratura e tenacidade à fratura após 16 dias de imersão em água sem que fosse verificada perda de peso da amostra, induziu a um questionamento a respeito da possibilidade de ter ocorrido um processo de pós-cura na resina em virtude da temperatura de envelhecimento e/ou devido ao efeito da imersão em água. Segundo APICELLA *et al.* (1983) a polimerização incompleta contribui para a presença de monômeros de estireno não reagidos, e a imersão em água promove a reação desses monômeros de estireno residuais com radicais fixados no sistema, gerando aumento na T_g e aumento do módulo de elasticidade e resistência mecânica da resina.

4.2.2.2. Análise Fractográfica

A análise fractográfica foi feita como descrito anteriormente no item Materiais e Métodos. As Figuras 59, 60 e 61 mostram as superfícies de fratura das amostras após 16, 36 e 64 dias de envelhecimento higrotérmico, respectivamente.

A amostra com 16 dias de envelhecimento (Figura 59) apresentou uma superfície de fratura com a presença de grande estilhaçamento. A região A apresentou aspecto espelhado e não foi possível distinguir as regiões B e C, devido ao alto nível de estilhaçamento logo após a região A. A fractografia mostra a característica de fratura tipo frágil com modo de propagação de trinca tipo C (estável).

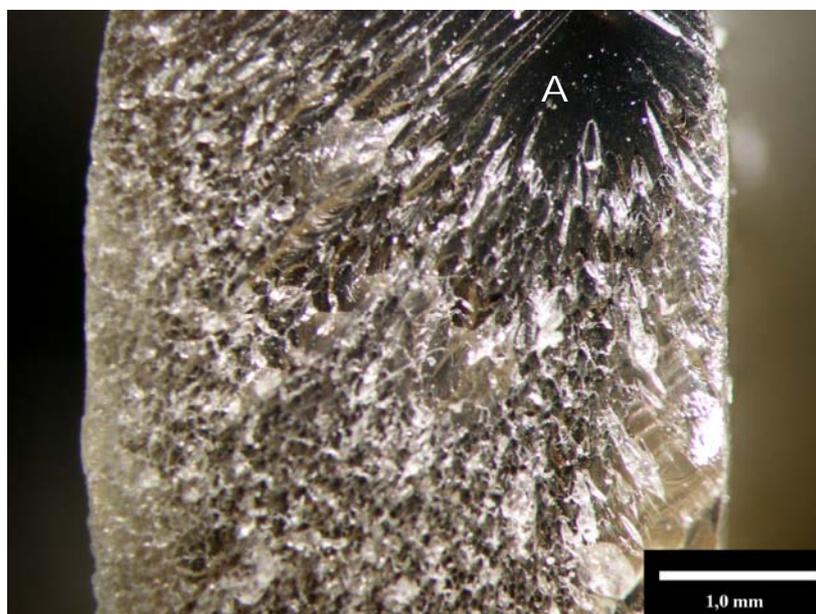


Figura 59 – Fractografia da amostra com 16 dias de envelhecimento higrotérmico.

As amostras com 36 e 64 dias de envelhecimento higrotérmico permaneceram com comportamento de fratura tipo frágil, porém as superfícies de fratura apresentaram algumas modificações.

A amostra com 36 dias de envelhecimento (Figura 60) apresentou estilhaçamento, mas em menor proporção do que a amostra com 16 dias de imersão em água, caracterizada pela fratura tipo frágil com propagação final de trincas de modo estável.

A amostra com 64 dias de envelhecimento (Figura 61) não apresentou estilhaçamento, e pôde-se observar de melhor forma as três regiões de fratura. Apesar da

fratura ter permanecido frágil, houve uma transição do modo de propagação da trinca, de crescimento tipo estável (tipo C) para o instável (tipo B).

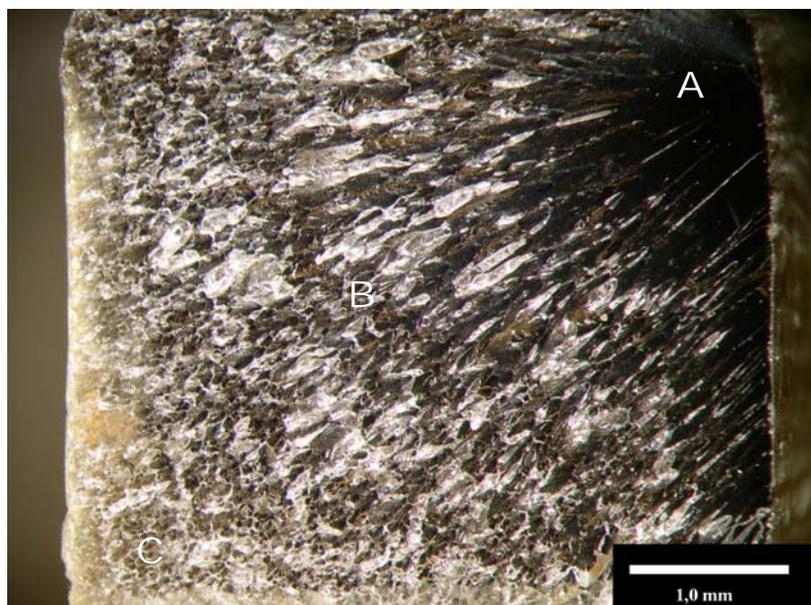


Figura 60 – Fractografia da amostra com 36 dias de envelhecimento higrotérmico.

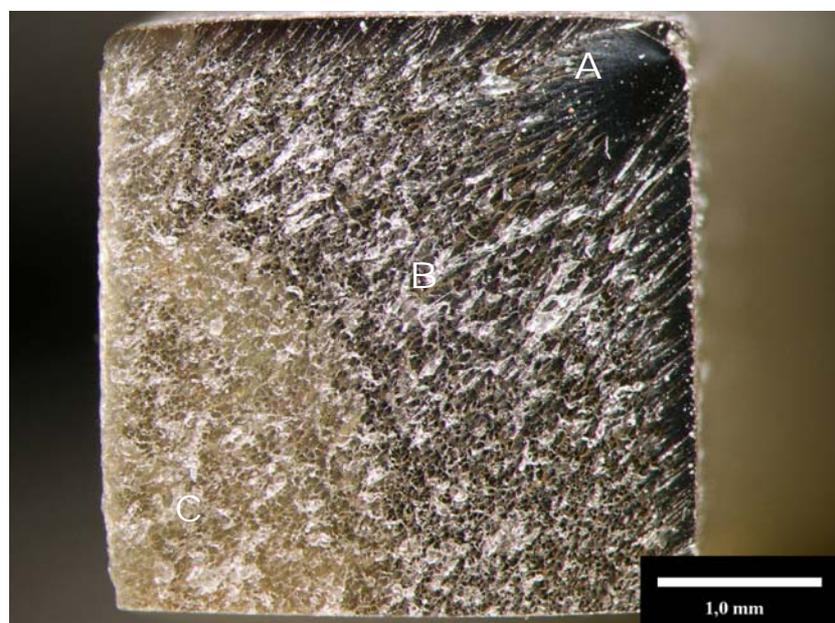


Figura 61 – Fractografia da amostra com 64 dias de envelhecimento higrotérmico.

4.2.3. Tratamento de Pós-Cura e Avaliação do Efeito nas Propriedades Mecânicas sob Tração

A partir dos resultados dos ensaios de tração antes e pós envelhecimento higrotérmico foi observado que possivelmente a cura em temperatura ambiente, sem um posterior tratamento de cura, foi insuficiente para a reticulação “completa” do material. Dessa forma, foi feito um tratamento de pós-cura, segundo a indicação do fabricante, de 24 horas à temperatura ambiente seguido de 2 horas à 120°C.

A Figura 62 mostra os gráficos do comportamento da resina sem e com tratamento de pós-cura submetida ao ensaio de tração.

Na Tabela A3 do Apêndice A estão listados os valores de tensão e deformação máximos, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura determinados a partir dos gráficos obtidos no ensaio de tração após tratamento de pós-cura e, na Tabela 9 tem-se os valores médios destas propriedades juntamente com os valores médios das propriedades mecânicas das amostras sem tratamento de pós-cura.

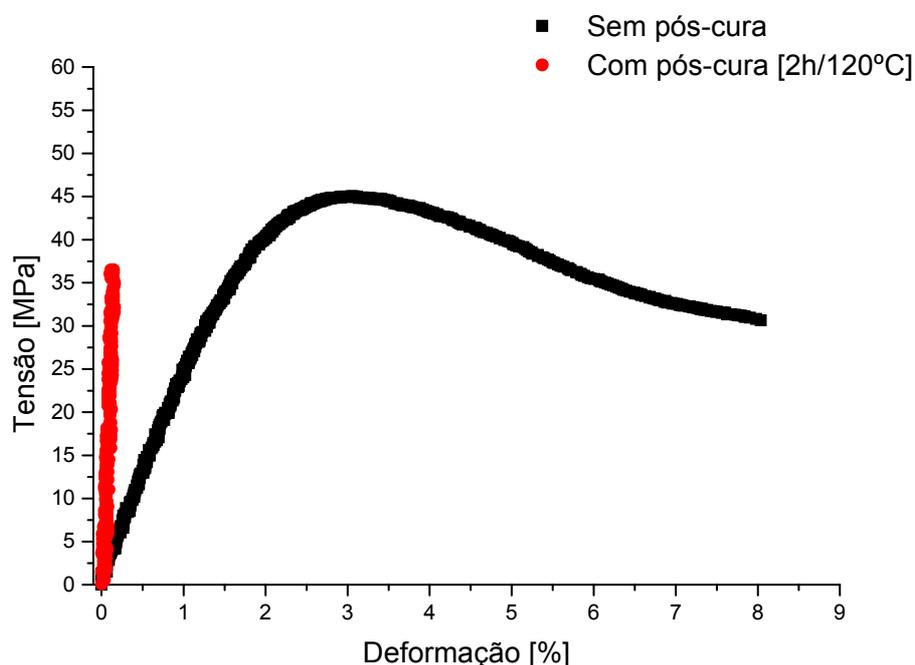


Figura 62 - Curvas tensão *versus* deformação da resina sem e com tratamento de pós-cura.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas determinadas a partir dos gráficos tensão *versus* deformação dos ensaios de tração em amostra sem e com pós-cura.

Amostras	$\bar{\sigma}_{m\acute{a}x}[MPa]$	$\bar{\varepsilon}[\%]$	$\bar{E}[GPa]$	$\overline{Tenacidade}[J]$
Sem Pós-Cura	47,67	7,31	2,42	2,67
DESVPADP	3,81	1,34	0,20	0,60
Com Pós-Cura	34,97	0,14	28,94	0,016
DESVPADP	5,55	0,05	3,66	0,005

O gráfico mostra a diferença relevante de comportamento entre as amostras com e sem pós-cura. A partir dos resultados pode-se observar que a resina mudou severamente o comportamento, passando de relativamente dúctil para completamente frágil, provavelmente como efeito da reticulação de grupos éster residuais.

4.2.3.1. Análise Fractográfica

A análise da superfície de fratura da amostra com tratamento de pós-cura, apresentada na Figura 63, foi feita de acordo com o procedimento descrito no item Materiais e Métodos.

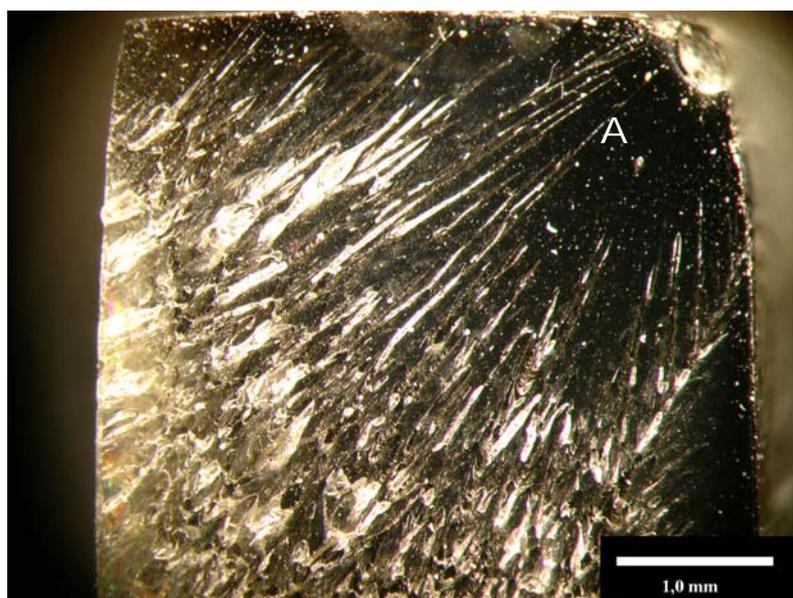


Figura 63 – Fractografia da amostra com tratamento de pós-cura.

A região de iniciação de trinca (região A) apresentou aspecto espelhado e, como esperado, se desenvolveu em torno do ponto de iniciação de fratura. Assim como na amostra com 16 dias envelhecimento higrotérmico, não foi possível distinguir a região B da região C, devido ao grande estilhaçamento após a região A, caracterizando a fratura como do tipo frágil com propagação de modo estável (tipo C).

4.2.3.2. Análise Calorimétrica

Com base nos resultados das propriedades mecânicas sob tração das amostras envelhecidas higrotermicamente sentiu-se a necessidade de verificar se o ensaio de imersão promoveu uma pós-cura na resina após 16 dias de imersão em água à 60°C seguido de uma possível plastificação da resina após 36 e 64 dias de imersão. Desta forma, foram feitas análises calorimétricas nas amostra sem e com envelhecimento (após 16, 36 e 64 dias). A análise foi feita também na amostra com tratamento de pós-cura para verificar se houve cura completa da resina após o tratamento.

Em todas as amostras foram feitas duas corridas de aquecimento. A primeira corrida tem por objetivo eliminar o histórico térmico da amostra, e possibilita visualizar qualquer tipo de processo térmico durante o aquecimento no DSC. Na segunda corrida torna-se possível verificar a T_g da resina pela inflexão do gráfico.

Durante a análise DSC, na primeira corrida de aquecimento, o aumento de temperatura promove o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas e possibilita a reação de sítios de reticulação residuais. Na segunda corrida de aquecimento o aumento da temperatura também promove a mobilidade da cadeia, mas provavelmente toda reação térmica já tenha sido completada na primeira corrida e, desta forma é possível avaliar a T_g do sistema de resina pela inflexão da curva.

A Figura 64 mostra o termograma DSC para a resina sem envelhecimento. Como descrito no item Materiais e Métodos, o tratamento de cura dessa amostra foi de 15 dias à temperatura ambiente.

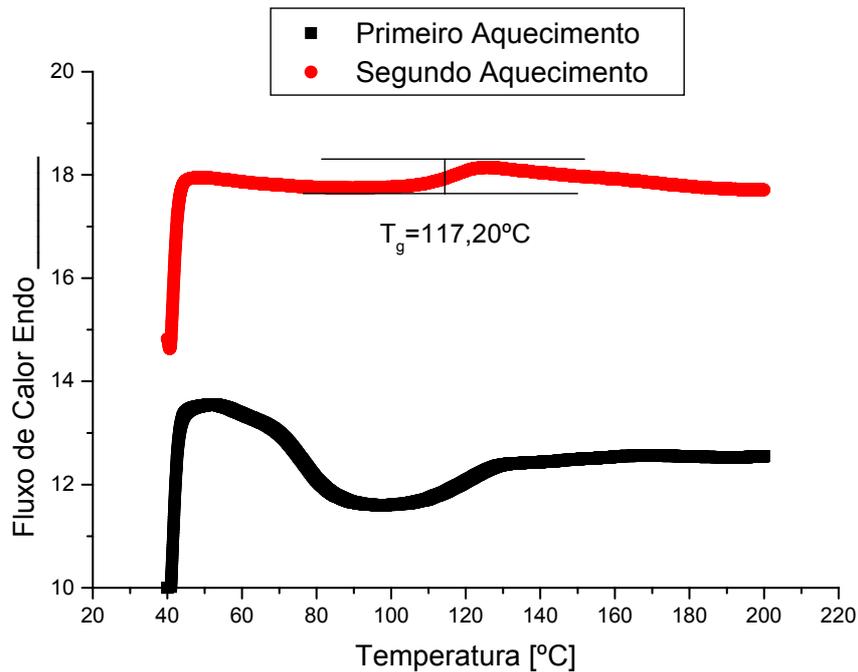


Figura 64 – Termograma DSC da amostra curada à temperatura ambiente por 15 dias.

Na primeira corrida de aquecimento a curva apresenta um perfil característico de reação exotérmica, indicando uma possível reação de reticulação, devido à cura incompleta do sistema. A partir da segunda corrida verificou-se a T_g da resina, indicada no gráfico. O resultado dessa análise mostrou que o sistema 1 de resina sem um tratamento de pós-cura adequado promove um sistema instável quimicamente, em virtude da presença de sítios de reticulação residuais. Desta forma, a exposição às condições favoráveis de temperatura e/ou umidade pode levar a alteração nas propriedades do material mesmo durante uso.

Na Figura 65 tem-se o termograma DSC para a resina com tratamento de pós-cura.

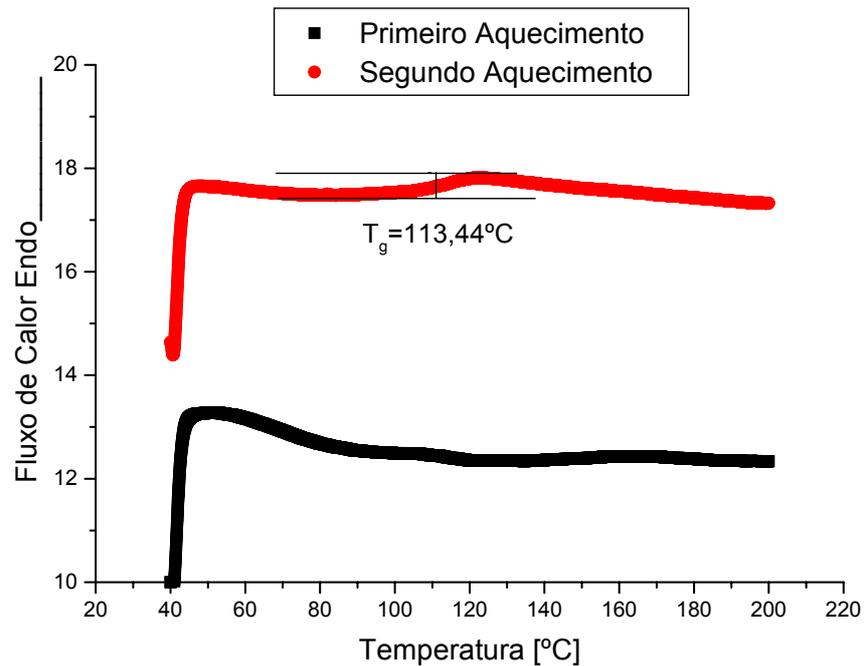


Figura 65 – Termograma DSC da amostra com tratamento de pós-cura.

Assim como na resina sem pós-cura (Figura 65), o termograma apresentou um indicativo de reação exotérmica, porém em menor intensidade. Provavelmente o tratamento de pós-cura não foi ainda suficiente para reticulação completa da resina.

A Figura 66 mostra o termograma DSC da resina após 16 dias de envelhecimento higrotérmico. Pode-se observar que não há nenhum indicativo de reação exotérmica, confirmando a idéia de que possivelmente houve uma pós-cura na resina após a imersão por 16 dias em água à 60°C, promovendo a reação de todos os sítios de reticulação residuais e, conseqüentemente, aumentando a resistência e diminuindo a capacidade de deformação e a tenacidade à fratura da resina, como observado no ensaio de tração.

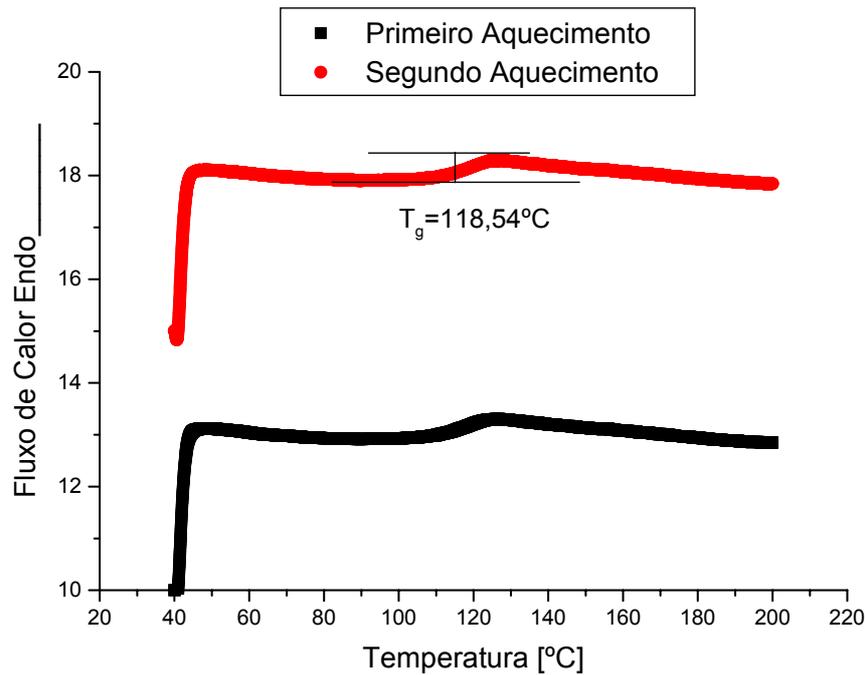


Figura 66 – Termograma DSC da amostra com 16 dias de envelhecimento higrotérmico.

A T_g do sistema sem tratamento de pós-cura, ou seja, com pós-cura em DSC (117,20°) foi semelhante à da resina com 16 dias de envelhecimento higrotérmico (118,54°C), onde foi observada cura total do sistema. Já a resina com tratamento de pós-cura apresentou valor de T_g um pouco inferior (113,44°C). Esse resultado também foi observado no trabalho desenvolvido por APICELLA *et al.* (1983) com uma resina vinil éster. As amostras foram analisadas antes e após pós-cura à 100°C (por 3 horas). Na amostra sem pós-cura uma significativa porção de reação de reticulação foi obtida durante o aquecimento da resina no DSC (primeira corrida). Segundo os autores, embora a reatividade residual tenha sido fortemente reduzida após a pós-cura, uma comparação da T_g da resina completamente curada em DSC com a T_g da resina curada experimentalmente indica que a cura completa não foi obtida neste último caso.

As Figuras 67 e 68 mostram os termogramas DSC das amostras de resina após 36 e 64 dias de envelhecimento, respectivamente.

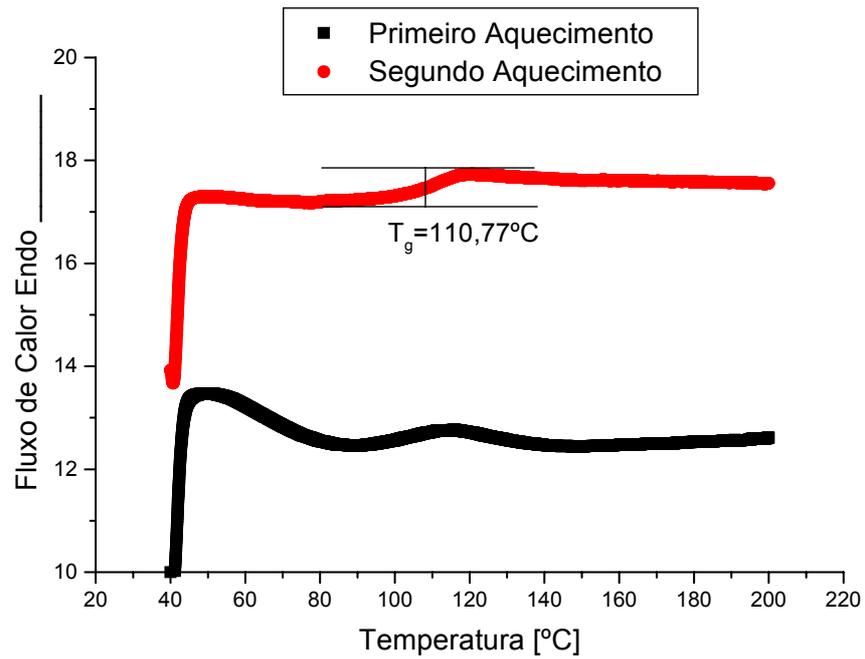


Figura 67 – Termograma DSC da amostra com 36 dias de envelhecimento higrotérmico.

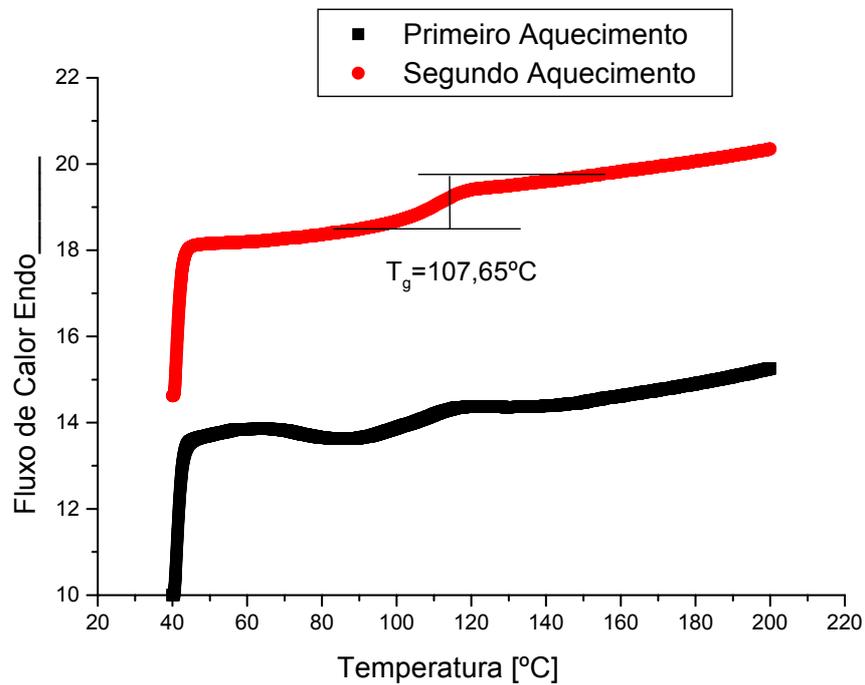


Figura 68 – Termograma DSC da amostra com 64 dias de envelhecimento higrotérmico.

Ambos os termogramas apresentam indicativo de reação exotérmica, possivelmente devido à plastificação da resina decorrente do afastamento das cadeias poliméricas e rompimento de ligações cruzadas. Outro indicativo de plastificação da resina é a queda gradativa nos valores de T_g , no qual passou de 118,54°C (na amostra com cura completa) para 110,77°C e 107,65°C após 36 e 64 dias de imersão, respectivamente. Segundo HAQUE e HOSSAIN (2003) a interação física da umidade com resina vinil éster promove uma posterior redução da T_g através da plastificação e do processo de inchamento da resina.

O estudo das propriedades mecânicas do sistema de resina vinil éster 411-350 selecionado paralelamente às análises calorimétricas das amostras com e sem envelhecimento higrotérmico e após tratamento de pós-cura mostrou que esse sistema não atende as características adequadas ao objetivo do trabalho. Desta forma, verificou-se a necessidade de estudar outro sistema de resina vinil éster.

4.3. Substituição da Resina Vinil Éster Derakane 411-350 pela Derakane 8084

De acordo com a literatura (PHAM e BURCHILL, 1994 e KHAN *et al.*, 2002) e as descrições do fabricante a resina epóxi vinil éster 8084 é uma versão tenacificada da resina 411-350 em que aproximadamente 7% de CTBN (*Carboxil-terminated Butadiene-acrylonitrile*) de baixo peso molecular, os quais estão quimicamente ligados através de grupos éster terminais, produzindo assim uma resina que apresenta maior tenacidade à fratura. Desta forma, optou-se por produzir amostras com as mesmas porcentagens de agentes de cura e acelerador da formulação selecionada no início do trabalho mudando apenas a resina do sistema. O tratamento de pós-cura foi feito segundo a indicação do fabricante, 2 horas a 99°C após 24 horas de cura à temperatura ambiente.

O pico exotérmico desse sistema de resina foi de 76,3°C após 3 horas e 15 minutos do início da reação de cura. Como descrito anteriormente, o tempo necessário para que o pico exotérmico seja obtido pode ser considerado como o tempo de gel estimado.

4.3.1. Análise Microestrutural

A análise microestrutural foi feita de acordo com o procedimento descrito anteriormente no item Materiais e Métodos.

Assim como na resina vinil éster Derakane 411-350, a caracterização microestrutural da resina 8084 (Figura 69) mostrou que a quantidade de defeitos, na forma de porosidade, é bastante pequena. Ambas as resinas formam um sistema de baixa viscosidade e de fácil processamento.

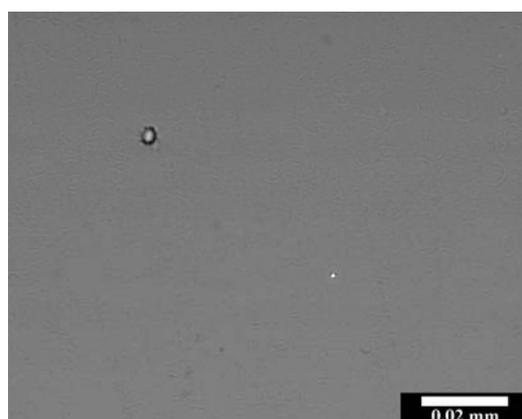


Figura 69 – Porosidade no sistema de resina 8084.

4.3.2. Ensaio de Tração

Para efeito de comparação entre os dois sistemas de resina a Figura 70 apresenta o gráfico do comportamento da resina vinil éster 8084 e da resina 411-350 submetidas aos ensaios de tração. Na Tabela A4 do Apêndice A estão listados os valores de tensão e deformação na fratura, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura determinados a partir do ensaio de tração da resina 8084 e a Tabela 10 mostra os valores médios destas propriedades mecânicas, bem como dos valores médios das propriedades mecânicas do sistema de resina 411-350.

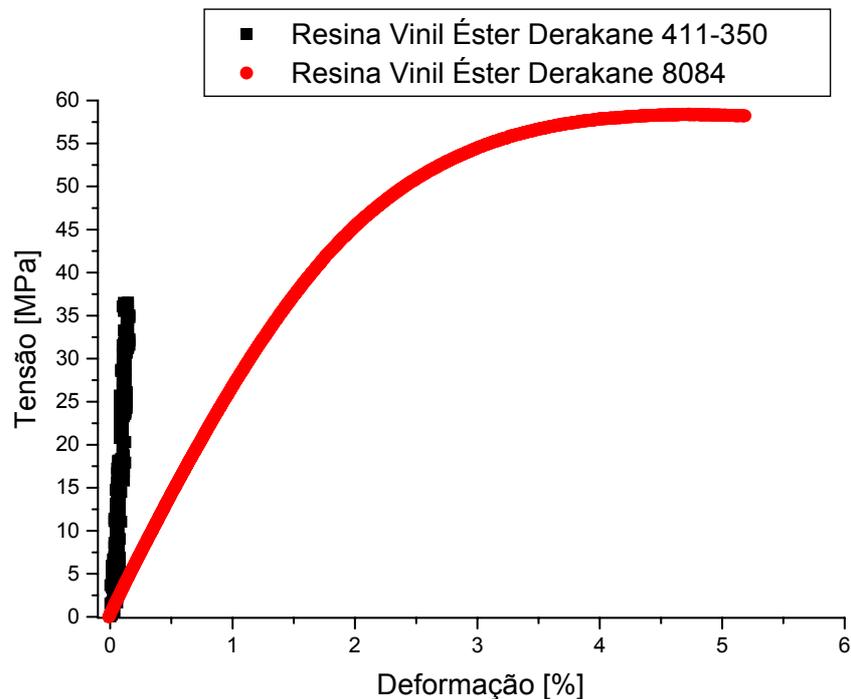


Figura 70 – Curvas tensão *versus* deformação das resinas vinil éster 8084 e 411-350.

Tabela 10 – Propriedades mecânicas determinadas a partir dos gráficos tensão *versus* deformação dos ensaios de tração.

Amostras	$\bar{\sigma}_{máx}[MPa]$	$\bar{\varepsilon}[\%]$	$\bar{E}[GPa]$	$\overline{Tenacidade}[J]$
Resina 8084	56,79	5,08	2,50	2,51
DESVPADP	1,72	0,79	0,13	0,27
Resina 411-350	34,97	0,14	28,94	0,016
Com Pós-cura				
DESVPADP	5,55	0,05	3,66	0,005

Os resultados apresentados na Figura 70 e na Tabela 10 confirmam o efeito da tenacificação da resina vinil éster Derakane 411-350 a partir de introdução de 7 % de CTBN em sua formulação, quando passa a ser denominada Derakane 8084. A resina 411-350 apresentou propriedades mecânicas semelhantes ao do sistema de resina 8084 apenas nas amostras sem tratamento de pós-cura.

4.3.3. Envelhecimento Higrotérmico

Os ensaios de envelhecimento foram realizados pela imersão das amostras em água destilada à temperatura ambiente e à 60°C por um período máximo de 36 dias, com o objetivo de separar a influência da água e da temperatura nas propriedades mecânicas da resina.

4.3.3.1. Absorção de Água

O percentual em peso de água absorvida foi calculado do mesmo modo como foi feito para a resina 411-350, através da equação (3.1). As Tabelas 11 e 12 apresentam os resultados da variação do peso das amostras em função do tempo de imersão em água, após a realização dos ensaios de envelhecimento à temperatura ambiente e à 60°C, respectivamente. A partir desses resultados foram traçados os gráficos do percentual da variação de peso das amostras *versus* raiz quadrada do tempo de exposição (Figura 71) para avaliar o comportamento da absorção de água na resina em ambas as temperaturas de imersão.

Tendo em vista que a difusão é um processo ativado termicamente, as curvas de variação de peso das amostras em função do tempo de imersão em água apresentaram características diferentes. No ensaio de imersão à temperatura ambiente o gráfico permanece linear crescente durante todo o período de envelhecimento (36 dias), com baixos níveis de absorção. Entretanto, no ensaio à 60°C a curva apresentou característica da difusão Fickiana, com início linear crescente até um ponto no qual tendeu à estabilização, apresentando perfil de uma curva sigmoidal, como mostra a Figura 71. A estabilização não pôde ser confirmada em função do curto período de imersão.

Tabela 11 – Valores da variação de peso das amostras em função do tempo de imersão em água no ensaio à temperatura ambiente.

Tempo de Imersão [dias]	Tempo de Imersão [√dias]	Variação Média do Peso das Amostras [%em peso]]	Variação do Peso das Amostras [DESPADP]
0	0,0	0,000	0,000
1	1,0	0,072	0,007
2	1,4	0,110	0,010
4	2,0	0,173	0,008
8	2,8	0,272	0,008
10	3,1	0,303	0,008
14	3,7	0,351	0,009
17	4,1	0,384	0,009
21	4,6	0,442	0,014
23	4,8	0,461	0,012
25	5,0	0,480	0,012
28	5,3	0,493	0,010
30	5,5	0,523	0,018
32	5,7	0,530	0,012
35	5,9	0,551	0,018
36	6,0	0,565	0,018

Tabela 12 – Valores da variação de peso das amostras em função do tempo de imersão em água no ensaio à 60°C.

Tempo de Imersão [dias]	Tempo de Imersão [√dias]	Variação Média do Peso das Amostras [%em peso]	Variação do Peso das Amostras [DESPADP]
0	0,0	0,000	0,000
1	1,0	0,375	0,007
2	1,4	0,473	0,006
6	2,4	0,771	0,055
8	2,8	0,852	0,034
12	3,4	0,941	0,034
15	3,8	0,980	0,012
19	4,3	1,020	0,006
21	4,6	1,033	0,005
23	4,8	1,054	0,009
26	5,1	1,065	0,009
28	5,3	1,082	0,005
30	5,5	1,091	0,008
33	5,7	1,102	0,017
35	5,9	1,110	0,008
36	6,0	1,110	0,008

No ensaio à temperatura ambiente a absorção de água ocorreu de forma mais lenta, visto que a baixa temperatura de imersão dificulta o processo de absorção. O valor de absorção máximo após 36 dias de imersão à 60°C foi praticamente o dobro do valor máximo da absorção à temperatura ambiente.

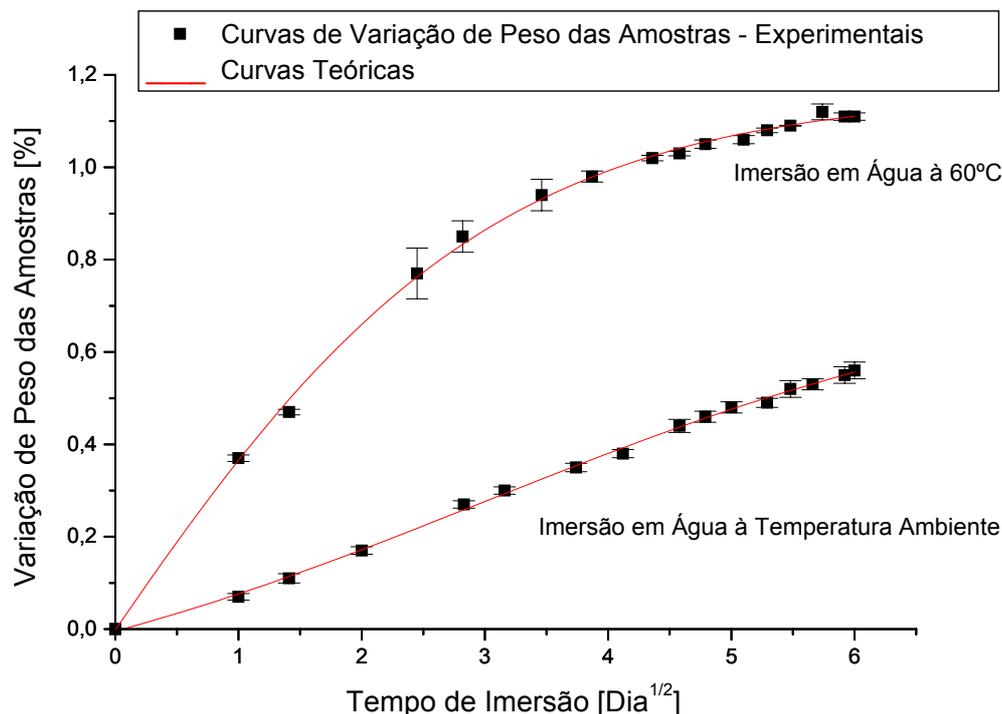


Figura 71 – Curvas de variação de peso das amostras em função da raiz quadrada do tempo de imersão em água da resina vinil éster 8084 em diferentes temperaturas.

Diferente do que ocorreu com as amostras de resina 411-350 (sem tratamento de pós-cura); as amostras da resina 8084 (que tiveram tratamento de pós-cura) não apresentaram indícios de degradação após envelhecimento higrotérmico. Não houve perda de peso durante os 36 dias de imersão em água. Entretanto, o percentual de peso ganho (1,110 %) foi maior do que nas amostras de resina 411-350 (0,820 %) num mesmo período de imersão em água à 60°C, provavelmente devido à cadeia polimérica da resina 8084 ser mais estendida em função da presença de CTBN.

As fotos das superfícies das amostras sem e com envelhecimento à temperatura ambiente e à 60°C, apresentadas na Figura 72, mostram que não houve nenhuma mudança na característica da superfície das amostras sem e com envelhecimento à temperatura ambiente. Em relação às amostras com envelhecimento à 60°C, apenas houve uma mudança na coloração da resina, que se tornou mais escura após o ensaio de imersão.

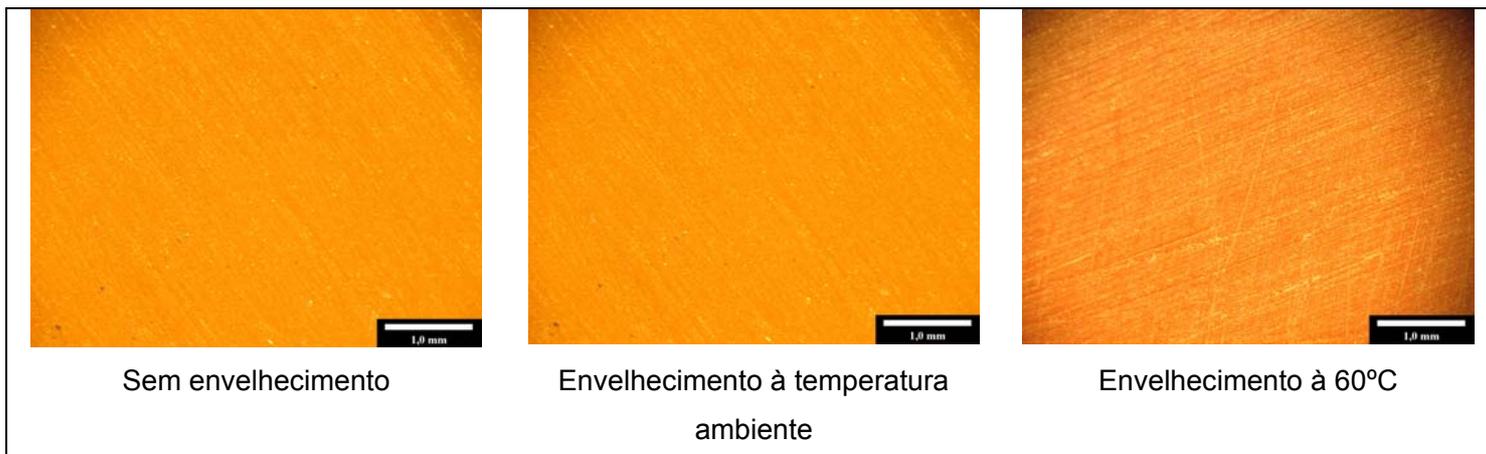


Figura 72 – Micrografias das superfícies dos corpos de prova antes e após envelhecimento.

4.3.3.1.1. Coeficiente de Difusão

Em virtude do índice de saturação não ter sido alcançado em ambos os ensaios de imersão, o coeficiente de difusão foi obtido de acordo com expressão (2.2), que utiliza o valor da absorção do fluido no início da absorção. MARSHALL *et al.* (1982) utilizaram esse modelo para calcular o coeficiente de difusão de tolueno em polietileno mesmo tendo obtido uma curva de absorção com características diferentes do modelo da lei de Fick.

A Tabela 13 apresenta os valores de coeficiente de difusão determinados para as duas temperaturas de envelhecimento.

Tabela 13 – Coeficientes de difusão em ambas as temperaturas de imersão.

Envelhecimento	Coeficiente de Difusão [cm ² /s]
Temperatura Ambiente	1,88x10 ⁻¹²
60°C	6,68x10 ⁻¹²

4.3.3.2. Ensaio Mecânico de Tração

Ensaio mecânicos de tração foram realizados no sistema de resina 8084 após o envelhecimento à temperatura ambiente e à 60°C com o objetivo de separar o efeito da imersão em água do efeito da temperatura de imersão sobre as propriedades mecânicas

da resina. A Figura 73 apresenta o comportamento da resina submetida ao ensaio de tração antes e depois do envelhecimento em ambas as temperaturas.

Nas Tabelas A5 e A6 do Apêndice A estão listados os valores de tensão e deformação na fratura, módulo de elasticidade e de tenacidade à fratura determinados a partir dos gráficos obtidos nos ensaios de tração após envelhecimento à temperatura ambiente e após envelhecimento à 60°C, respectivamente. Na Tabela 14 estão listados os valores médios destas propriedades antes e após envelhecimento em ambas as temperaturas.

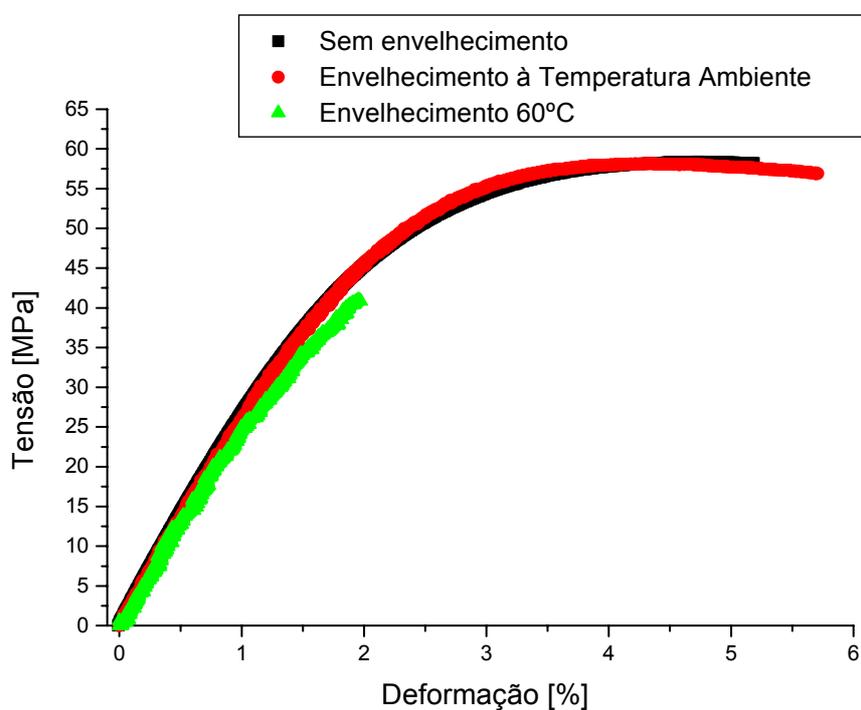


Figura 73 – Curvas tensão *versus* deformação da resina 8084 antes e após envelhecimento.

Tabela 14 – Propriedades mecânicas determinadas a partir dos gráficos tensão *versus* deformação dos ensaios mecânicos de tração antes e após envelhecimento (resina 8084).

Amostras	$\bar{\sigma}_{m\acute{a}x}[MPa]$	$\bar{\varepsilon}[\%]$	$\bar{E}[GPa]$	$\overline{Tenacidade}[J]$
Sem envelhecimento	56,79	5,08	2,50	2,51
DESVPADP	1,72	0,79	0,13	0,27
Envelhecimento Temperatura Ambiente	56,06	5,37	2,55	2,32
DESVPADP	2,15	0,75	0,25	1,05
Envelhecimento 60°C	40,58	2,00	2,15	0,47
DESVPADP	1,28	0,12	0,10	0,06

Após 36 dias de imersão em água à temperatura ambiente as amostras apresentaram comportamento bastante semelhante ao das amostras sem envelhecimento. Com base nos resultados do ensaio mecânico de tração pôde-se observar, inicialmente, que o efeito da imersão em água sem ativação térmica não influenciou as propriedades mecânicas da resina. Entretanto, assim como na resina 411-350 o envelhecimento à 60°C promoveu a diminuição da resistência mecânica, tenacidade à fratura e ductilidade da resina, porém em menor intensidade, passando de ligeiramente dúctil para frágil.

4.3.3.2.1. Análise Fractográfica

A Figura 74 mostra a superfície de fratura da amostra sem envelhecimento, e as Figuras 75 e 76 mostram as superfícies de fratura das amostras com envelhecimento à temperatura ambiente e à 60°C, respectivamente.

As superfícies de fratura das amostras sem envelhecimento e com envelhecimento à temperatura ambiente apresentaram aspecto do relevo semelhante, com marcas de forma de cônica na região B e C e pequenas marcas radiais na região de iniciação da trinca (região A). Essa é uma característica de fratura tipo frágil com crescimento instável da trinca (modo de propagação da trinca tipo B).

Na superfície de fratura da amostra com envelhecimento higrotérmico à 60°C pode-se observar a presença de estilhaçamento na região final de propagação da trinca, e a superfície apresenta um aspecto mais liso, ou seja, com menos rugosidade. Essa é uma característica de fratura tipo frágil, com crescimento da trinca de modo estável (propagação da trinca tipo C).

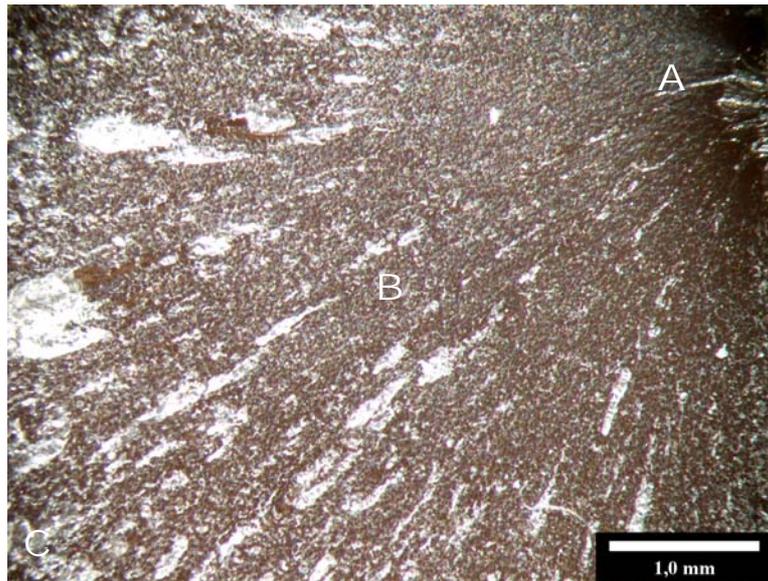


Figura 74 – Fractografia do sistema de resina 8084 sem envelhecimento.

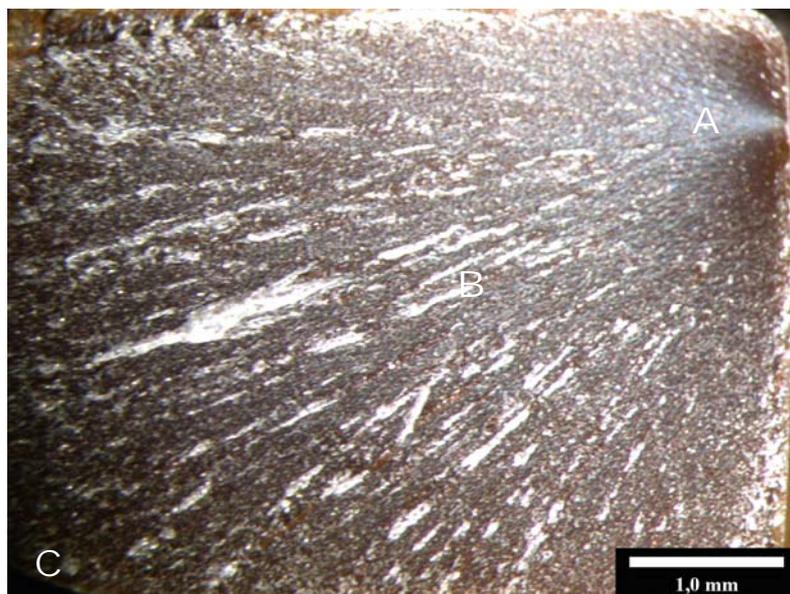


Figura 75 – Fractografia do sistema de resina 8084 com envelhecimento à temperatura ambiente.

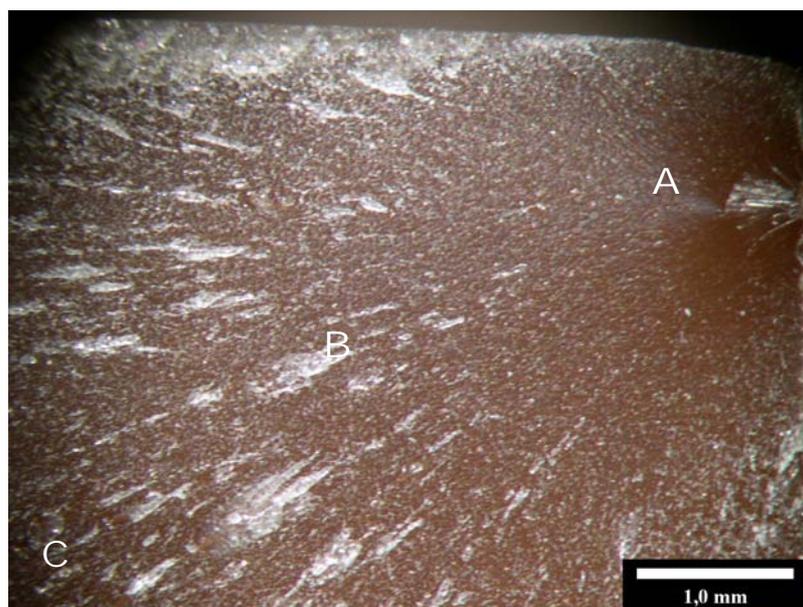


Figura 76 – Fractografia do sistema de resina 8084 com envelhecimento à 60°C.

O efeito da água isoladamente não promoveu mudança na característica de fratura da resina. Entretanto a ação da água associada à alta temperatura de imersão promoveu a mudança no modo de propagação final de trinca, de modo instável para estável, e a característica de fratura, de ligeiramente dúctil para frágil.

4.3.3.3. Análise Calorimétrica

As Figuras 77, 78 e 79 apresentam os termogramas de DSC das amostras sem e com envelhecimento à temperatura ambiente e à 60°C, respectivamente.

As amostras sem envelhecimento e com envelhecimento à temperatura ambiente apresentaram termogramas de DSC extremamente semelhantes, ambos com um pequeno indicativo de reação exotérmica e valores de T_g próximos. O perfil característico de reação exotérmica mostra que, provavelmente, o tratamento de pós-cura não foi suficiente para a reticulação completa da resina e que a água em temperatura ambiente não promoveu uma posterior pós-cura da resina.

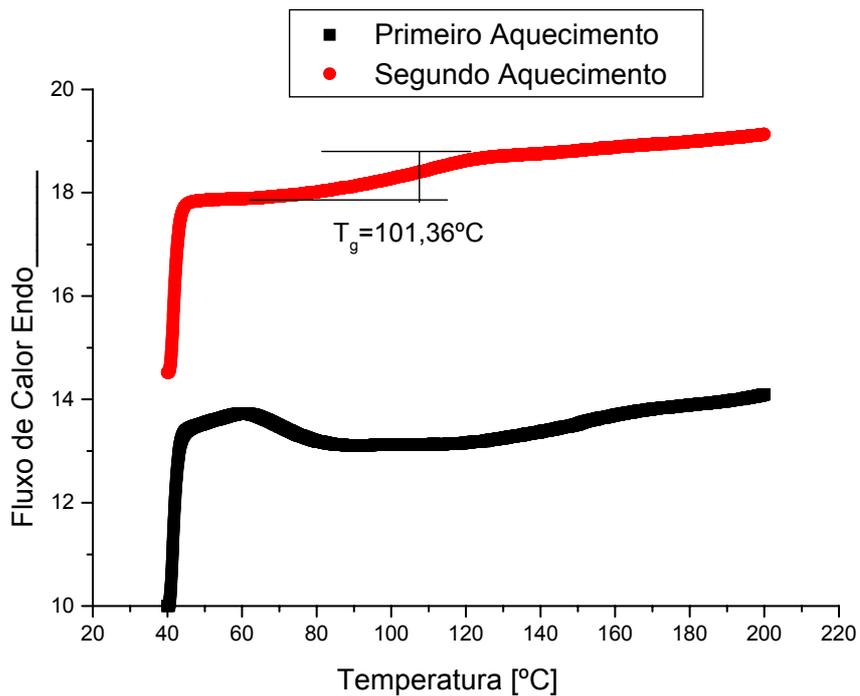


Figura 77 – Termograma DSC da amostra sem envelhecimento.

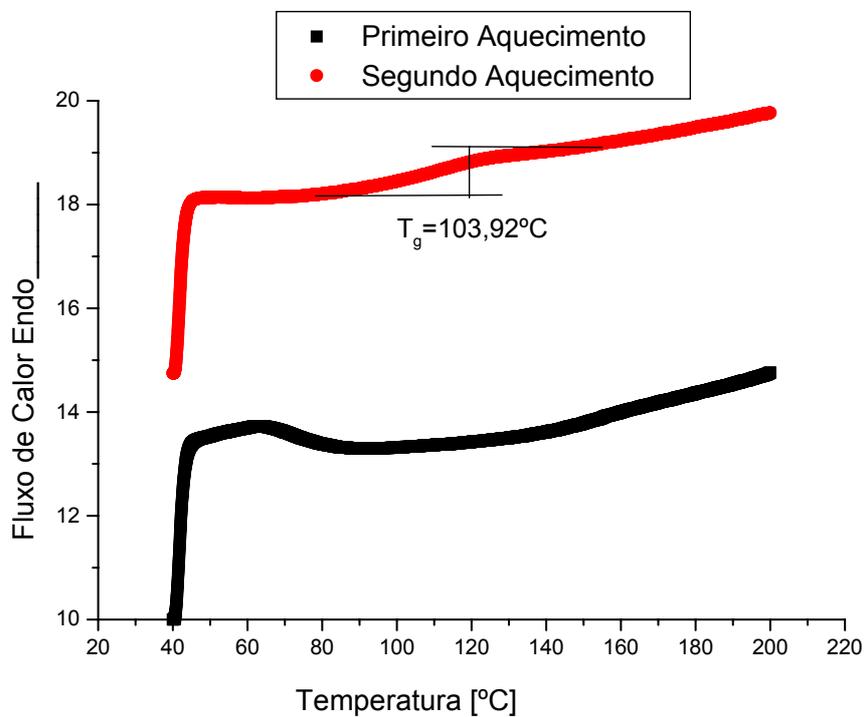


Figura 78 – Termograma DSC da amostra com envelhecimento à temperatura ambiente.

O termograma DSC da amostra com envelhecimento higrotérmico à 60°C não apresentou perfil característico de reação exotérmica. A amostra apresentou um aumento da T_g em relação às amostras sem envelhecimento e com envelhecimento à temperatura ambiente, indicando que possivelmente ocorreu a reação de sítios de reticulação residuais do sistema polimérico, em virtude da alta temperatura de imersão em água. A T_g da resina passou de 101,36°C e 103,92°C sem e com envelhecimento à temperatura ambiente, respectivamente, para 109,87°C com envelhecimento à 60°C.

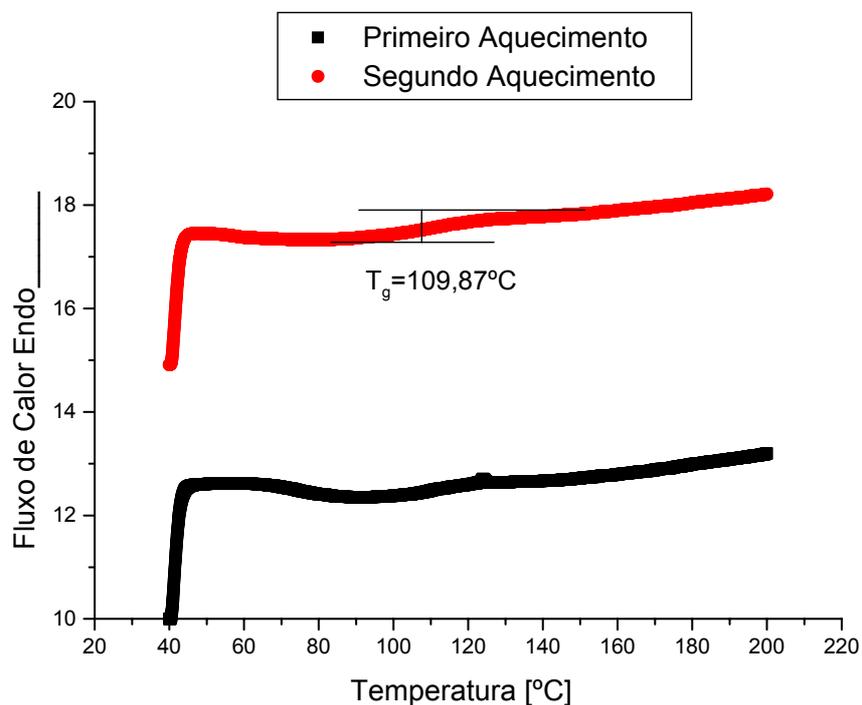


Figura 79 – Termograma DSC da amostra com envelhecimento à 60°C.

5. Conclusões

Com base nos resultados experimentais obtidos são apresentadas as seguintes conclusões:

- A variação das quantidades de iniciador e acelerador, utilizadas na formulação do sistema de resina vinil éster, exerce influência no pico exotérmico, tempo de gel estimado e nas propriedades mecânicas da resina;
- A caracterização microestrutural mostra que tanto o sistema de resina vinil éster 411-350 quanto o sistema de resina 8084 permitem produzir amostras com baixo teor de porosidade, em virtude destes sistemas apresentarem baixa viscosidade, o que facilita a eliminação de bolhas formadas durante o processamento;
- Os ensaios mecânicos de tração e as análises fractográficas antes e após tratamento de pós-cura da resina vinil éster Derakane 411-350 mostraram que a pós-cura trás como consequência a redução das propriedades mecânicas de tração e mudanças nas características de fratura da resina, que passou de ligeiramente dúctil para frágil;
- A resina vinil éster 8084, com tratamento de pós-cura, apresenta propriedades mecânicas sob tração adequadas ao objetivo do trabalho, confirmando o efeito da sua tenacificação pela introdução de 7 % de CTBN na formulação da resina vinil éster 411-350;
- O sistema de resina não apresentou um valor de tempo de gel estimado na faixa adequada ao objetivo do trabalho. Entretanto, não foi possível o estudo de uma nova formulação em virtude de não haver tempo hábil para tal;
- O ensaio de imersão em água da resina vinil éster 411-350, à 60°C, promoveu a formação de uma camada “leitosa” nas superfícies das amostras e degradação do sistema polimérico;
- O envelhecimento higrotérmico da resina vinil éster 411-350, após 16 dias de imersão em água à 60°C, promoveu a redução das propriedades mecânicas e aumento na T_g da resina, devido a uma provável pós-cura do sistema polimérico (indicada nos termogramas DSC), em função da alta temperatura de imersão;
- A análise calorimétrica mostra um indicativo de plastificação da resina vinil éster 411-350 após 36 e 64 dias de envelhecimento higrotérmico;

- A curva de variação de peso das amostras em função do tempo de imersão em água à 60°C, obtida para a resina vinil éster 411-350, apresentou perfil aproximado ao previsto pela Lei de Fick;
- O envelhecimento da resina vinil éster 8084, pela imersão em água à temperatura ambiente, não exerce influência nas propriedades mecânicas da resina, bem como nas superfícies das amostras. A análise calorimétrica mostrou que o comportamento térmico da resina, após 36 dias de imersão em água à temperatura ambiente, foi similar ao da resina sem envelhecimento;
- O envelhecimento da resina vinil éster 8084 por imersão em água à 60°C promoveu a redução nas propriedades mecânicas de tenacidade à fratura e ductilidade da resina;
- As fotos das superfícies das amostras de resina 8084 antes e após envelhecimento em ambas as temperaturas mostram que, diferentemente da resina vinil éster 411-350, não houve degradação do sistema polimérico;
- As curvas de variação de peso das amostras em função do tempo de imersão em água das amostras de resina vinil éster 8084 apresentaram diferentes perfis. No ensaio à temperatura ambiente a absorção de água ocorreu de forma mais lenta, do que no ensaio à 60°C, visto que a baixa temperatura de imersão dificulta o processo de absorção;
- Os termogramas DSC dos sistemas de resina vinil éster, 411-350 e 8084, mostram que em ambos os sistemas o tratamento de pós-cura não foi suficiente para reticulação completa da resina;
- As análises de propriedades mecânicas e calorimétricas mostraram que o sistema de resina vinil éster 8084 apresenta maior potencial para ser utilizado como matriz polimérica de compósito direcionado ao reforço de dutos de aço.

Sugestão para Trabalhos Futuros

- Otimização do sistema de resina vinil éster 8084 seguindo os procedimentos do presente trabalho.

6. Referências Bibliográfica

ABAD, M. J., BARRAL, L., CANO, J. L., NOGUEIRA, P., RAMÍREZ, C., TORRES, A., 2001, "Thermal decomposition behavior and the mechanical properties of na epoxi/cycloaliphatic amine resin with ABS", *European Polymer Journal*, v. 37, pp. 1613-1623.

ABADIE M. J. M., MEKHISSI K., BURCHILL P. J., 2001, "Effects of processing conditions on the cure of a vinyl ester resin", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 84, pp. 1146-1154.

ABEYSINGHE H. P., EDWARDS W., PRITCHARD G., SWAMPILLAI G. J., 1982, "Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions", *Polymer*, v. 23, pp. 1785-1790.

ADAN, O. C.G., VAN DER WEL, G. K., 1999, "Moisture in organic coatings – a review", *Progress in Organic Coatings*, v. 37, pp. 1-14.

AFONSO R. C. O. M., 2004, "Estudo da adesividade de material compósito em substrato de aço para dutos", *Tese de Mestrado*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

AGRAWAL J. P., 1987, "Prediction of gel time and exotherm peak temperature of unsaturated polyester and chloropolyester blends", *Eur. Polym. J.*, v. 24, pp. 93-97.

APICELLA A., MIGLIARESI C., NICODEMO L., NICOLAIS L., IACCARINO L., ROCCOTELLI S., 1982, "Water sorption and mechanical properties of a glass-reinforced polyester resin", *Composites*, v. 82, pp. 406-410.

APICELLA A., MIGLIARESI C., NICOLAIS L., IACCARINO L., ROCCOTELLI S., 1983, "The water ageing of unsaturated polyester-based composites: influence of resin chemical structure", *Composites*, v. 14, pp. 387-392.

ASSCHE, G. V., HEMELRIJCK, V., RAHIER, H., MELE, V., 1997, "Modulated temperature differential scanning calorimetry: Cure, vitrification, and devitrification of thermosetting systems", *Thermochimica acta*, 304/305, pp. 317-334.

AVENA, A., BUNSELL, A. R., 1988, "Effect of hydrostatic pressure on the water absorption of glass fibre-reinforced epoxy resin", *Composites*, v. 19, pp. 355-357.

BELLENGER V., GAUTIER L., MORTAINGNE B., 1999, "Interface damage study of hydrothermally aged glass-fibre-reinforcement polyester composites", *Surface Science*, v. 59, pp. 433-435.

BENITO, J. G., 2003, "The nature of structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging", *Colloid and Interface Science*, v. 267, pp. 326-332.

BLEAY, S. M., LOADER, C. B., HAWYES, V. J., HUMBERSTONE, L., CURTIS, P. T., 2001, "A smart repair system for polymer matrix composites", *Composites: Part A*, v.32, pp. 1767-1776.

CALLISTER, Jr., 2002, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, ed. 5, Rio de Janeiro, LTC.

CHIKHI, N., FELLAHI, S., BAKAR, M., 2002, "Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber", *European Polymer Journal*, v.38, pp. 251-264.

COOK, W. D., MEHRABI, M., EDWARD, G., 1999, "Ageing and Yielding in Model Epoxy Thermoset", *Polymer*, v. 40, pp. 1209-1218.

d'ALMEIDA J. R. M., DARWISH, F. A. I., GRAÇA M. L., 1988, "Morfologia da Fratura em Resinas", Anais do 1º Micromat, São Paulo, pp. 141-144 apud SOUSA, A. N., 2004, "Desenvolvimento de Sistema para Reparo de Dutos Submarinos Utilizando Materiais compósitos", *Tese de Doutorado*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DEAN, K., COOK, W. D., BURCHILL, P., ZIPPER, M., 2001, "Curing behaviour of IPNs formed from model VERs and epoxy systems Part II. Imidazole-cured epoxy", *Polymer*, v. 42, pp. 3589- 3601.

DÉ NÈVE, B., SHANAHAN, M. E. R., 1993, "Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra", *Polymer*, v. 34, pp. 5099-5105.

ELLIS B., FOUND M. S., 1983, "The effects of water absorption on a polyester/chopped strand mat laminate", *Composites*, v. 14, pp. 237-243.

FRAGA, A. N., ALVAREZ, V. A., VÁZQUEZ, A., 2003, "Relationship between dynamic mechanical properties and water absorption of unsaturated polyester and vinyl ester glass fiber composites", *Journal of Composite Materials*, v. 37, pp. 1553-1573.

FUJIYAMA, R. T., 2004, *Materiais Compósitos para Reparo de Dutos Terrestres*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FURTADO, F., FERNANDES, T., 2002, "A grande teia subterrânea", *Revista de Divulgação Científica da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência – Ciência Hoje*, v. 31, pp.75-77.

GIBSON R. F., 1994, *Principles of Composite Material Mechanics*. 1 ed. New York, Mc Graw Hill.

GRISON, E. C., 1987, Curso de Poliéster Insaturado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS.

HAN, S. O., DRZAL, L. T., 2003, "Water Absorption Effects on Hydrophilic Polymer Matrix of Carboxyl Functionalized Glucose Resin and Epoxy Resin", *European Polymer Journal*, v.39, pp. 1791-1799.

HAQUE, A., HOSSAIN, M. K., 2003, "Effects of Moisture and Temperature on High Strain Rate Behavior of S2-Glass-Vinyl Ester woven Composites", *Journal of Composite Material*, v. 37, n. 7, pp. 627-647.

HARIHARAN D., PEPPAS N. A., 1993, "Swelling of Ionic and Neutral Polymer Networks in Ionic Solutions", *Journal of Membrane Science*, 78, Issues 1-2.

HARPER, J. F., NAEEM, M., 1989, "The Moisture Absorption of Glass Fibre Reinforced Vinylester and Polyester Composites", *Materials & Design*, v. 10, n. 6, pp. 297-300.

KHAN M. Z. S., SIMPSON G., TOWNSEND C. R., 2002, "A comparasion of the mechanical properties in compression of two resin systems", *Materials Letters*, v. 52, pp. 173-179.

KINLOCH A. J., YOUNG R. J., 1985, "Fracture Behavior of Polymers", *Ed. Elsevier Applied Science Publishers*, New York apud SOUSA, A. N., 2004, "Desenvolvimento de Sistema para Reparo de Dutos Submarinos Utilizando Materiais compósitos", *Tese de Doutorado*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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

LAPIQUE, F., REDFORD, K., 2002, "Curing effects on viscosity and mechanical properties of a commercial epoxy resin adhesive", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v. 22, pp. 337-346.

LI, L., SUN, X., LEE, J., 1999, "Low temperature cure of vinyl ester resins", *Polymer Engineering and Science*, v. 39, pp.646-656.

LIAO, K., TAN, E. Y. M., 2001, "Insitu tensile strength degradation of glass fiber in polymer composite", *Scripta Materialia*, v. 44, pp. 785-789.

LEE S. B., ROCKETT T. J., 1992, "Interactions of water with unsaturated polyester, vinyl ester and acrylic resins", *Polymer*, v. 33, pp. 3691-3697.

LIONETTO, F., RIZZO, R., LUPRANO, V. A. M., MAFFEZZOLI, A., 2004, "Phase transformation during the cure of unsaturated polyester resins" *Materials Science & Engineering A*, v.370, pp. 284-287.

LONG, F. A., RICHMAN, D., *Journal of American Chemical Society*, 82 (1960) 513
apud SOUSA, A. N., 2002, Exame de Qualificação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro

LOOS, A. C., SPRINGER, G. S., 1981, "Effect of Thermal Spiking on Graphite/Epoxy Composites." In *Environmental Effects on Composites Materials*, ed. G. S. Springer. Technomic Publishing Co. Inc. CT, USA, pp. 126-144 apud ZHOU, J., LUCAS, J. P., 1995, "The effects of water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites", *Composites Science and Technology*, v. 53, pp. 57-64.

LOUREIRO, S. M. N. A., 1999, *Reforço de vasos de pressão por material compósito de matriz polimérica*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LOW I. M., MAY Y. W., 1980, "Micromechanisms of Crack Extension in Unmodified and Modified Epoxy Resins", *Composite Science and Technology*, v. 33, pp. 191-212 apud SOUSA, A. N., 2004, "Desenvolvimento de Sistema para Reparo de Dutos Submarinos Utilizando Materiais compósitos", *Tese de Doutorado*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MARGOLIS, J. M., 1986, "Properties and performance requirements" in *Advanced Thermoset Composite Industrial and Commercial Applications*, New York, Ed. Van Nostrand Reinhold, pp. 74-107.

MARSHALL, J. M., HOPE, P. S. e WARD, I. M., 1982, "Sorption and Diffusion in Highly Oriented Polyethylene", *Polymer Reports*, Vol. 23, pp. 22-23.

MARTIN, J. S., LAZA, J. M., MORRÁS, M. L., RODRÍGUES, M., LEÓN, L. M., 2000, "Study of the curing process of a vinyl ester resin by means of TRS and DMTA", *Polymer*, v. 41, pp. 4203-4211.

MERDAS, I., THOMINETTE, F., THARKHTCHI, A., VERDU, J., 2002, "Factores governing water absorption by composite matrices", *Composites Science and Technology*, v. 62, pp. 487-492.

MILES, D. C. e BRISTON, J. H., 1975, *Tecnologia dos Polímeros*, tradução: Belliboni, C., Editora da Universidade de São Paulo.

NAZARETH A. L., TEIXEIRA S. C. S., WIDAL A. C. C., COUTINHO F. M. B., 2001, "Mechanical properties of polymer composites base don commercial epoxy vinyl ester resin and glass fiber", *Polymer*, v. 20, pp. 895-899.

OCHOLA, R. O., MARCUS, K., NURICK, G. N., FRANZ, T., 2004, "Mechanical behavior of glass and carbon fibre reinforced composites at varying strain rates", *Composite Structures*, v.63, pp. 455-467.

OLIVEIRA Jr. S.C., NETTO, T. A., PASQUALINO, I. P., 2003, "Estudo numérico experimental de cascas cilíndricas tipo 'alumínio + material compósito' sob a ação de pressão externa", 20º Congresso Nacional de Transportes Marítimos, Construção Naval e Offshore.

PHAM, S., BURCHILL, P. J., 1994, "Toughening of vinyl ester resins with modified polybutadienes", *Polymer*, v. 36, n. 17, pp.3279-3285.

PÉREZ, C., COLLAZO, A., IZQUIERDO, M., MERINO, P., NÓVOA, X. R., 1999, "Characterisation of the barriee properties of different paint systems Part II. Nom-ideal diffusion and water uptake kinetics", *Progress in Organic Coatings*, v. 37, pp. 169-177.

PERREUX, D., SURI, C., A, 1997, "Study of the Coupling the Phenomena of Water Absorption and Damage in Glass/Epoxy Composite Pipes", *Composites Science and Technology*, v. 57, pp. 1403-1413.

PILATO, L. A., MICHNO, M. J., 1994, *Advanced Composite Materials*, New York, Springer-Velag.

ROBINETTE, E. J., ZIAEE, S., PALMESE, G. R., 2004, "Toughening of vinyl ester resin using butadiene-acrylonitrile modifiers", *Polymer*, v.

SHIM, M. J., KIM, S. W., 1997, "Cure reaction and mechanical properties of DGEBA/MDA/nitrile system", *Materials Chemistry and Physics*, v. 47, pp. 198-202.

SOUSA, A. N., 2004, "Desenvolvimento de Sistema para Reparo de Dutos Submarinos Utilizando Materiais compósitos", *Tese de Doutorado*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SPRINGER, A. C., SPRINGER, G. S., SANDERS, B. A. et al, 1980, "Moisture Absorption of Polyester-E Glass Composites", *Journal Composite Materials*, Vol. 14, pp. 142-153.

TOUÇA, J. M. R., BASTIAN, F. L., "Fratura de Materiais Compósitos Utilizados no Reparo de Dutos", *Petro & Química*, Ano XXVII, nº 253, pp.99-102, outubro de 2003.

TUCKER R., COMPSTON P., JAR P. Y. B., 2001, "The effect of post-cure duration on the mode I interlaminar fracture toughness of glass-fibre reinforced vinylester", *Composites Parte A: applied science and manufacturing*, v. 32, pp. 129-134.

VASILIEV, A. A., KRIKANOV, A. A., RAZIN, A. F., 2003, "New generation of filament-wound composite pressure vessels for commercial application", *Composite Structures*, v. 62, pp. 449-459.

ZHANG, S. Y., DING, Y.F., LI, S.J., LUO, X. W., ZHOU, W. F., 2002, "Effect of polymeric structure on the corrosion protection of epoxy coatings", *Corrosion Science*, v. 44, pp. 861-869.

ZHOU, J., LUCAS, P. J., 1995, "The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites", *Composites Science and Technology*, v. 53, pp. 57-64.

ZHOU, J., LUCAS, P. J., 1999, "Higrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy", *Polymer*, v. 40, pp. 5505-5512.

ZHOU, J., LUCAS, P. J., 1999, "Higrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature", *Polymer*, v. 40, pp. 5513-5522.

<http://www.spsystems.com/> (acesso em setembro de 2003).

<http://www.barracudatec.com> (acesso em janeiro 2004).

<http://www.chemicaland21.com> (acesso outubro 2004).

Apêndice A

Segue em anexo, na forma de apêndice, as tabelas com todos os resultados dos ensaios de tração das amostras de resina vinil éster 411-350 e 8084.

Tabela A1 – Propriedades mecânicas de tração dos sistemas poliméricos desenvolvidos a partir da resina vinil éster 411-350.

Sistemas Poliméricos	$\sigma_{máx}[MPa]$	$\varepsilon[\%]$	$E[GPa]$	Tenacidade[J]	
1	52,37	6,08	2,67	2,98	
	52,80	5,18	2,07	1,77	
	1.5% Bu, 0.3%Co	45,46	8,01	2,46	3,23
	45,03	8,14	2,39	2,06	
	45,32	8,44	2,55	2,91	
	45,05	8,04	2,39	3,08	
2	42,73	1,54	3,03	0,31	
	46,29	1,89	2,81	0,41	
	2.0% Bu, 0.3%Co	50,09	2,25	2,58	0,45
	48,15	1,97	2,84	0,47	
	55,08	3,54	2,82	1,15	
	48,91	3,54	2,67	1,08	
3	55,23	0,54	1,96	0,16	
	60,36	0,32	2,19	0,10	
	2.5% Bu, 0.3%Co	56,92	0,30	2,14	0,11
	55,89	0,28	2,09	0,09	
	55,85	0,29	2,11	0,09	
	55,42	0,45	2,04	0,18	

		47,71	2,31	2,58	0,47
		53,31	2,30	2,20	0,89
4	1.5% Bu, 0.5%Co	54,37	4,82	2,77	2,22
		54,38	4,56	2,77	2,01
	54,39	3,69	2,76	1,85	
	53,11	2,66	2,77	0,91	
		50,75	3,61	2,88	1,21
		55,39	2,71	2,76	0,69
5	2.0% Bu, 0.5%Co	50,74	3,24	2,87	1,19
		43,29	1,84	2,56	0,28
	49,52	2,05	2,43	0,52	
	53,58	2,35	3,15	0,70	
		45,37	1,57	2,86	0,29
		58,86	4,87	3,53	1,91
6	2.5% Bu, 0.5%Co	51,39	2,13	2,44	0,51
		58,52	3,16	2,91	1,08
	58,16	4,78	2,83	1,75	
	58,86	3,33	3,54	1,46	
		42,06	1,77	2,39	0,36
		37,69	1,39	2,70	0,21
7	1.5% Bu, 1.0%Co	33,16	1,20	2,82	0,15
		36,20	1,35	2,63	0,21
	37,02	1,24	2,88	0,41	
	38,45	1,33	2,86	0,20	
		43,71	0,52	2,10	0,16
		46,97	0,55	2,14	0,12
8	2.0% Bu, 1.0%Co	40,01	0,51	1,90	0,14
		41,85	0,53	1,94	0,15
	44,01	0,55	2,11	0,20	
	45,79	0,45	2,13	0,21	

		55,31	2,77	2,74	1,70
		55,04	2,74	2,33	1,66
9	2.5% Bu,	55,15	2,76	2,32	1,52
	1.0%Co	52,11	2,38	2,43	1,54
		52,43	2,42	2,42	1,56
		54,66	2,69	2,35	1,49

Tabela A2 – Propriedades mecânicas de tração após envelhecimento higrotérmico por imersão em água à 60°C do sistema de resina vinil éster 411-350 selecionado (sistema 1).

Amostras Envelhecidas		$\sigma_{m\acute{a}x}$ [MPa]	ε [%]	E [GPa]	Tenacidade[J]
1	16 Dias	51,22	0,21	33,37	0,021
		53,76	0,22	35,43	0,049
		56,26	0,20	31,29	0,038
		54,83	0,19	31,73	0,029
		53,61	0,16	31,88	0,033
		53,90	0,19	31,84	0,040
1	36 Dias	46,07	1,54	2,90	0,31
		46,64	1,90	2,68	0,38
		42,57	1,38	3,17	0,27
		47,03	2,01	2,78	0,35
		48,05	1,96	2,67	0,38
		46,73	1,92	2,68	0,38
1	64 Dias	39,55	1,77	2,30	1,08
		41,17	1,78	2,40	1,07
		33,09	1,56	2,11	1,06
		42,38	1,74	2,43	1,08
		38,18	1,54	2,49	1,05
		38,08	1,54	2,50	1,08

Tabela A3 – Propriedades mecânicas de tração do sistema de resina vinil éster 411-350 selecionado (sistema 1), após tratamento de pós-cura.

Amostras com Tratamento de Pós-cura	$\sigma_{m\acute{a}x}$ [MPa]	ε [%]	E [GPa]	Tenacidade[J]
Sistema 1	29,52	0,13	25,52	0,013
	32,34	0,10	31,14	0,013
	36,51	0,15	25,93	0,020
	44,65	0,24	33,32	0,025
	36,27	0,11	32,21	0,016
	30,52	0,13	25,52	0,009

Tabela A4 – Propriedades mecânicas de tração do sistema de resina vinil éster 8084.

Resina 8084	$\sigma_{m\acute{a}x}$ [MPa]	ε [%]	E [GPa]	Tenacidade[J]
Sem Envelhecimento	58,36	5,18	2,64	3,38
	54,09	4,36	2,57	2,07
	55,95	4,99	2,56	2,10
	58,15	6,08	2,57	2,89
	56,05	4,05	2,34	1,93
	58,19	5,82	2,34	2,70

Tabela A5 – Propriedades mecânicas de tração do sistema de resina vinil éster 8084 após envelhecimento higrotérmico por imersão em água à temperatura ambiente.

Resina 8084	$\sigma_{m\acute{a}x}$ [MPa]	ε [%]	E [GPa]	Tenacidade[J]
Envelhecimento 36 dias à Temperatura Ambiente	58,17	6,24	2,59	3,47
	55,60	4,56	2,84	1,37
	56,33	5,95	2,48	3,06
	52,25	4,60	2,12	1,36
	56,01	4,93	2,50	1,36
	58,04	5,93	2,79	3,30

Tabela A6 – Propriedades mecânicas de tração do sistema de resina vinil éster 8084 após envelhecimento higrotérmico por imersão em água à 60°C.

Resina 8084	$\sigma_{m\acute{a}x}$ [MPa]	ε [%]	E [GPa]	Tenacidade [J]
	38,01	1,86	2,21	0,41
	41,00	2,11	2,04	0,54
Envelhecimento	41,50	2,12	2,04	0,54
36 dias à 60°C	41,01	1,95	2,26	0,48
	40,90	2,10	2,10	0,45
	41,10	1,90	2,26	0,40

Apêndice B

Segue em anexo, como forma de Apêndice, os resultados da análise estatística. A análise foi feita com 95% de confiança, desta forma valores abaixo de 0,05 (em vermelho) no teste de LSD indicam que há diferença significativa entre os resultados.

Tabela B1 – Teste LSD Fisher para tensão máxima de fratura.

Teste LSD - Fisher/Tensão											
	Iniciador	Acelerador	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}
1	1	1		0,012121	0,000006	0,660827	0,155299	0,054755	0,000050	0,000468	0,002285
2	1	2	0,012121		0,000000	0,035120	0,248582	0,000036	0,067954	0,252265	0,538141
3	1	3	0,000006	0,000000		0,000001	0,000000	0,002877	0,000000	0,000000	0,000000
4	2	1	0,660827	0,035120	0,000001		0,320929	0,019916	0,000204	0,001729	0,007643
5	2	2	0,155299	0,248582	0,000000	0,320929		0,001351	0,003942	0,024426	0,080296
6	2	3	0,054755	0,000036	0,002877	0,019916	0,001351		0,000000	0,000001	0,000005
7	3	1	0,000050	0,067954	0,000000	0,000204	0,003942	0,000000		0,481030	0,217786
8	3	2	0,000468	0,252265	0,000000	0,001729	0,024426	0,000001	0,481030		0,592282
9	3	3	0,002285	0,538141	0,000000	0,007643	0,080296	0,000005	0,217786	0,592282	

Tabela B2 – Teste LSD Fisher para deformação máxima de fratura.

Teste LSD - Fisher/ Deformação											
	Iniciador	Acelerador	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}
1	1	1		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	1	2	0,000000		0,000128	0,057521	0,121701	0,000000	0,000000	0,862860	0,118537
3	1	3	0,000000	0,000128		0,030001	0,012165	0,079158	0,039602	0,000222	0,012600
4	2	1	0,000000	0,057521	0,030001		0,711807	0,000208	0,000075	0,082582	0,722110
5	2	2	0,000000	0,121701	0,012165	0,711807		0,000064	0,000022	0,167270	0,988973
6	2	3	0,000000	0,000000	0,079158	0,000208	0,000064		0,748093	0,000001	0,000067
7	3	1	0,000000	0,000000	0,039602	0,000075	0,000022	0,748093		0,000000	0,000023
8	3	2	0,000000	0,862860	0,000222	0,082582	0,167270	0,000001	0,000000		0,163194
9	3	3	0,000000	0,118537	0,012600	0,722110	0,988973	0,000067	0,000023	0,163194	

Tabela B3 – Teste LSD Fisher para módulo de elasticidade.

Test LSD - Fisher/ Módulo de Elasticidade											
	Iniciador	Acelerador	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}
1	1	1		0,094452	0,028381	0,006180	0,008691	0,006397	0,012936	0,000031	0,938447
2	1	2	0,094452		0,580609	0,250230	0,306017	0,000038	0,000091	0,005379	0,109924
3	1	3	0,028381	0,580609		0,546050	0,634350	0,000006	0,000015	0,022217	0,033960
4	2	1	0,006180	0,250230	0,546050		0,897599	0,000001	0,000002	0,085175	0,007591
5	2	2	0,008691	0,306017	0,634350	0,897599		0,000001	0,000003	0,065265	0,010620
6	2	3	0,006397	0,000038	0,000006	0,000001	0,000001		0,787026	0,000000	0,005195
7	3	1	0,012936	0,000091	0,000015	0,000002	0,000003	0,787026		0,000000	0,010620
8	3	2	0,000031	0,005379	0,022217	0,085175	0,065265	0,000000	0,000000		0,000040
9	3	3	0,938447	0,109924	0,033960	0,007591	0,010620	0,005195	0,010620	0,000040	

Tabela B4 – Teste LSD Fisher para tenacidade à fratura.

Teste LSD - Fisher/Tenacidade											
	Iniciador	Acelerador	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}
1	1	1		0,000004	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000053
2	1	2	0,000004		0,000030	0,003807	0,013846	0,000009	0,000005	0,362655	0,449459
3	1	3	0,000000	0,000030		0,119456	0,043468	0,704637	0,583819	0,000552	0,000002
4	2	1	0,000000	0,003807	0,119456		0,626174	0,055159	0,037892	0,038479	0,000413
5	2	2	0,000000	0,013846	0,043468	0,626174		0,017833	0,011660	0,107611	0,001769
6	2	3	0,000000	0,000009	0,704637	0,055159	0,017833		0,865532	0,000170	0,000001
7	3	1	0,000000	0,000005	0,583819	0,037892	0,011660	0,865532		0,000099	0,000000
8	3	2	0,000000	0,362655	0,000552	0,038479	0,107611	0,000170	0,000099		0,099373
9	3	3	0,000053	0,449459	0,000002	0,000413	0,001769	0,000001	0,000000	0,099373	

Tabela B5 – Tabela ANOVA para tensão máxima de fratura.

Tensão					
	SS	GL	MS	F	p
Iniciador	892,1	2	446,1	37,27	0,000000
Acelerador	591,2	2	295,6	24,70	0,000000
Iniciador*Acelerador	316,4	4	79,1	6,61	0,000284
Erro	538,6	45	12,0		

Tabela B6 – Tabela ANOVA para deformação máxima na fratura.

Deformação					
	SS	GL	MS	F	p
Iniciador	50,6331	2	25,3166	36,6754	0,000000
Acelerador	36,7912	2	18,3956	26,6492	0,000000
Iniciador*Acelerador	117,5567	4	29,3892	42,5753	0,000000
Erro	31,0629	45	0,6903		

Tabela B7 – Tabela ANOVA para módulo de elasticidade.

Módulo de Elasticidade					
	SS	GL	MS	F	p
Iniciador	0,0587	2	0,0293	0,590	0,558702
Acelerador	1,8830	2	0,9415	18,925	0,000001
Iniciador*Acelerador	3,1806	4	0,7951	15,983	0,000000
Erro	2,2387	45	0,0497		

Tabela B8 – Tabela ANOVA para tenacidade à fratura.

Tenacidade à fratura					
	SS	GL	MS	F	p
Iniciador	7,55271	2	3,77636	21,0300	0,000000
Acelerador	2,56163	2	1,28082	7,1327	0,002038
Iniciador*Acelerador	22,93962	4	5,73491	31,9369	0,000000
Erro	8,08063	45	0,17957		