



# **Obtenção de compósitos de fibra de carbono e resina epoxídica**

**Verônica Dionisio de Lima**

**Monografia em Engenharia Química.**

**Orientadores**

**Prof<sup>a</sup>. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.  
Prof<sup>a</sup>. Bluma Guenther Soares, D.Sc.**

**Fevereiro de 2011**

# OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO E RESINA EPOXÍDICA

*Verônica Dionísio de Lima*

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Andréa Medeiros Salgado, D.Sc.

---

Soraia Zaioncz, D.Sc.

---

Paulo Henrique de Souza Picciani, D.Sc.

Orientado por:

---

Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

---

Bluma Guenther Soares, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil  
Fevereiro de 2011

Lima, Verônica Dionisio

Obtenção de compósitos de fibra de carbono e resina epoxídica / Verônica Dionisio de Lima Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

xii, 64 p.; il. (Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Veronica Maria de Araújo Calado e Bluma Guenther Soares.

1. Compósitos. 2. Fibra de carbono. 3. Obtenção. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5 Verônica Maria de Araújo Calado e Bluma Guenther Soares. I. Título.

Aos meus amores Maria Julia Dionisio de  
Lima e Jorge Sá Freire de Lima.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”.

José de Alencar

## AGRADECIMENTOS

À professora Bluma, pela orientação, ensinamentos e incentivo durante esses três anos e meio de iniciação científica.

À professora Verônica, pela orientação e ajuda.

A todos os professores da Escola de Química, pelos ensinamentos.

Aos meus pais, por me incentivarem e me mostrarem que eu tinha capacidade para alçar vôos mais altos. Obrigada por todo apoio e carinho.

Ao meu irmão, uma das maiores referências em minha vida.

A toda minha família, em especial minha avó Izabel, pelo apoio e compreensão pela minha ausência em alguns momentos.

Aos amigos de laboratório Fábio, Ivaneide, Soraia, Rurik e Adriana, pela ajuda nas atividades da iniciação científica.

Aos demais amigos que fazem parte ou já fizeram parte do IMA: Ana Paula, André, Ana Catarina, Ana Laura, Anderson, Aparecida, Alessandra, Alessandra Viçosa, Bruno, Beatriz, Caio, Cinthia, Dalvanira, Dilson, Domênica, Jéssica, João, Juliana, Letícia, Luciana, José Márcio, Marlucy, Matheus, Micheli, Patrini, Paulo Roberto, Paulo, Rafael, Ricardo, Rodrigo, Shalimar, Suellen e Tassiana.

Aos amigos de graduação, em especial Ana Cláudia, Débora, Frederico, Luiz Felipe, Martina e Thainá, por todo o apoio e amizade.

À CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pelo auxílio financeiro que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO E RESINA EPOXÍDICA**

Verônica Dionisio de Lima

Fevereiro, 2011

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Prof<sup>a</sup>. Bluma Guenther Soares, D.Sc.

A importância dos materiais compósitos em relação aos materiais tradicionais vem aumentando ao longo dos anos. Devido ao fato de absorverem de modo eficiente a energia do impacto, os compósitos de fibra de carbono e resina epoxídica vem sendo utilizados na confecção de carros de Fórmula-1, aeronaves e risers para a exploração de petróleo em águas profundas. Entretanto, devido à característica pouco tenaz da resina epoxídica, neste trabalho foi feita a modificação da resina epoxídica do tipo DGEBA (éter diglicidílico do bisfenol-A), com um elastômero líquido, o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH). Além disso, para efeito de comparação, foi feita a modificação da resina epoxídica com PBLH nos teores de 5, 10 e 20 phr e foi efetuada a mistura física da resina epoxídica com o mesmo elastômero na proporção de 10 phr. A modificação da resina epoxídica com o PBLH foi feita através da sua funcionalização com grupos isocianato. Depois de sintetizadas, as matrizes foram curadas com o endurecedor anidrido metil-tetrahidroftálico e suas propriedades dinâmico mecânicas, resistência ao impacto e à tração foram analisadas. Ao analisar os resultados de resistência à tração observou-se que os maiores valores de tensão máxima foram para as amostras funcionalizadas com 5phr (EPI 5) e 10 phr (EPI 10) de PBLH. Com relação aos resultados do ensaio de resistência ao impacto foi observado que o aumento da concentração de PBLH funcionalizado na matriz epoxídica proporciona uma

maior resistência ao impacto (resiliência) do material. Após a avaliação das propriedades mecânicas da resina epoxídica modificada e da mistura física, foram confeccionados compósitos de fibra de carbono, utilizando esses materiais como matrizes e a fibra de carbono modificada e não modificada EPI10. Ao avaliar o efeito da funcionalização da fibra de carbono nas propriedades dinâmico mecânicas dos compósitos, observou-se que todos os sistemas, com exceção do sistema laminado com resina epoxídica pura, sofreram um aumento da Tg (temperatura de transição do estado vítreo para o borrachoso – temperatura de transição vítrea) após a funcionalização da fibra.



# ÍNDICE

1	Introdução .....	1
2	Objetivos .....	1
3	Revisão bibliográfica .....	2
3.1	Resina epoxídica.....	2
3.2	Tenacificação de polímeros .....	6
3.2.1	Mecanismos de tenacificação de polímeros .....	7
3.3	Modificação da resina epoxídica com termoplásticos .....	11
3.4	Modificação da resina epoxídica com elastômeros.....	12
3.5	Materiais compósitos .....	13
3.5.1	Matérias-primas básicas para confecção de materiais compósitos .....	15
3.5.2	Classificação dos materiais compósitos .....	15
3.5.3	Materiais compósitos reforçados com fibras.....	16
4	Aplicações dos compósitos laminados.....	17
5	Produção da fibra de carbono .....	22
6	Mercado de produção de fibra de carbono.....	24
7	Processos de produção de tubos compósitos.....	26
7.1	Pultrusão.....	26
7.2	Mesa de rolamento .....	27
7.3	Processo Drostholm.....	28
7.4	Enrolamento filamental .....	29
8	Metodologia.....	30
8.1	Materiais .....	30
8.2	Equipamentos .....	31
8.3	Métodos .....	31
8.3.1	Síntese do EPI 20 (copolímero de resina epoxídica e 20 phr de PBLH modificado com grupos Isocianatos - NCO) com 5% de NCO livre	31
8.3.2	Síntese do EPI 10 (copolímero de resina epoxídica e 10 phr de PBLH modificado com grupos Isocianatos - NCO) com 5% de NCO livre	33
8.3.3	Síntese do EPI 5 (copolímero de resina epoxídica e 5 phr de PBLH modificado com grupos Isocianatos - NCO) com 5% de NCO livre	34

8.3.4	Processo de cura das amostras.....	34
8.3.5	Confecção dos compósitos com fibra de carbono não modificada .....	35
8.3.6	Confecção dos compósitos com fibra de carbono funcionalizada com EPI 10.....	37
8.4	Caracterizações .....	39
8.4.1	Ensaio de resistência à tração .....	39
8.4.2	Ensaio de resistência ao impacto .....	41
8.4.3	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) .....	44
9	Resultados e discussão .....	45
9.1	Matriz .....	45
9.1.1	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) .....	45
9.1.2	Resistência à tração .....	47
9.1.3	Resistência ao impacto .....	49
9.2	Compósitos .....	51
9.2.1	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) .....	51
10	Conclusões.....	62
11	Referências bibliográficas.....	64

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de obtenção da resina epoxídica do tipo DGEBA, onde: 1- epicloroidrina; 2- bisfenol-A; 3- macromolécula de resina epoxídica (DGEBA) (Barcia, 2003).....	3
Figura 2 - Reações de cura da resina epoxídica com aminas ( <i>Handbook of Thermoset Plastics</i> , 1998).....	5
Figura 3 - Reações de cura da resina epoxídica com anidridos (Thomas, Durix <i>et al.</i> , 2007). ....	6
Figura 4 - Ilustração dos 3 estágios do mecanismo de fibrilação, onde $\sigma_0$ representa a tensão aplicada e $\sigma_k$ representa a concentração de tensão (Bucknall, 1977; Cabral, 2001; Gonzalez, 2006).....	8
Figura 5 - Ilustração da cavitação de polímeros tenacificados com elastômeros (Bucknall, 1977). ....	10
Figura 6 - Microscopia da superfície de fratura do polietileno de alta densidade tenacificado com metalocenos à base de etileno e 1-octeno (EOC) (Guimarães, Rocha <i>et al.</i> , 2002).....	10
Figura 7 - Microscopia de superfície de fratura criogênica do polietileno de alta densidade tenacificado (Guimarães, Rocha <i>et al.</i> , 2002).....	11
Figura 8 - Flexibilização (a) e tenacificação (b) da resina epoxídica (Barcia, 2003). ....	13
Figura 9 - Importância relativa de diferentes materiais de engenharia ao longo do tempo (Smith, 1990).....	14
Figura 10 - Classificação dos materiais compósitos ( <i>Handbook of Composites</i> , 1998). ....	16
Figura 11 - Esquema ilustrativo de compósitos reforçados com fibras do tipo: A) descontínuas aleatórias; B) descontínuas unidirecionais; C) contínuas unidirecionais; D) contínuas e bidirecionais (Barra; Gonzalez, 2006). ....	16
Figura 12 - Dianteira (a) e chassi (b) de um carro de Fórmula-1 de 2004 (Romariz, 2008).....	18
Figura 13 - Ensaio de impacto do nariz e chassi de um carro de Fórmula-1 (Tremayne, 2004).....	18

Figura 14 - Partes estruturais de material compósito (carenagens, bordos de ataque da empanagem vertical e superfícies móveis) das aeronaves ERJ170 e ERJ190 (Romariz, 2008).	19
Figura 15 - Evolução dos materiais compósitos em aeronaves (Romariz, 2008).	20
Figura 16 - Materiais da estrutura do avião Boeing 787 (Romariz, 2008).	21
Figura 17 - Riser metal/compósito, onde: (1) liner interno metálico, (2) camada compósita de enrolamento circunferencial, (3,4) camada compósita de enrolamento angular e (5) camada de proteção externa (Tarnopol'skii, Kulakov <i>et al.</i> , 1999).	22
Figura 18 - Processo de obtenção da fibra de carbono e da fibra precursora PAN (Queiroz, 2008).	24
Figura 19- Pultrusão de seção retangular (Silva, 2008).	27
Figura 20 - Processo de produção de tubos através de mesa de rolamento (Silva, 2008).	28
Figura 21 - Processo Drostholm (Silva, 2008).	28
Figura 22 - Ilustração do enrolamento molhado (Silva, 2008).	29
Figura 23 - Processo de enrolamento por <i>prepreg</i> (Silva, 2008).	30
Figura 24 - Síntese do PBLHNCO e do EPI (Barcia, 2003).	33
Figura 25 - Ilustração de um corpo de prova submetido a um teste de resistência à tração (Barcia, 2003).	40
Figura 26 - Ilustração frontal das dimensões de um corpo de prova submetido a um teste de resistência à tração (Zaioncz, 2009).	40
Figura 27 - Ilustração das energias associadas ao início da trinca e propagação da trinca obtidas em um ensaio.	41
Figura 28 - Ilustração da energia associada a quebra do material obtida em um ensaio.	42
Figura 29 - Posicionamento dos corpos de prova no ensaio com o martelo do tipo Charpy (a) e Izod (b) (Barcia, 2003).	43
Figura 30 - Equipamento Resil impactor (Zaioncz, 2009).	43
Figura 31 - Dimensões do corpo de prova do teste de impacto instrumentado.	44
Figura 32 - Garra do tipo flexão em três pontos do equipamento Q-800 da TA Instruments (Zaioncz, 2009).	45

Figura 33 - Curva de tan delta <i>versus</i> temperatura das amostras de resina, EPI 5, EPI 10 e EPI 20.....	46
Figura 34 - Curva de tensão <i>versus</i> deformação da resina, EPI 5, EPI 10, EPI 20 e EPH 10.....	48
Figura 35 - Curva de força <i>versus</i> energia da resina, EPI 5, EPI 10, EPI 20 e EPH 10.....	50
Figura 36 - Curva de tan delta <i>versus</i> temperatura dos compósitos com fibra não modificada.....	51
Figura 37 - Curva do módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura dos compósitos com fibra não modificada.....	53
Figura 38 - Efeito da modificação da fibra nas curvas do módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura e tan delta <i>versus</i> temperatura dos compósitos laminados com resina.....	55
Figura 39 - Efeito da modificação da fibra nas curvas do módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura e tan delta <i>versus</i> temperatura dos compósitos laminados com EPI 5.....	56
Figura 40 - Efeito da modificação da fibra nas curvas do módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura e tan delta <i>versus</i> temperatura dos compósitos laminados com EPI 10.....	57
Figura 41 – Efeito da modificação da fibra nas curvas do módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura e tan delta <i>versus</i> temperatura dos compósitos laminados com EPI 20.....	59
Figura 42 - Efeito da variação da percentagem de NCO livre nas curvas do módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura e tan delta <i>versus</i> temperatura dos compósitos laminados com EPI 10.....	60

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Características dos endurecedores e propriedades do sistema curado (Chakrabarty e Das, 1996). .....	4
Tabela 2 - Capacidade nominal de produção de fibra de carbono PAN (Queiroz, 2008). .....	25
Tabela 3 - Produtores de fibra de carbono PAN nos EUA que atendem a DFARS (Queiroz, 2008). .....	25
Tabela 4 - Produtores de fibra de carbono PAN nos EUA que não atendem a DFARS (Queiroz, 2008). .....	26
Tabela 5- Descrição da mistura e dos copolímeros confeccionados neste trabalho. ....	35
Tabela 6 - Descrição dos compósitos com fibra de carbono não funcionalizada confeccionados neste trabalho. ....	36
Tabela 7 - Descrição dos compósitos com fibra de carbono funcionalizada com EPI 10 confeccionados neste trabalho. ....	37
Tabela 8 - Resultados do ensaio de resistência à tração da resina, EPI 5, EPI 10, EPI 20 e EPH 10. ....	48
Tabela 9 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto da resina, EPI 5, EPI 10 e EPH 10 (ensaiadas com o martelo de 2,75J). ....	49
Tabela 10 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto do EPI 20 (ensaiado com o martelo de 4,0J). ....	50
Tabela 11 - Tg dos compósitos com fibra de carbono não modificada. ....	52
Tabela 12 - Tg dos compósitos laminados com resina. ....	54
Tabela 13 - Tg dos compósitos laminados com EPI 5. ....	56
Tabela 14 - Tg dos compósitos laminados com EPI 10. ....	57
Tabela 15 - Tg dos compósitos laminados com EPI 20. ....	58
Tabela 16 - Tg dos compósitos VDL 106 e VDL108. ....	60

## **1 Introdução**

A resina epóxídica é um pré-polímero que quando submetido a um agente de cura dá origem a um polímero termorrígido. A resina epóxídica é utilizada em diversos setores principalmente na confecção de adesivos, tintas e como matriz de compósitos de alto desempenho. Algumas características da resina epóxídica são resistência química, resistência a mudanças de temperatura e baixo coeficiente de expansão.

Uma outra característica da resina epóxídica curada é sua natureza quebradiça. Devido a sua resistência química e térmica e característica adesiva, a resina epóxídica é frequentemente utilizada na confecção de compósitos estruturais. Os compósitos são materiais compostos de pelo menos duas fases, onde uma fase é denominada matriz (fase contínua) e a outra agente de reforço (material disperso na forma de fibras ou partículas).

Com a finalidade de estudar a influência da matriz nas propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos, foi incorporado um elastômero líquido, o PBLH (polibutadieno líquido hidroxilado), dentro da matriz epóxídica com o objetivo de aumentar a resistência da matriz. Essa incorporação foi feita através de uma simples mistura física do elastômero com a resina e através da adição de um grupo funcional, o diisocianato, ao PBLH de modo a aumentar a afinidade do elastômero com a resina. neste trabalho.

## **2 Objetivos**

Este trabalho apresenta três objetivos principais:

1. Avaliar as propriedades mecânicas e dinâmico mecânicas da matriz epóxídica modificada com um elastômero líquido, o PBLH.
2. Confeccionar compósitos de fibra de carbono com a matriz modificada com PBLH.
3. Avaliar a influência das matrizes nas propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos.

Devido a crescente substituição dos materiais tradicionais pelos materiais compósitos, este trabalho visa desenvolver compósitos a serem utilizados como materiais de engenharia.

### **3 Revisão bibliográfica**

#### **3.1 Resina epoxídica**

A resina epoxídica é um oligômero líquido e viscoso e possui grupamentos epoxídicos, que podem sofrer reações de cura e modificação. A partir de um processo denominado reticulação ou reação de cura, a resina até então líquida dá origem a polímero termorrígido e, portanto, sólido infusível (Barcia, 2003).

A resina epoxídica possui uma variedade de aplicações, sendo utilizada na indústria de eletroeletrônicos, de tintas e revestimentos, automobilística, aeroespacial, naval, etc.

Dentre as diversas resinas epoxídicas existentes no mercado está a resina epoxídica do tipo DGEBA (éter diglicídico do bisfenol-A), resultante da reação da epicloroidrina com o bisfenol-A diante de um catalisador básico, segundo ilustrado na Figura1.



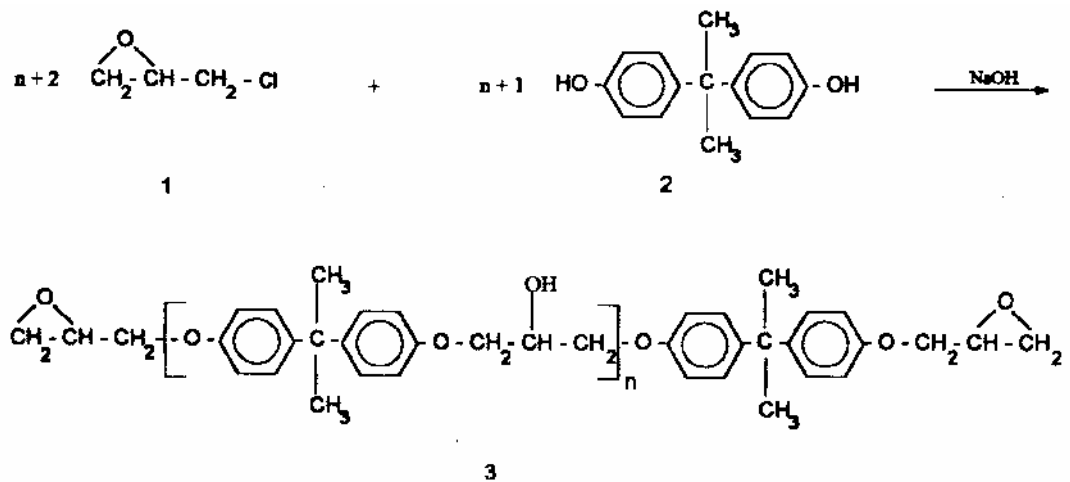


Figura 1 - Reação de obtenção da resina epoxídica do tipo DGEBA, onde: 1- epícloroidrina; 2- bisfenol-A; 3- macromolécula de resina epoxídica (DGEBA) (Barcia, 2003).

As características da resina são resultado de sua própria estrutura, sendo o bisfenol-A responsável pela resistência e rigidez (devido a baixa mobilidade dos anéis aromáticos), os grupamentos hidroxila e epóxido responsáveis pela propriedade adesiva e reatividade com diversos agentes de cura e as ligações intermoleculares responsáveis pela resistência química (Ozturk, Kaynak *et al.*, 2001).

O processo de reticulação da matriz epoxídica, através da reação do agente de cura com os anéis epoxídicos, resultará em materiais com características totalmente distintas, dependendo do endurecedor utilizado. Esses endurecedores podem ser classificados em dois grandes grupos: alcalinos (bases de Lewis, aminas e poliaminas alifáticas primárias e secundárias, além de outros compostos nitrogenados) e ácidos (ácidos de Lewis, fenóis, ácidos orgânicos, anidrido, ácido carboxílico e tióis) (*Handbook of Thermoset Plastics*, 1998). Na Tabela 1 são listados alguns endurecedores, bem como suas principais características.

Tabela 1- Características dos endurecedores e propriedades do sistema curado (Chakrabarty e Das, 1996).

<b>Classe de endurecedor</b>	<b>Características do endurecedor e propriedades do sistema curado</b>
Aminas alifáticas	Baixa viscosidade; cura a temperatura ambiente; velocidade de cura elevada
Aminas aromáticas	Boa resistência química; incompatibilidade com a resina epoxídica; ciclo de cura longo
Poliâmidas	Flexibilidade; cura a temperatura ambiente; alta viscosidade
Anidridos	Boas propriedades mecânicas e elétricas; longos ciclos de cura a altas temperaturas
Isocianatos	Cura rápida a temperatura ambiente; resistência a solventes; toxicidade

A quantidade de endurecedor a ser adicionada à matriz epoxídica é determinada a partir da quantificação dos grupos funcionais do endurecedor e da resina epoxídica, envolvidos na reação de cura.

Dependendo do tipo de endurecedor utilizado, ocorrerá um diferente mecanismo de cura. As Figuras 2 e 3 ilustram, as possíveis reações de cura de um endurecedor do tipo amina e do tipo anidrido, respectivamente.

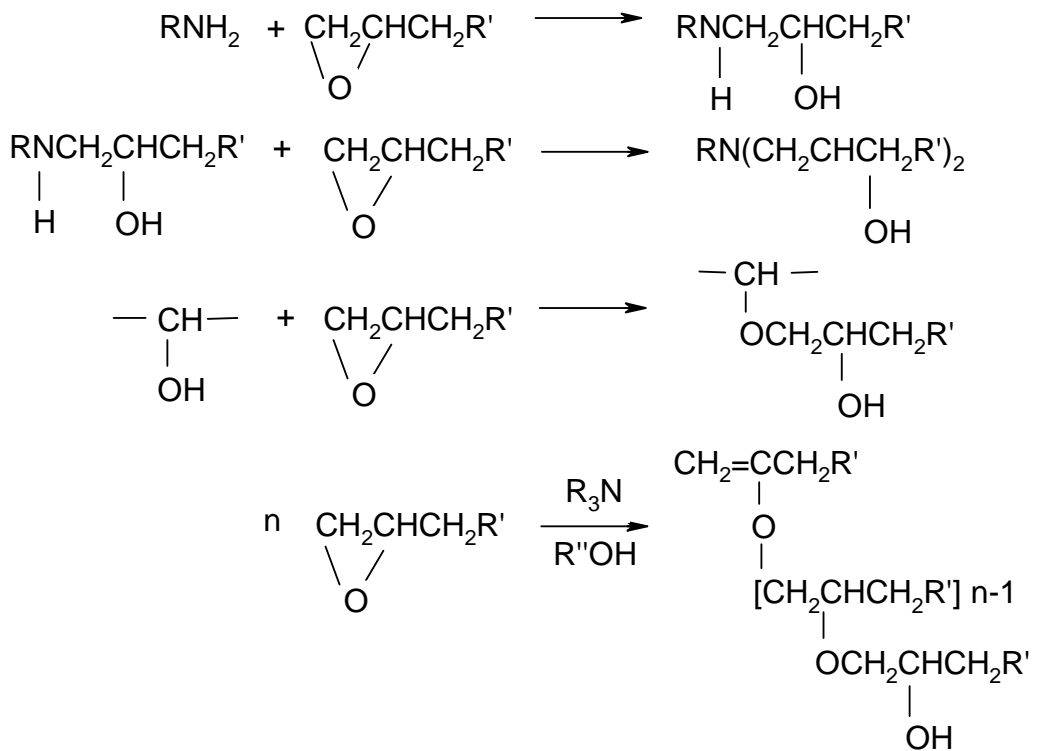


Figura 2 - Reações de cura da resina epoxídica com aminas (*Handbook of Thermoset Plastics*, 1998)

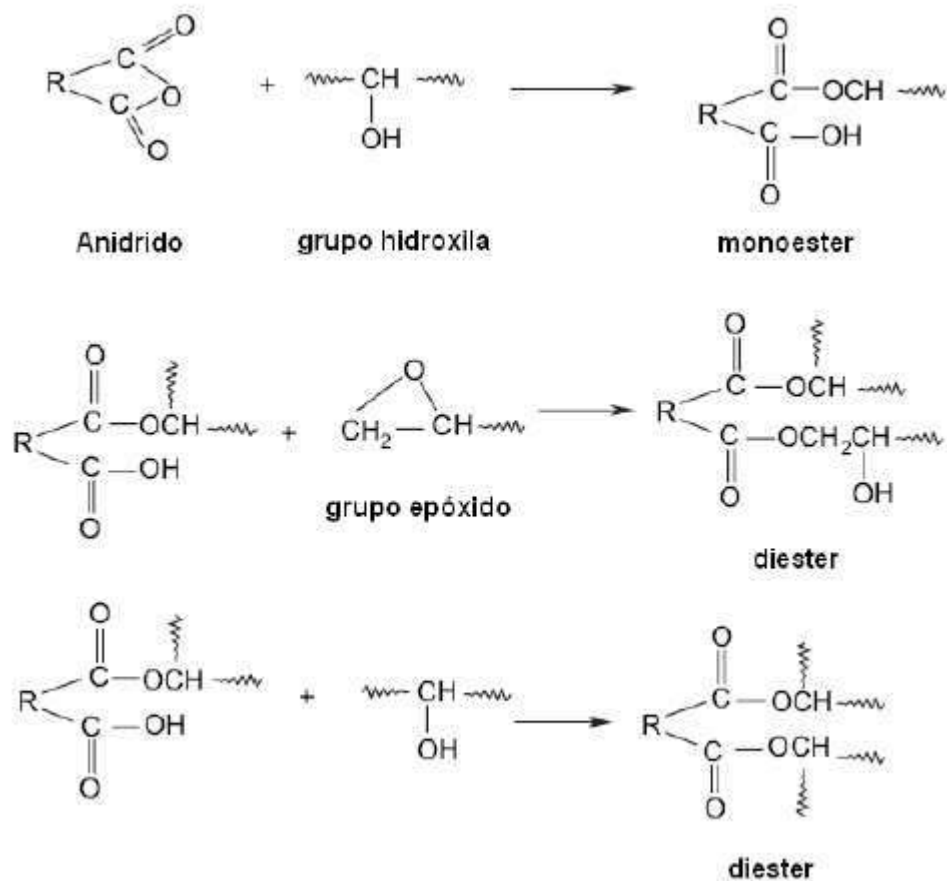


Figura 3 - Reações de cura da resina epoxídica com anidridos (Thomas, Durix *et al.*, 2007).

Neste trabalho foi escolhido o endurecedor anidrido metil-tetrahidroftálico devido as suas boas propriedades mecânicas.

### 3.2 Tenacificação de polímeros

A tenacidade é a quantidade de energia absorvida por um material, submetido a um ensaio mecânico, até a sua fratura (Barcia, 2003). Portanto, a tenacificação é uma estratégia utilizada com a finalidade de diminuir a fragilidade de um material quando submetido a grandes esforços mecânicos, como impacto.

Uma das características da resina epoxídica curada é a baixa resistência ao impacto e a fratura. Dessa forma, são adotadas estratégias como incorporação de termoplásticos ou elastômeros à matriz epoxídica com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas, ou seja, aumentar a resistência ao início e à propagação da fratura (Barcia, 2003). Entretanto, para que a tenacificação seja de fato eficiente é necessária uma boa interação entre o agente tenacificante e a matriz epoxídica de modo que haja uma boa dispersão na matriz e se apresente na forma de domínios de tamanho uniforme e de pequena dimensão (Gonzalez, 2006).

### **3.2.1 Mecanismos de tenacificação de polímeros**

As primeiras teorias de tenacificação consideram as partículas de borracha obstáculos para a propagação da trinca, evitando, portanto, a fratura frágil da matriz. Merz (Merz, Claver *et al.*, 1956), o primeiro a propor essa teoria, sugeriu que as partículas de borracha são um obstáculo para a propagação da trinca, pois mantêm unidas as faces contrárias de uma trinca em crescimento. Dessa forma, a medida que a matriz se rompe, as partículas de borracha são estiradas, impedindo a propagação da trinca. Assim, ao invés de se formar uma única trinca de grandes proporções, são formadas inúmeras microtrincas. A teoria das microtrincas explica o embranquecimento de polímeros tenacificados ao serem submetidos a uma tensão e à grande absorção de energia de deformação antes da fratura, porém não explica a absorção de energia no ensaio de resistência ao impacto e as diferenças no comportamento de fratura dos polímeros (Bucknall, 1977).

A seguir são listados alguns mecanismos de deformação.

#### **3.2.1.1 Teoria de escoamento por cisalhamento**

Proposta por Newman e Strella (Newman e Strella, 1965), a teoria de escoamento por cisalhamento sugere que o deslizamento de determinados planos (em materiais semi-cristalinos e cristalinos) em áreas submetidas a altas

deformações cisalhantes formam bandas de cisalhamento. A formação dessas bandas é uma resposta plástica do material a um carregamento mecânico. Esse mecanismo de deformação para polímeros tenacificados com borracha é dividido em 3 estágios conforme ilustração na Figura 4 (Bucknall, 1977; Cabral, 2001; Gonzalez, 2006).

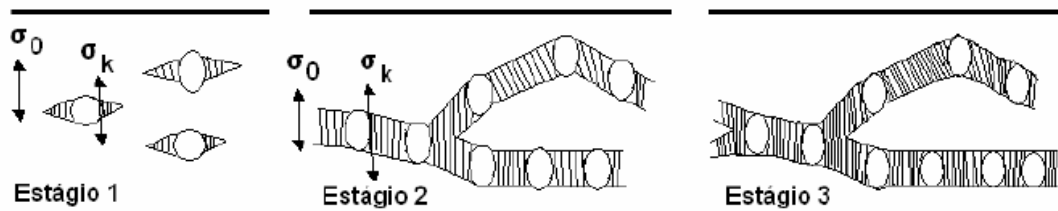


Figura 4 - Ilustração dos 3 estágios do mecanismo de fibrilação, onde  $\sigma_0$  representa a tensão aplicada e  $\sigma_k$  representa a concentração de tensão (Bucknall, 1977; Cabral, 2001; Gonzalez, 2006).

#### Estágio 1:

No primeiro estágio são formadas as bandas de cisalhamento, onde a tensão aplicada,  $\sigma_0$  se concentra entre as partículas como tensão elástica,  $\sigma_k$ . Em regiões onde são alcançadas tensões máximas de cisalhamento são formadas bandas de cisalhamento entre as partículas com ângulos de  $45^\circ$  em relação à tensão aplicada.

#### Estágio 2:

No segundo estágio são formados microvazios dentro das partículas (cavitação) devido ao aumento da concentração de tensão dentro delas.

#### Estágio 3:

No terceiro estágio ocorre a deformação por cisalhamento induzido. Devido a alta tensão local, o cisalhamento é iniciado nas áreas da matriz que ligam uma partícula às outras. Nesta etapa ocorre uma maior absorção de

energia porque a deformação plástica ocorre concomitantemente em todas as regiões da matriz.

No escoamento por cisalhamento a orientação molecular nas zonas de cisalhamento é perpendicular ao plano onde são formadas as fibrilas e paralela à tensão aplicada. A orientação molecular nesta direção inibe a iniciação e a propagação das fibrilas, limitando o crescimento destas. Além disso, o comprimento das novas fibrilas diminui com o aumento das bandas de cisalhamento (Paul e Bucknall, 2000; Gonzalez, 2006).

Diferentemente do cisalhamento por escoamento, que ocorre em uma grande faixa de temperatura quando a tensão crítica para o cisalhamento é menor do que a tensão necessária para a iniciação e propagação das microfibrilas, a microfibrilação acontece em materiais abaixo da temperatura de transição vítrea. Desta-se também que, em geral, a microfibrilação acontece com polímeros amorfos. Entretanto já foram observados casos de microfibrilação em polímeros semi-cristalinos (Gonzalez, 2006).

### **3.2.1.2 Cavitação**

A cavitação é um mecanismo de deformação, onde há a geração de uma frente de cisalhamento envolta da partícula de elastômero. Neste mecanismo é absorvida a energia de deformação, bem como a energia resultante do processo de cavitação (formação de vazios dentro da partícula elastomérica) (Bucknall, Heather *et al.*, 1989; Pearson e Yee, 1991; Huang e Kinloch, 1992).

A Figura 5 ilustra o mecanismo de cavitação.



Figura 5 - Ilustração da cavitação de polímeros tenacificados com elastômeros (Bucknall, 1977).

A deformação por cisalhamento da matriz, resultante de uma tensão aplicada, ocasiona a cavitação das partículas borrachosas. A Figura 6 ilustra a deformação por cavitação, a partir de uma micrografia de uma superfície de fratura.

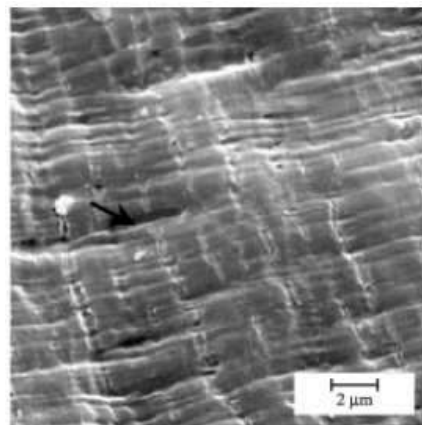


Figura 6 - Microscopia da superfície de fratura do polietileno de alta densidade tenacificado com metalocenos à base de etileno e 1-octeno (EOC) (Guimarães, Rocha *et al.*, 2002).



A Figura 7 ilustra a formação de cavitação fibrilar de um processo de deformação plástica, a partir de uma micrografia de uma superfície de fratura criogênica (Guimarães, Rocha *et al.*, 2002).



Figura 7 - Microscopia de superfície de fratura criogênica do polietileno de alta densidade tenacificado (Guimarães, Rocha *et al.*, 2002).

### 3.3 Modificação da resina epoxídica com termoplásticos

Conforme mencionado anteriormente, devido a baixa resistência ao impacto e à fratura da resina epoxídica curada, é usual a incorporação de termoplásticos ou elastômeros à matriz epoxídica com o objetivo de aumentar a resistência ao início e à propagação da fratura (Barcia, 2003).

A modificação com termoplásticos difere da modificação com elastômeros devido às características físicas e químicas distintas desses materiais. Dentre as características de maior relevância dos termoplásticos, podem ser citadas: maior rigidez frente aos elastômeros e, em certos casos, presença de grupos funcionais bastante polares, o que proporciona uma melhor adesão com a matriz epoxídica (Barcia, 2003). A modificação da resina epoxídica com termoplásticos tem como resultado um material com módulo de Young e resistência a tração inferior à matriz não modificada, entretanto maior do que os sistemas modificados com elastômeros (Barcia, 2003). Destaca-se também a maior compatibilidade dos termoplásticos com a resina epoxídica não curada se comparados com as elastômeros (Bucknall, 1977; Riew e

Gillhan, 1984). Podem ser listados como modificadores termoplásticos os policarbonatos, o poli(metacrilato de metila), o poli(óxido de fenileno), entre outros (Barcia, 2003).

A modificação da resina epoxídica com polímeros termoplásticos origina um material constituído de duas fases, a matriz curada (composta por cadeias de resina epoxídica e endurecedor) e domínios dispersos do agente tenacificante. Esses domínios do agente tenacificante podem ser obtidos através da incorporação do termoplástico à matriz epoxídica (antes da adição do endurecedor) ou através da síntese do polímero tenacificante em um meio composto de resina epoxídica, processo denominado IPNs (redes poliméricas interpenetrantes) (Barcia, 2003).

A distribuição de tamanho dos domínios dispersos do agente tenacificante será resultado das condições de cura do sistema, bem como da compatibilidade entre o agente tenacificante e a resina epoxídica. Em linhas gerais, os sistemas resina/endurecedor que apresentam menores tempos de gel (tempo, transcorrido a partir da adição do agente de cura, em que a resina atinge um estado gelatinoso) originam domínios do agente tenacificante de menor tamanho. O menor tamanho desses domínios é justificado pelo tempo restrito que as moléculas têm para a formação de domínios maiores (Barcia, 2003).

Com relação à estabilidade da fase dispersa, ela irá depender da interação da mesma com a matriz. Portanto, polímeros termoplásticos com maior concentração de grupos polares por cadeia (grupos acrílicos, por exemplo), ficam dispersos de forma mais estável na matriz epoxídica (Garcia, 2001).

### **3.4 Modificação da resina epoxídica com elastômeros**

A modificação da resina epoxídica com elastômeros pode gerar dois mecanismos distintos de controle de tensão, a flexibilização e a tenacificação. A flexibilização é caracterizada pelo decréscimo da T<sub>g</sub> (temperatura de transição vítrea – temperatura de transição do estado vítreo para o borrachoso), resultante da incorporação de segmentos flexíveis na rede de

ligações cruzadas. Ao passo que na tenacificação tem-se o controle da tensão através da fase dispersa de acordo com o mecanismo descrito na seção 3.2. Na Figura 8 é representada uma divisão esquemática desses diferentes mecanismos de controle de tensão.

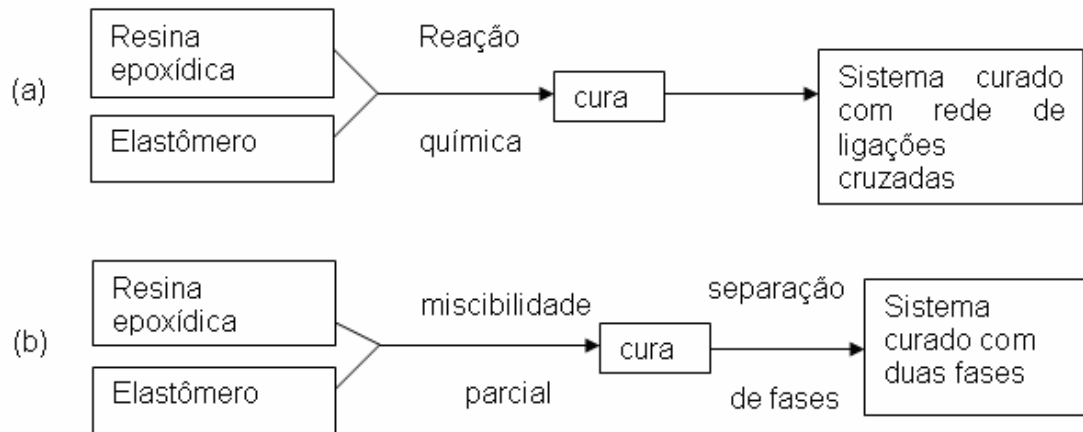


Figura 8 - Flexibilização (a) e tenacificação (b) da resina epoxídica (Barcia, 2003).

### 3.5 Materiais compósitos

Os compósitos são materiais compostos de pelo menos duas fases, onde uma fase é denominada matriz e a outra agente de reforço. A junção desses materiais originam um produto cujas características físico-químicas são resultantes da combinação destes, podendo até surgir propriedades até então inexistentes nos compostos isolados (Neto e Pardini, 2006). A relevância dos materiais compósitos em relação aos materiais tradicionais vem aumentando desde o desenvolvimento das fibras de boro na década de 60 (Smith, 1990).

A Figura 9 ilustra a importância relativa de diferentes materiais de engenharia ao longo do tempo. Entretanto, é importante destacar que a origem dos compósitos é muito mais antiga. Na realidade na própria natureza são encontrados materiais compósitos. A madeira, por exemplo, é um compósito natural resultante da combinação de fibra celulósica e lignina (Gonzalez, 2006). Com relação a confecção de compósitos sintéticos (fabricados a partir de materiais naturais), sabe-se que 7000 anos atrás os artesãos já desenvolviam materiais compostos de fases contínuas (matriz) e descontínuas (reforço) ao

utilizarem o piche para colar o junco e construir barcos (Emmons, Vaysburd *et al.*, 1998).

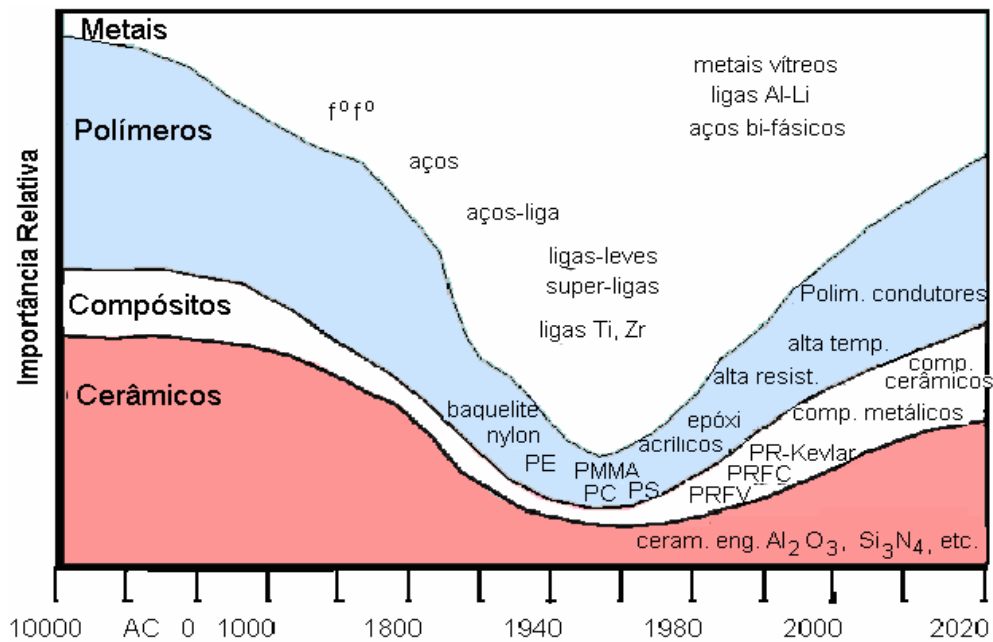


Figura 9 - Importância relativa de diferentes materiais de engenharia ao longo do tempo (Smith, 1990).

Os diversos compósitos existentes são direcionados para um uso particular dependendo do seu desempenho estrutural, da disponibilidade de matérias-primas, do preço, entre outros. Atualmente os compósitos mais utilizados na área de engenharia são os compósitos sintéticos porque em geral o desempenho estrutural destes supera em vários níveis os compósitos naturais. Alguns exemplos desses materiais são polímeros reforçados com fibras, materiais híbridos metal/compósito, concretos estruturados, dentre outros. Apesar da soberania dos compósitos sintéticos, a utilização de matérias-primas renováveis vem aumentando nos últimos anos devido há uma crescente preocupação com o meio ambiente. Essa preocupação se deve ao fato dos compósitos sintéticos, principalmente os compostos de matrizes termorrígidas, gerarem um lixo de difícil reciclagem (Neto e Pardini, 2006).

Embora os polímeros termorrígidos não possam ser reciclados, eles são mais empregados para o uso estrutural em materiais compósitos do que os

polímeros termoplásticos. Essa preferência se deve a algumas vantagens dos termorrígidos frente aos termoplásticos, tais como: alta estabilidade térmica, alta estabilidade dimensional, rigidez adequada, bom isolamento térmico e elétrico e resistência à fluência e à deformação sob carregamento. Além disso, esses materiais podem ser misturados com as fibras através de um processamento simples e de custo baixo (Barra; Gonzalez, 2006).

### **3.5.1 Matérias-primas básicas para confecção de materiais compósitos**

As fibras comumente utilizadas na confecção de compósitos sintéticos são as fibras de vidro, aramida e carbono. O módulo elástico aproximado destas fibras são respectivamente 72 GPa (próximo ao módulo de ligas de alumínio estruturais), 130 GPa (mais rígidas que titânio) e 230 GPa (mais rígida que aços em geral) (Neto e Pardini, 2006).

Quanto à matriz, em geral são utilizados polímeros termorrígidos tais como resina epóxi, resina poliéster e resina fenólica. Dentre estas matrizes, as mais facilmente processáveis são as resinas epóxi e as resinas poliéster, tendo a primeira melhores propriedades mecânicas e maior resistência ao calor e a umidade. Apesar do difícil processamento das resinas fenólicas, estas resinas possuem um custo bem inferior se comparados com as resinas epóxi. É importante destacar que o uso de polímeros termoplásticos como matriz ainda é muito restrito devido às vantagens dos termorrígidos anteriormente listadas (Neto e Pardini, 2006).

### **3.5.2 Classificação dos materiais compósitos**

Em um contexto mais abrangente os compósitos podem ser classificados em naturais e sintéticos. Uma classificação mais detalhada se dá de acordo com a morfologia da fase dispersa utilizada. A Figura 10 ilustra essa classificação.

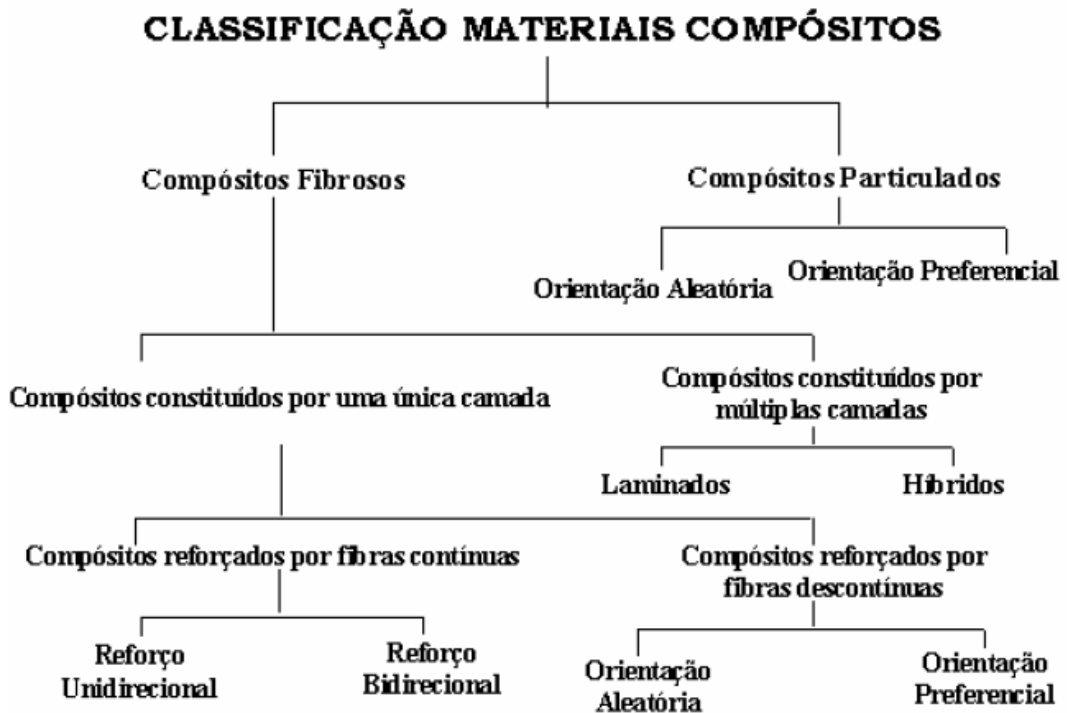


Figura 10 - Classificação dos materiais compósitos (*Handbook of Composites*, 1998).

### 3.5.3 Materiais compósitos reforçados com fibras

Os materiais compósitos reforçados com fibras podem possuir as fibras (contínuas ou descontínuas) dispostas de forma alinhada ou aleatória. A Figura 11 ilustra os casos particulares de compósitos reforçados com fibras.

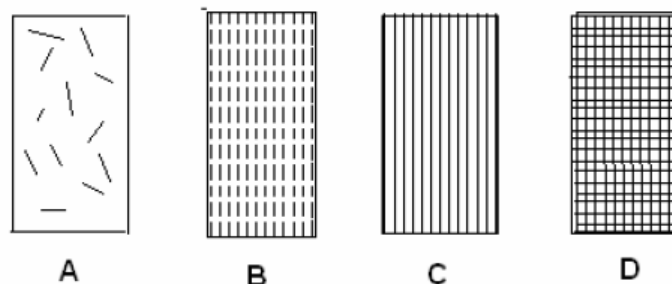


Figura 11 - Esquema ilustrativo de compósitos reforçados com fibras do tipo: A) descontínuas aleatórias; B) descontínuas unidirecionais; C) contínuas unidirecionais; D) contínuas e bidirecionais (Barra; Gonzalez, 2006).

Se os compósitos ilustrados na Figura 11, considerando que tenham sido confeccionados com a mesma matriz, fibra e fração volumétrica, forem submetidos a um esforço de tração longitudinal, eles apresentarão diferentes comportamentos mecânicos. A tendência é que compósitos reforçados com fibras contínuas unidirecionais (Figura 11C) e tecidos bidirecionais (Figura 11D) apresentem maior eficiência estrutural quando comparados com os compósitos com fibras descontínuas (Figura 11A e Figura 11B), sendo a resistência mecânica na direção longitudinal maior no caso Figura 11C (Neto e Pardini, 2006).

Embora os compósitos reforçados com fibras descontínuas possuam um desempenho mecânico inferior aos compósitos reforçados com fibras contínuas, eles possuem uma maior versatilidade de processamento, podendo ser processados via extrusão e injeção (em casos onde a matriz é um polímero termoplástico).

Se os mesmos compósitos da Figura 11 forem submetidos a um esforço aplicado na direção transversal, o melhor desempenho será no caso da Figura 11D (Neto e Pardini, 2006). Portanto, a escolha da orientação das fibras irá depender da direção do esforço ao qual o compósito estará submetido.

É importante destacar também que variações na fração volumétrica da fibra ou matriz e na fração volumétrica de vazios irão ocasionar variações no desempenho mecânico do material (Neto e Pardini, 2006).

#### **4 Aplicações dos compósitos laminados**

A utilização dos materiais compósitos laminados em projetos estruturais é bastante adequada, pois apesar desses materiais sofrerem pouca deformação, eles conseguem dissipar uma grande energia através de seus diversos modos de falha local (Icardi, Locatto *et al.*, 2007). Além de possuírem boa eficiência estrutural, os materiais de plástico reforçado absorvem de modo eficiente a energia proveniente do impacto (Romariz, 2008).

Os compósitos laminados com fibra de carbono são muito aplicados, por exemplo, nos carros de Fórmula-1 (Tremayne, 2004). Esses compósitos são utilizados na confecção dos chassis bem como na estrutura dianteira à cabine

do piloto (a Figura 12 mostra estas estruturas). Entretanto, esta última é confeccionada juntamente com colméias metálicas de modo a garantir a proteção do piloto em acidentes. A Figura 13 mostra as estruturas de um carro de Fórmula-1 submetidos ao ensaio de impacto (Icardi, Locatto *et al.*, 2007).



Figura 12 - Dianteira (a) e chassi (b) de um carro de Fórmula-1 de 2004 (Romariz, 2008).



Figura 13 - Ensaio de impacto do nariz e chassi de um carro de Fórmula-1 (Tremayne, 2004).

Os materiais compósitos também tem sido utilizados pela indústria automobilística na confecção de tetos, capôs e pára-choques. O principal objetivo da utilização desses materiais pela indústria automobilística é a obtenção de carros mais leves e, portanto, mais econômicos (Romariz, 2008).

A indústria aeronáutica e aeroespacial também utiliza bastante materiais laminados reforçados (especialmente os reforçados com fibra de carbono), uma vez que o peso estrutural tem grande influencia no custo operacional em



seus projetos. A utilização destes materiais pela indústria aeronáutica é destinada à confecção dos painéis das aeronaves, bem como às estruturas primárias e secundárias das fuselagens e empanagens horizontais e verticais (Romariz, 2008).

A Figura 14, baseada nas aeronaves ERJ170 e ERJ190 fabricadas pela Embraer, ilustra as partes estruturais de material compósito (carenagens, bordos de ataque da empanagem vertical e superfícies móveis) (Romariz, 2008).

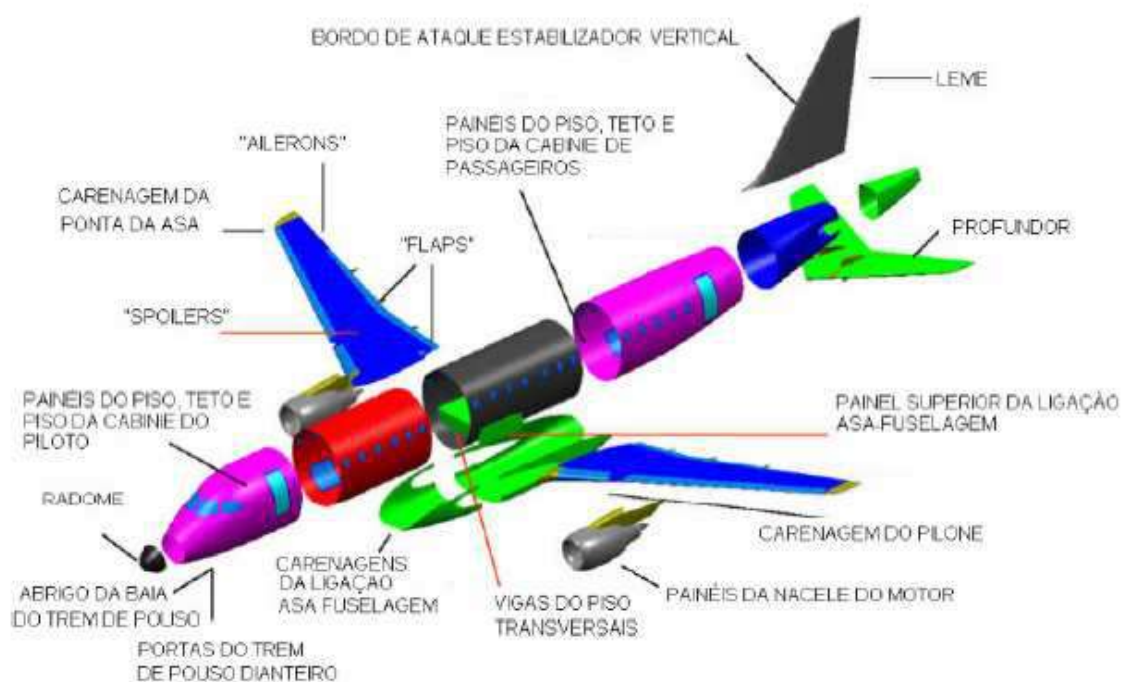


Figura 14 - Partes estruturais de material compósito (carenagens, bordos de ataque da empanagem vertical e superfícies móveis) das aeronaves ERJ170 e ERJ190 (Romariz, 2008).

A Figura 15 ilustra a evolução dos materiais compósitos em aeronaves civis comerciais, onde as regiões destacadas em cor preta representam os laminados de compósitos poliméricos reforçados. Em 1985 a empresa Airbus foi a primeira a produzir uma série de estruturas primárias de aeronaves de laminados reforçados com fibra de carbono. As aeronaves A320 (produzida pela airbus em 1988) e B777 (produzida pela Boeing em 1995) têm o caixão da

empenagem horizontal e vertical confeccionadas de laminados de fibra de carbono. A aeronave ATR-72 (produzida em 1989) tem as longarinas e o revestimento compostos de laminados de fibra de carbono. A aeronave A380 (produzida pela Airbus em 2006) possuiu 25 % do seu peso estrutural em materiais compósitos. Dentre as partes com esta composição, destacam-se as asas, e algumas regiões das portas empenagens e fuselagem. A aeronave B787 foi produzida pela Boeing em 2009. A Figura 16 ilustra de modo mais detalhado esta aeronave que possui 50% do seu peso estrutural em material compósito (Romariz, 2008).

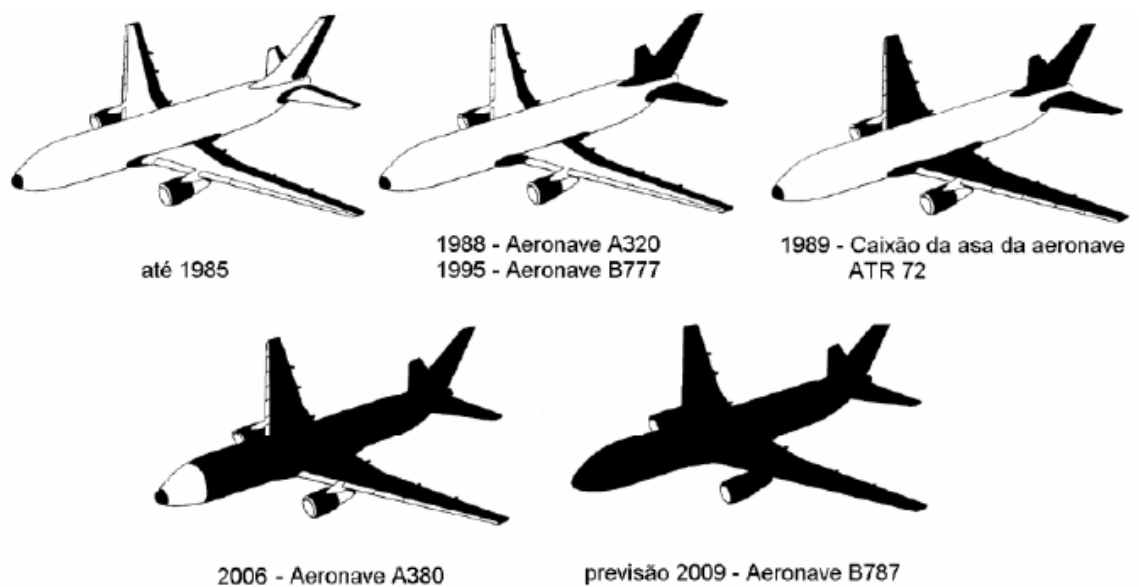


Figura 15 - Evolução dos materiais compósitos em aeronaves (Romariz, 2008).

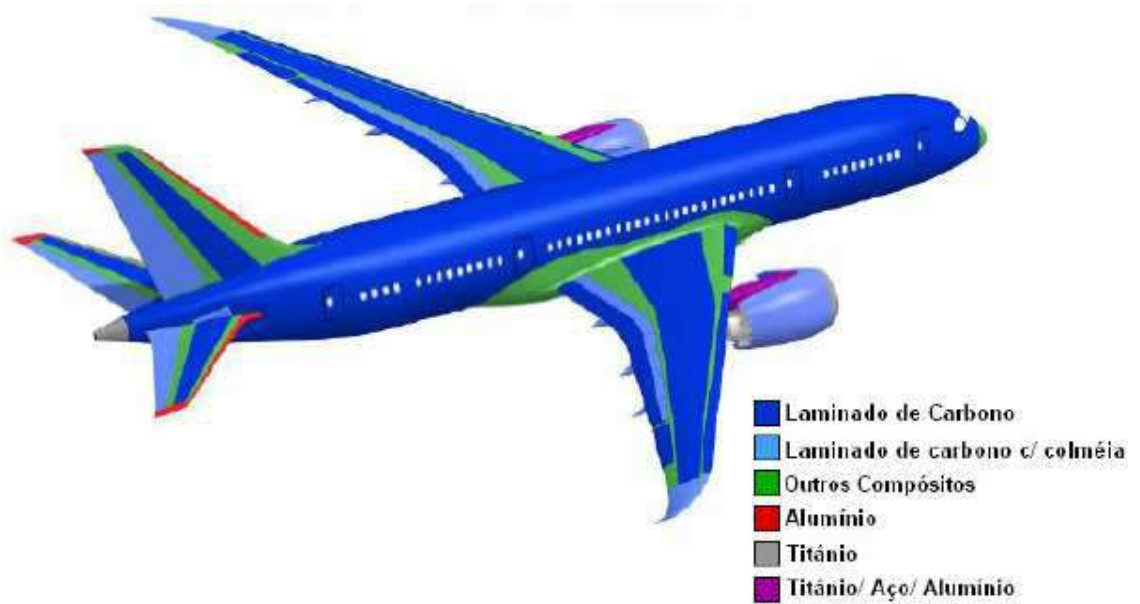


Figura 16 - Materiais da estrutura do avião Boeing 787 (Romariz, 2008).

Uma outra aplicação para os materiais compósitos, especificamente os de fibra de carbono, é na confecção de risers para a exploração de petróleo em águas profundas. Em águas profundas os compósitos de fibra de carbono substituem os materiais convencionalmente utilizados (aço, titânio e diversas ligas metálicas) porque esses materiais tradicionais sobrecarregariam a plataforma devido ao seu peso, tornando necessária a instalação na plataforma de sistemas de flutuação maiores e mais eficazes. Além disso, a utilização desses materiais tradicionais em águas mais profundas é mais arriscada pois eles podem fraturar devido ao seu próprio peso (Silva, 2008).

Tarnopol'skii *et al.* (1999) estudaram o uso de risers metal/compósito. Eles concluíram que havia a necessidade do riser possuir um liner metálico para garantir a estanqueidade (isolamento) do riser. A Figura 17 ilustra um riser metal compósito. A camada (1) consiste em material metálico cujo objetivo é garantir a estanqueidade do riser, conferir resistência as forças axiais e funcionar como mandril para o enrolamento das camadas posteriores de compósito. A camada (2) consiste em um compósito enrolado circunferencialmente (para conferir resistência à pressão externa e interna). As camadas (3,4) são compósitos dispostos de tal modo que o enrolamento seja

angular (para conferir resistência ao carregamento axial). A camada (5) consiste na camada protetora.

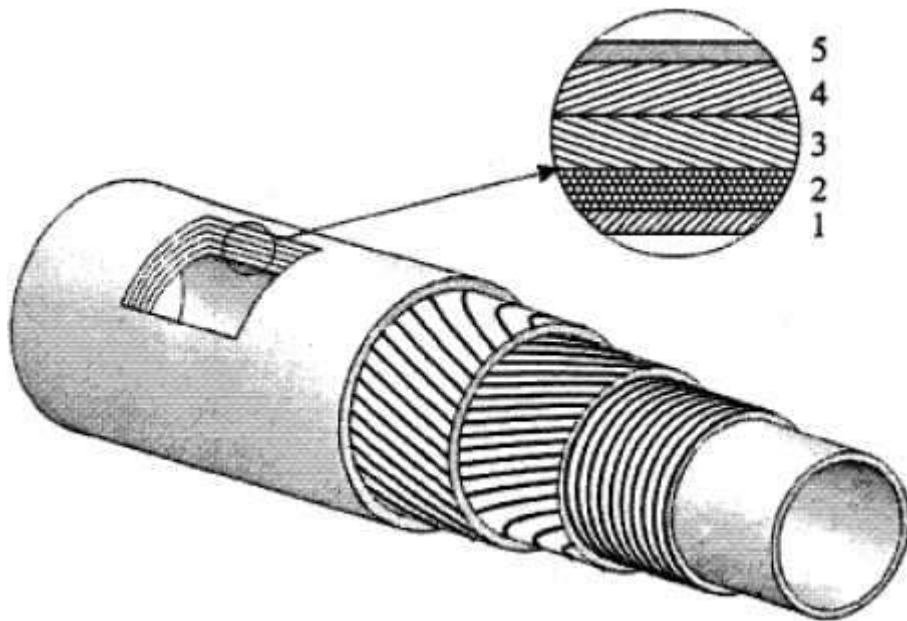


Figura 17 - Riser metal/compósito, onde: (1) liner interno metálico, (2) camada compósita de enrolamento circunferencial, (3,4) camada compósita de enrolamento angular e (5) camada de proteção externa (Tarnopol'skii, Kulakov *et al.*, 1999).

## 5 Produção da fibra de carbono

A fibra de carbono é um filamento longo e com aproximadamente 0,005-0,010 mm de diâmetro, cuja composição é de aproximadamente 93-95% de carbono (Queiroz, 2008).

As fibras de carbono são produzidas através da pirólise (processo de carbonização que, neste caso ocorre a uma temperatura de aproximadamente 1300 °C) de fibras orgânicas em atmosfera inerte. As fibras orgânicas precursoras utilizadas são piche do petróleo, raion e poliacrilonitrila (PAN), sendo esta última a mais utilizada na confecção das fibras (representa cerca de 90% das fibras de carbono produzidas mundialmente) uma vez que sua

microestrutura confere melhores propriedades de resistência à tração (Queiroz, 2008).

A Figura 18 ilustra as duas etapas do processo de fabricação da fibra de carbono mais comercializada (PAN). A primeira etapa consiste na fabricação da fibra orgânica precursora PAN. Nesta etapa é feita a polimerização da acrilonitrila e em seguida é feito o processo de fiação do polímero formado por via úmida. Após a fibra ser lavada e ter sua superfície tratada, ela segue para a segunda etapa. Na segunda etapa a fibra orgânica precursora sofre oxidação a uma temperatura de 250-350°C e em seguida segue para o processo de carbonização (aquecimento a uma temperatura de 1000-1500°C em atmosfera inerte). Por fim, a fibra tem sua superfície tratada com resina e tem-se então a fibra de carbono. É importante destacar que, na obtenção da fibra grafite, há ainda uma etapa posterior a carbonização e anterior ao tratamento da superfície denominada grafitização. Nesta etapa a fibra é tratada a uma temperatura que pode atingir 3000°, fazendo com que a fibra tenha um percentual maior de carbono (superior a 99%) (Queiroz, 2008).

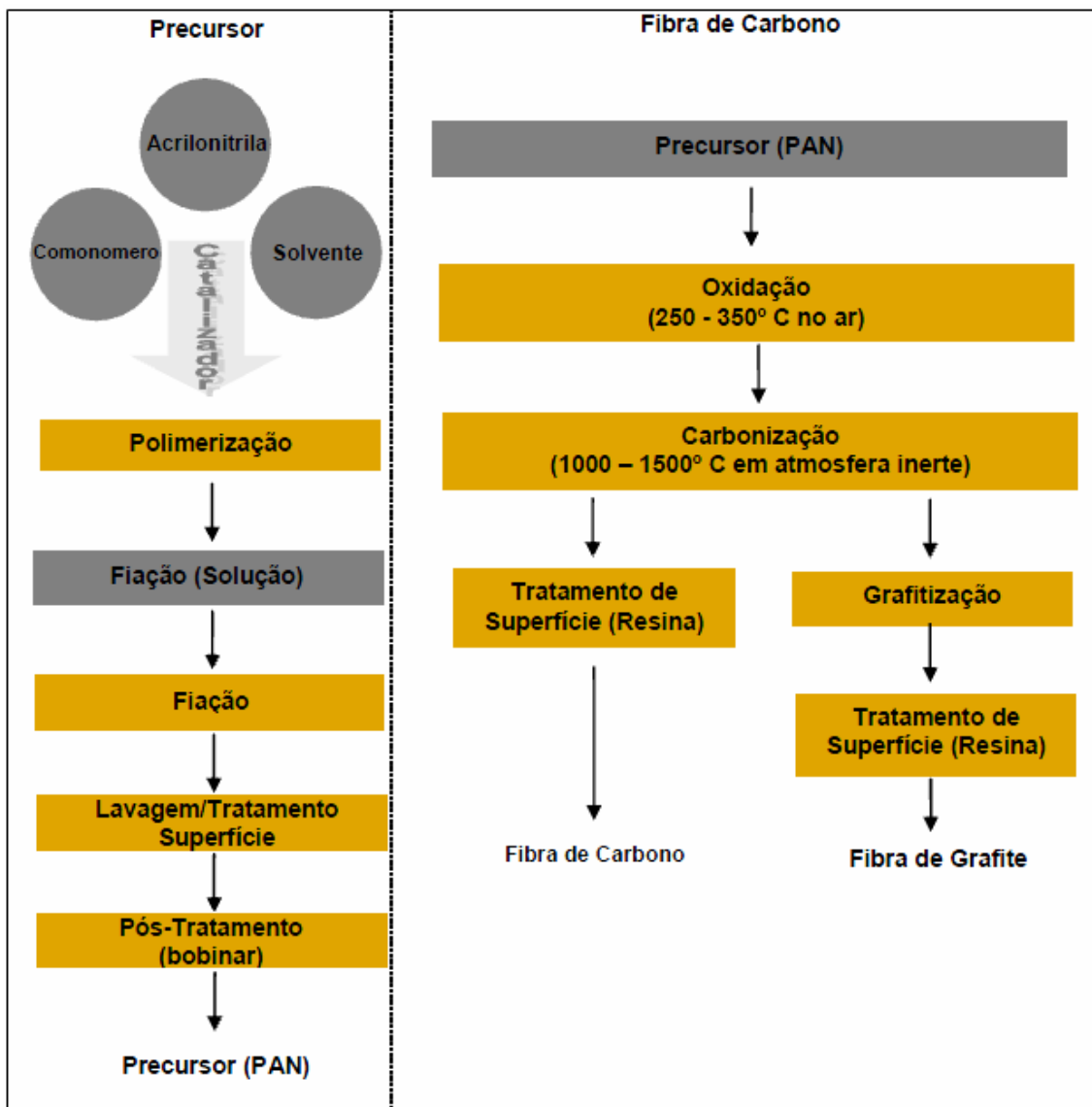


Figura 18 - Processo de obtenção da fibra de carbono e da fibra precursora PAN (Queiroz, 2008).

## 6 Mercado de produção de fibra de carbono

Os sete principais produtores mundiais de fibra de carbono são Toray Industries, Toho-Tenax, Mitsubishi Rayon, Hexcel corporation, Zoltek, Cytec e SGL Group – The Carbon Company, sendo as três primeiras listadas as detentoras de 70% do mercado (Queiroz, 2008).

Os EUA tem uma participação importante no mercado mundial de fibra de carbono, sendo responsável por cerca de 48% da produção mundial de fibra

de carbono PAN em 2007(department of defense). A Tabela 2 mostra a evolução da capacidade nominal de produção de fibra de carbono PAN entre 2003-2007. Nesta tabela é feita uma referência aos produtores DFARS (Defense Federal Acquisition Regulation Supplement). DFARS são as normas especiais regulatórias de compras para a área de defesa, que devem ser atendidas pelos produtores de fibras de carbono destinadas ao Departamento de Defesa dos EUA. Ao analisar os dados desta tabela, observa-se um aumento significativo da produção dos produtores que atendem às normas DFARS (Queiroz, 2008).

Tabela 2 - Capacidade nominal de produção de fibra de carbono PAN (Queiroz, 2008).

	2003	2004	2005	2006	2007
Produtores situados nos EUA (DFARS)	4.600	4.600	4.650	8.500	9.550
Produtores situados nos EUA (não DFARS)	11.300	11.300	10.800	14.000	14.000
Produtores situados fora dos EUA	18.378	18.378	20.454	22.704	24.904
Produção mundial	<b>34.278</b>	<b>34.278</b>	<b>35.904</b>	<b>45.204</b>	<b>48.454</b>

A Tabela 3 e a Tabela 4 trazem, de modo mais detalhado, os produtores de fibra de carbono PAN nos EUA, sendo a Tabela 3 relativa aos produtores de fibra de carbono que atendem a DFARS e a Tabela 4 relativa aos produtores que não atendem (Queiroz, 2008).

Tabela 3 - Produtores de fibra de carbono PAN nos EUA que atendem a DFARS (Queiroz, 2008).

Produtor (DFARS)	Hexcel	Cytec Engineered Materials	Toray Carbon Fibers America
Patente	Hexcel (EUA)	Cytec Industries (EUA)	Toray (Japão)
Local de fabricação do precursor	Decatur, Alabama	Greenville, South Carolina	Decatur, Alabama
Local de fabricação da fibra de carbono	Salt Lake City, Utah	Greenville e Rock Hill, South Carolina	Decatur, Alabama

Tabela 4 - Produtores de fibra de carbono PAN nos EUA que não atendem a DFARS (Queiroz, 2008).

Produtor (não DFARS)	Zoltek	Mitsubishi Rayon America (Grafil)	Toho Tenax América (Fortafil Fibers)	Carbon Fiber Technology
Patente	Zoltek (EUA)	Mitsubishi Rayon Corp (Japão)	Teijin – Toho Tenax (Japão)	SGL Carbon Group (Alemanha) e Aldila Inc (EUA)
Local de fabricação do precursor	Hungria	Japão	Japão	Alemanha
Local de fabricação da fibra de carbono	Abilene, Texas	Sacramento, California	Rockwood, Tennessee	Evanston, Wyoming

Com relação à produção de fibra de carbono no Brasil, pode-se dizer que o Brasil não é um produtor de fibra de carbono de alto desempenho, mas apenas possui plantas industriais do tipo piloto (Queiroz, 2008).

## 7 Processos de produção de tubos compósitos

Os processos de produção de tubos compósitos de matriz polimérica reforçada mais relevantes são: pultrusão, mesa de rolamento, processo Drostholm e enrolamento filamentar (Silva, 2008).

### 7.1 Pultrusão

A pultrusão é um processo de produção contínuo, onde as fibras de reforço (na forma de fios ou mantas) passam por prateleiras ou rolos de tal modo que, com o auxílio de guias, fiquem corretamente posicionadas entre as prateleiras e o molde e em seguida sejam impregnadas ao passarem por banho de resina. Esse material tem a sua forma corrigida através de um



sistema de pré-forma e posteriormente segue para um molde de cura, onde o excesso de resina é retirado e o material é curado (Silva, 2008).

A Figura 19 ilustra a pultrusão de um perfil retangular. Entretanto, para que as peças sejam tubulares, é necessário que elas sejam moldadas em um mandril de seção constante (Silva, 2008).

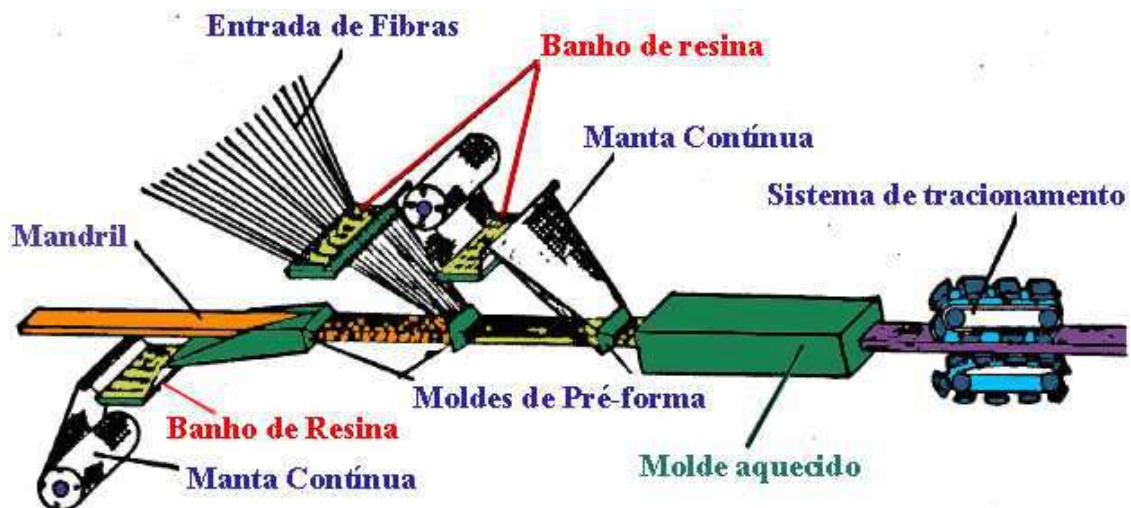


Figura 19- Pultrusão de seção retangular (Silva, 2008).

## 7.2 Mesa de rolamento

O processo de mesa de rolamento é um processo utilizado na fabricação de tubos de pequena espessura e diâmetro (até 114 mm), onde fibras pré-impregnadas são enroladas ao redor de um mandril e em seguida são pressionadas por uma mesa. Cada seção é posteriormente curada, retirada do mandril e cortada (Silva, 2008).

Apesar de este método ser rápido ele é muito trabalhoso. A Figura 20 ilustra o processo de mesa de rolamento (Silva, 2008).



Figura 20 - Processo de produção de tubos através de mesa de rolamento (Silva, 2008).

### 7.3 Processo Drostholm

O processo Drostholm produz tubos contínuos através do enrolamento de fibras contínuas e fibras picadas em um mandril. Nesse processo a resina é adicionada a medida que a fibra é enrolada (Silva, 2008). A Figura 21 ilustra esse processo.



Figura 21 - Processo Drostholm (Silva, 2008).

É importante destacar que neste processo, devido à característica diferenciada do mandril, são produzidos tubos de qualquer comprimento. Entretanto este processo tem como desvantagens a baixa velocidade de

rotação (para não projetar a resina para fora) e a dificuldade de produzir tubos de diâmetros diferentes, já que é necessário trocar o sistema de mandril, o que demanda tempo (Silva, 2008).

#### 7.4 Enrolamento filamental

No processo de enrolamento filamental é feito um enrolamento contínuo da fibra com a resina em um mandril rotatório. Essa técnica é bastante rápida e precisa no enrolamento de multicamadas (Silva, 2008).

O enrolamento filamental pode ser efetuado através de duas técnicas, o enrolamento molhado e o enrolamento *prepreg*. No enrolamento molhado as fibras são banhadas com resina e posteriormente são enroladas no mandril, como ilustrado na Figura 22 (Silva, 2008).

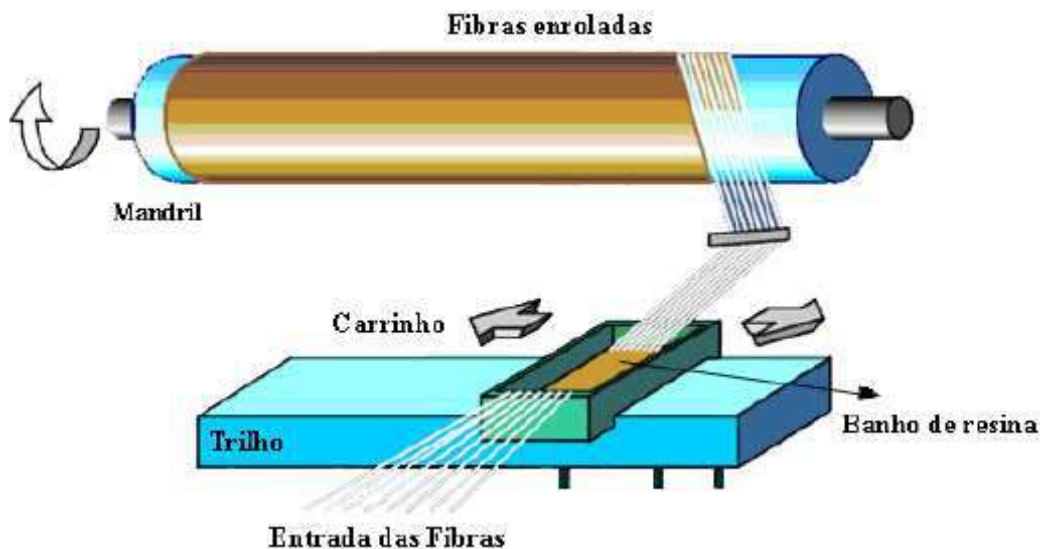


Figura 22 - Ilustração do enrolamento molhado (Silva, 2008).

No enrolamento *prepreg* a fibra impregnada está disposta em forma de fitas e é então enrolada no mandril, como ilustrado na Figura 23 (Silva, 2008).



Figura 23 - Processo de enrolamento por *prepreg* (Silva, 2008).

O enrolamento molhado é a técnica mais utilizada na produção de tubos de matriz termorrígida reforçados com fibras. As vantagens desta técnica frente a *prepreg* são: menor tempo de enrolamento, menor custo do material maior facilidade para variar a formulação da resina (Zhao, Mantell *et al.*, 2001).

Dentro deste contexto, neste trabalho foram confeccionados materiais compósitos de fibra de carbono e resina epoxídica com o objetivo de serem aplicados como materiais de engenharia.

## 8 Metodologia

### 8.1 Materiais

- Resina epoxídica do tipo éter diglicidílico do bisfenol-A (DGEBA) - fabricante: Shell Química S.A.; grau de pureza: comercial; nome comercial: Epon 828; contendo 192eq/g de grupos epoxídicos; seca previamente a vácuo a uma temperatura de 80<sup>o</sup>C-90<sup>o</sup>C durante duas horas.
- Polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) - fabricante: Petroflex Ind. e Com.; nome comercial: Liquiflex-H; contendo 0,806meq/g de grupos

hidroxílicos; seco previamente a vácuo a uma temperatura de 80°C durante duas horas.

- Tolueno diisocianato (TDI) – fabricante: Bayer S. A.; usado como recebido.
- Anidrido metil-tetrahidroftálico (87-99 %), contendo catalisador 2-etil-4-metil-imidazol (1 a 7%) – fabricante: Hunstman; nome comercial: Aradur HY 2123; usado como recebido.
- Tecido de fibra de carbono – fabricante: Fibertex; nome comercial: CC – 0500.

## 8.2 Equipamentos

A seguir são listados os equipamentos utilizados neste trabalho, sem mencionar as aparelhagens utilizadas de modo rotineiro no laboratório.

- Máquina Universal de Ensaio Instron, modelo 5569.
- Impacto instrumentado Ceast, modelo Resil Impactor, martelo do tipo Izod.
- Analisador dinâmico-mecânico (DMTA), modelo Q-800 – TA Instruments.

## 8.3 Métodos

### 8.3.1 Síntese do EPI 20 (copolímero de resina epoxídica e 20 phr de PBLH modificado com grupos Isocianatos - NCO) com 5% de NCO livre

Primeiramente, foram adicionados aproximadamente 30g de PBLH em um balão de 100 mL. Em um outro balão de 250mL, foram adicionados 110g de resina epóxi e 4-5 gotas de DBTL (dibutil dilaurato de estanho) – usado como catalisador. Em seguida, sob agitação magnética, foram colocados em banho de óleo a aproximadamente 90°C e ligados à bomba de vácuo para

retirada da água e do ar dissolvido. Após 1h30 o PBLH foi resfriado, ainda sob vácuo. Em seguida, foram transferidos 20g do PBLH seco para um balão de três bocas e então adicionados 3,2 mL de TDI (tolueno diisocianato). O meio reacional foi mantido a 70°C durante duas horas, sob agitação mecânica e sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

Cálculo da quantidade de TDI utilizada na reação:

$$(a \cdot 100 \cdot b^5 + a \cdot 7,5 \cdot c \cdot 46) / (d \cdot 48 - b^5) = 19,65g \text{ TDI --- } 100g \text{ PBLH}$$

Onde:

a - constante

b - n<sup>o</sup>. de NCO livre no PBLHNCO

c - n<sup>o</sup>. OH<sup>-</sup> livre no PBLH em mg/KOH

d - n<sup>o</sup>. NCO livre do TDI

19,65g TDI --- 100g PBLH

3,93g TDI --- 20g PBLH

Densidade do TDI = 1,22g/mL → 3,93g TDI --- 3,22ml de TDI

Finalizada a reação do PBLH com o TDI, foram adicionados 100g da resina seca ao balão. O meio reacional foi mantido a 80°C por 2h e sob agitação mecânica.

Ao final da reação, as bolhas de ar foram retiradas à vácuo.

A Figura 24 ilustra a síntese do PBLHNCO e do EPI.

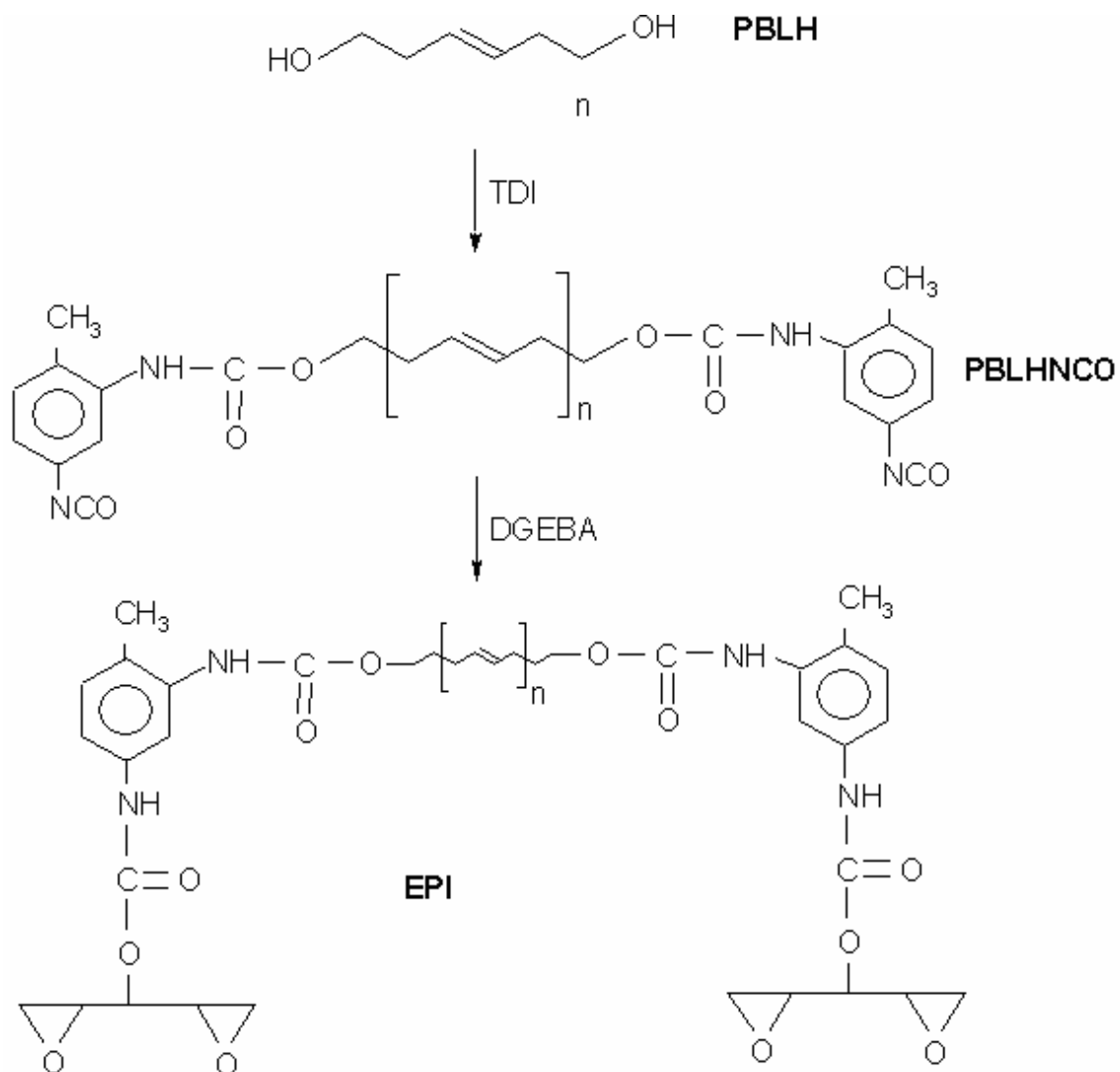


Figura 24 - Síntese do PBLHNCO e do EPI (Barcia, 2003).

### 8.3.2 Síntese do EPI 10 (copolímero de resina epoxídica e 10 phr de PBLH modificado com grupos Isocianatos - NCO) com 5% de NCO livre

O preparo do EPI 10 foi feito a partir da diluição da solução mãe, EPI 20, com resina epoxídica. A cada 120 g de EPI 20 são adicionados 100 g de resina epoxídica.

### **8.3.3 Síntese do EPI 5 (copolímero de resina epoxídica e 5 phr de PBLH modificado com grupos Isocianatos - NCO) com 5% de NCO livre**

O preparo do EPI 5 foi feito a partir da diluição da solução mãe, EPI 20, com resina. A cada 120 g de EPI 20 são adicionados 300 g de resina epoxídica.

### **8.3.4 Processo de cura das amostras**

As amostras confeccionadas neste trabalho foram curadas com o endurecedor anidrido metil-tetrahidroftálico na proporção de 1:1 (m/m) de resina: endurecedor.

A cura dos materiais foi feita misturando-se o endurecedor na matriz epoxídica com o auxílio de um bastão de vidro. Em seguida esse material foi vertido em moldes de silicone e submetido a um processo de cura de 3h a 80°C, 2h a 110°C e 1h a 130°C.

A Tabela 5 apresenta a descrição da composição dos materiais sintetizados neste trabalho, os quais foram posteriormente utilizados na confecção dos compósitos.



Tabela 5- Descrição da mistura e dos copolímeros confeccionados neste trabalho.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição do material</b>
Resina	Resina epoxídica curada com anidrido metil tetrahidroftálico.
EPI 5	Resina epoxídica modificada com 5 phr de PBLHNCO, curada com anidrido metil-tetrahidroftálico.
EPI 10	Resina epoxídica modificada com 10 phr de PBLHNCO, curada com anidrido metil-tetrahidroftálico.
EPI 20	Resina epoxídica modificada com 20 phr de PBLHNCO, curada com anidrido metil-tetrahidroftálico.
EPH 10	Mistura física da resina epoxídica com 10 phr de PBLH curado com anidrido metil tetrahidroftálico.

### **8.3.5 Confeção dos compósitos com fibra de carbono não modificada**

A Tabela 6 descreve os compósitos com fibra de carbono não funcionalizada confeccionados neste trabalho.

Tabela 6 - Descrição dos compósitos com fibra de carbono não funcionalizada confeccionados neste trabalho.

	<b>Amostra</b>	<b>Matriz</b>
<b>Fibra não modificada</b>	VDL101	RE
	VDL102	EPI 5
	VDL104	EPI 10
	VDL105	EPI 20
	VDL110	EPH 10

Para confeccionar o compósito VDL 101, foram cortados 5 tapetes de fibra de carbono com 30 cm de comprimento e 15 cm de largura. Eles foram laminados com resina, utilizando o anidrido como endurecedor, seguindo o seguinte procedimento:

- I. Forrar internamente a forma com papel celofane.
- II. Adicionar a resina com o endurecedor sobre o papel celofane.
- III. Colocar o tapete de fibra de carbono sobre a resina com endurecedor, pressionando o mesmo. Adicionar sucessivas camadas de resina com endurecedor e fibra, tomando o cuidado de espalhar a resina com um rolo metálico sobre a fibra (para a retirada das bolhas). É importante também que as camadas internas de resina sejam bem finas, enquanto que as externas devem ser um pouco mais espessas.
- IV. Curar o compósito (3h a 80°C, 2h a 110°C e 1h a 130°C).

A confecção dos demais compósitos com fibra de carbono não funcionalizada foi feita de modo semelhante ao compósito VDL 101, substituindo-se somente a matriz utilizada.

### 8.3.6 Confeção dos compósitos com fibra de carbono funcionalizada com EPI 10

A Tabela 7 descreve os compósitos com fibra de carbono funcionalizada com EPI 10 confeccionados neste trabalho.

Tabela 7 - Descrição dos compósitos com fibra de carbono funcionalizada com EPI 10 confeccionados neste trabalho.

	<b>Amostra</b>	<b>Porcentagem de NCO livre na fibra</b>	<b>Matriz</b>
<b>Fibra modificada</b>	VDL109	10	RE
	VDL103	10	EPI 5
	VDL106	10	EPI 10
	VDL107	10	EPI 20
	VDL108	20	EPI 10

A confecção do compósito VDL 109 pode ser dividida em duas etapas, a funcionalização da fibra e a laminação dos compósitos.

#### I. Funcionalização da fibra com EPI 10 com 10% de NCO livre

Primeiramente os tapetes são lavados para tirar a fina camada de resina que envolve a fibra. Essa lavagem é feita mantendo os tapetes sob refluxo em THF durante 24h. Após a lavagem o solvente evaporando durante 24h a temperatura ambiente.

As fibras de carbono foram colocadas em um reator de 2L e em seguida foram adicionados 1,5 L de THF.

Em seguida o reator foi colocado em banho de óleo a 70°C. Quando a temperatura foi estabilizada, foram adicionados 2,9 mL de TDI. A reação foi mantida durante 2 horas, sob refluxo de THF e atmosfera de N<sub>2</sub>.

Depois de duas horas, foram adicionados 10g de PBLH ao meio reacional contendo a fibra e foi mantido a 70°C, durante 2 horas.

Finalmente, foram adicionados 100g de resina epoxídica e 4 gotas de DBTL e a reação foi mantida por 2 horas a 70°C. Ao término da reação, o solvente foi evaporado durante 24h a temperatura ambiente.

#### Cálculo da quantidade de TDI utilizada na reação:

$$(a \cdot 100 \cdot b \cdot 10 + a \cdot 7,5 \cdot c \cdot 46) / (d \cdot 48 - b \cdot 10) = 35,39 \text{g TDI} \text{ --- } 100 \text{g PBLH}$$

Onde:

a - constante

b - n°. de NCO livre no PBLHNCO

c - n°. OH<sup>-</sup> livre no PBLH em mg/KOH

d - n°. NCO livre do TDI

35,39g TDI --- 100g PBLH

3,54g TDI --- 10g PBLH

Densidade do TDI = 1,22g/mL → 3,54g TDI --- 2,90 ml de TDI

#### II. Laminação com resina+ anidrido

Procedimento semelhante ao descrito na seção 8.3.5.

A confecção dos demais compósitos com fibra de carbono funcionalizada foi feita de modo semelhante ao compósito VDL 109, substituindo-se somente a matriz utilizada no caso dos compósitos VDL 103, VDL 106 e VDL 107.

No caso do compósito VDL 108, além da substituição da matriz, também foi adicionada uma maior quantidade de NCO em excesso. O cálculo da quantidade de TDI utilizada na reação de funcionalização da fibra de carbono no compósito VDL108 foi:

$$(a100 \cdot b20 + a7,5 \cdot c46) / (d48 - b20) = 83,75g \text{ TDI} \text{ --- } 100g\text{PBLH}$$

Onde:

a - constante

b - n°. de NCO livre no PBLHNCO

c - n°. OH<sup>-</sup> livre no PBLH em mg/KOH

d - n°. NCO livre do TDI

83,75g TDI --- 100gPBLH

8,375g TDI --- 10g PBLH

Densidade do TDI = 1,22g/mL → 3,375g TDI --- 6,86 ml de TDI

## 8.4 Caracterizações

### 8.4.1 Ensaio de resistência à tração

As matrizes curadas, que foram utilizadas na confecção dos compósitos, foram submetidos ao teste de resistência à tração. Este teste avalia a resistência dos materiais quando estes são submetidos a um carregamento axial, onde apenas existe a tensão normal. Ao efetuar este ensaio, o corpo de prova sofre uma tensão que possui a mesma direção de sua deformação, como ilustrado na Figura 25.



Figura 25 - Ilustração de um corpo de prova submetido a um teste de resistência à tração (Barcia, 2003).

O teste de resistência à tração foi efetuado com a máquina de ensaios universal Instron 5569, a temperatura ambiente, de acordo com método ASTM D638. O teste foi efetuado com uma média de 7 corpos de provas a uma velocidade de 1,5 mm/min seguindo as dimensões ilustradas na Figura 26. É importante destacar também que a espessura dos corpos de prova obedeceram a uma espessura de aproximadamente 3 mm.

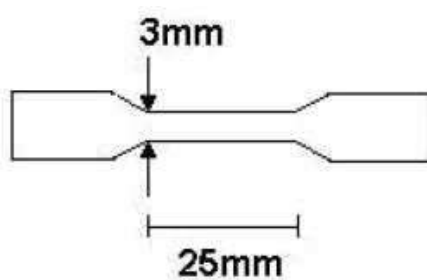


Figura 26 - Ilustração frontal das dimensões de um corpo de prova submetido a um teste de resistência à tração (Zaioncz, 2009).

#### 8.4.2 Ensaio de resistência ao impacto

As matrizes curadas, que foram utilizadas na confecção dos compósitos, foram submetidos ao teste de resistência ao impacto. Este teste avalia a capacidade de um material resistir a uma carga (impacto do martelo) durante um pequeno intervalo de tempo. Em geral, a resistência ao impacto (resiliência) é expressa como uma razão entre a energia absorvida pelo corpo de prova e a área da seção reta fraturada. Entretanto, a resiliência também pode ser expressa como uma razão entre a energia absorvida pelo corpo de prova e a largura ou espessura do corpo.

As energias associadas ao início da trinca, propagação da trinca e fratura do corpo de prova podem ser obtidas a partir da área abaixo da curva do gráfico de Força *versus* deslocamento, como mostrado na Figura 27 e Figura 28.

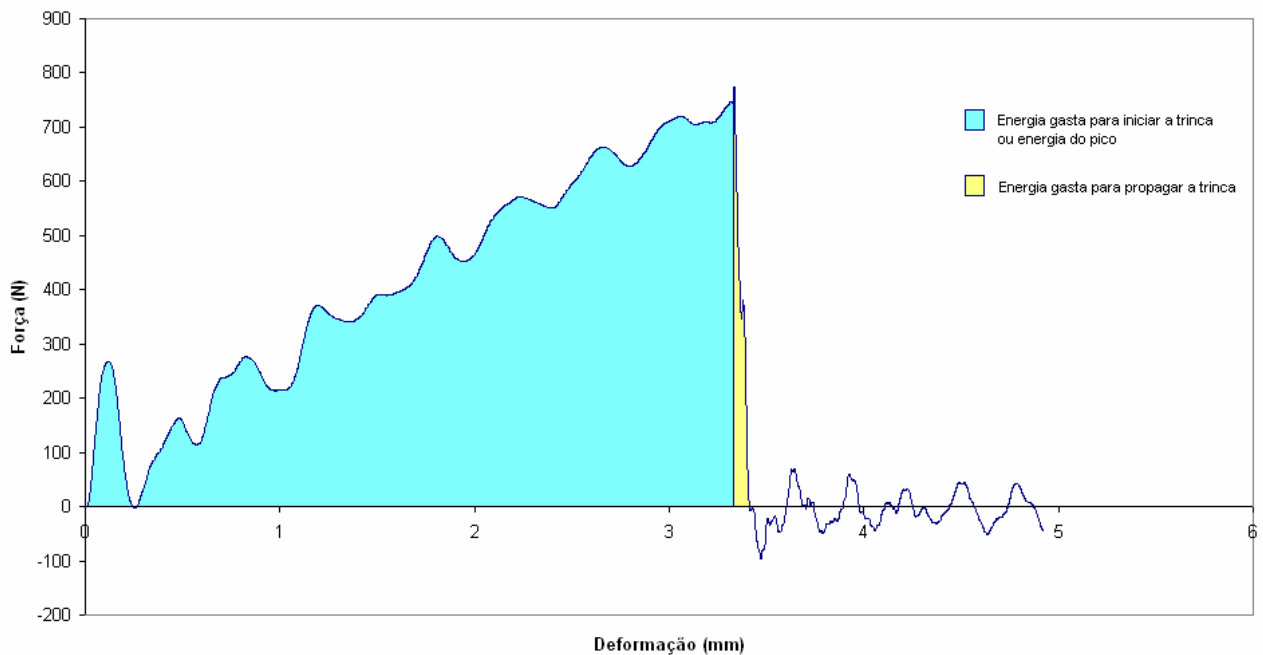


Figura 27 - Ilustração das energias associadas ao início da trinca e propagação da trinca obtidas em um ensaio.

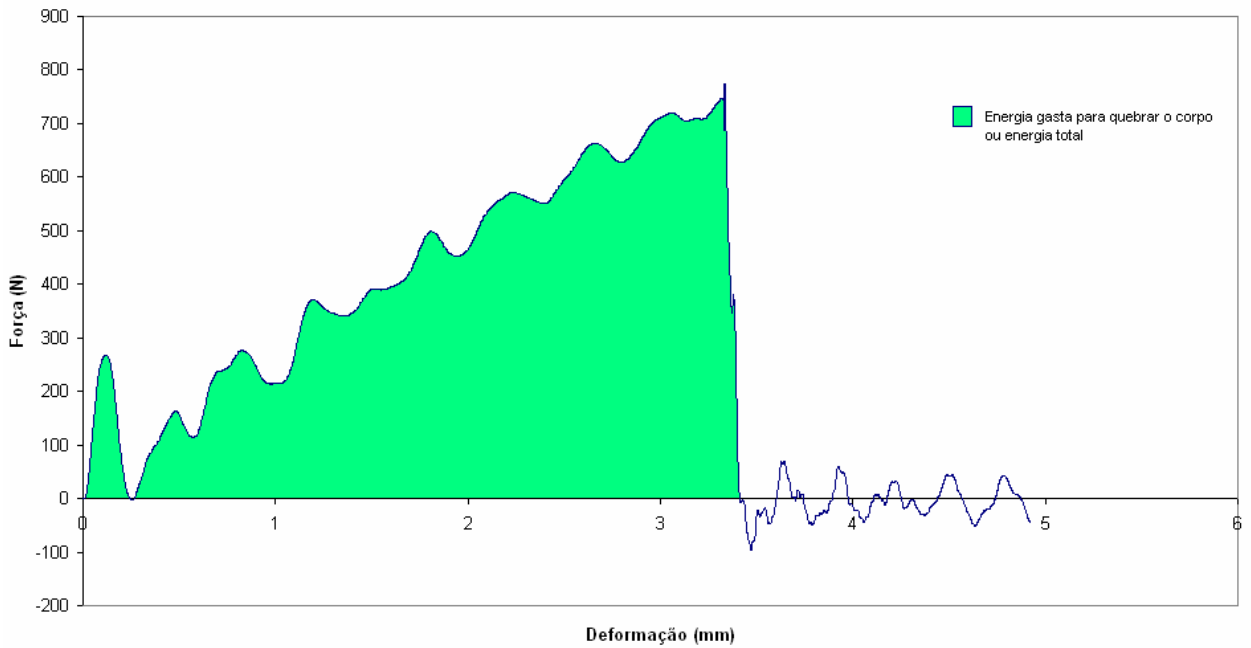


Figura 28 - Ilustração da energia associada a quebra do material obtida em um ensaio.

Quanto aos martelos utilizados neste ensaio, eles podem ser de dois tipos, Izod ou Charpy. A utilização de um destes martelos implicará em mudanças no posicionamento do corpo de prova no equipamento de análise. Enquanto no ensaio com o martelo do tipo Charpy o corpo de prova é escorado em dois pontos, no ensaio com o martelo do tipo Izod o corpo de prova é preso em apenas um ponto (Barcia, 2003). A Figura 29 ilustra os diferentes posicionamentos de prova.



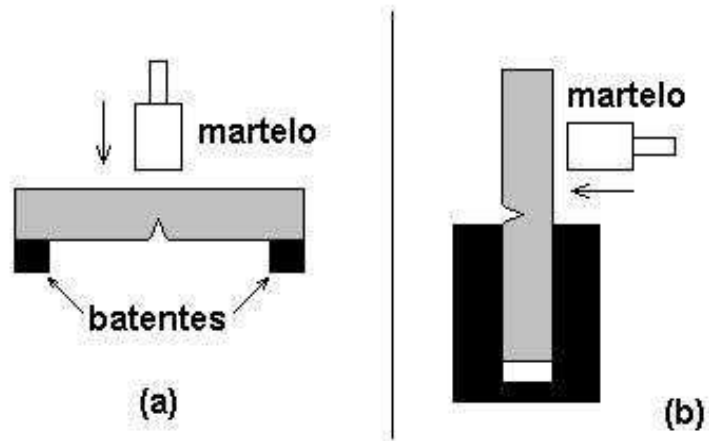


Figura 29 - Posicionamento dos corpos de prova no ensaio com o martelo do tipo Charpy (a) e Izod (b) (Barcia, 2003).

Neste trabalho foi utilizado um martelo do tipo Izod em um equipamento CEAST, modelo Resil impactor, para testes de impacto instrumentado com escala de ângulo acoplada que varia de 0 a 150°. Este equipamento está ilustrado na Figura 30.

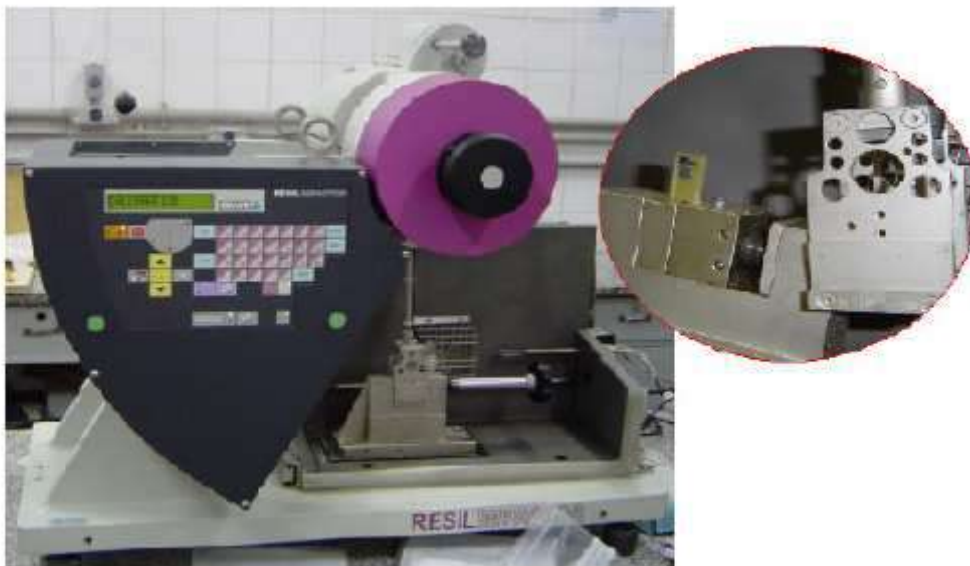


Figura 30 - Equipamento Resil impactor (Zaioncz, 2009).

Foram utilizados, em média, 10 corpos de prova para cada amostra, estando a geometria e dimensão destes corpos ilustrada na Figura 31.



Figura 31 - Dimensões do corpo de prova do teste de impacto instrumentado.

É também importante destacar que, devido à característica quebradiça da resina epoxídica, não foram efetuados entalhes nos corpos de prova (Gonzalez, 2006). As demais condições do ensaio foram: ângulo de 150°C, velocidade de 3,46 m/s e martelo de 4,00J.

#### 8.4.3 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

As propriedades dinâmico-mecânicas tanto das matrizes curadas quanto dos compósitos foram medidas em equipamento Q-800 da TA Instruments. Através deste ensaio são obtidas curvas do módulo de armazenamento (ou módulo elástico), módulo de perda (ou viscoso) e  $\tan \delta$  (razão entre módulo elástico e módulo de dissipação viscosa). Neste estudo, o valor da  $T_g$  foi retirado do pico máximo de  $\tan \delta$ . As curvas de módulo de armazenamento (storage módulos) e  $\tan \delta$  foram obtidas em uma faixa de temperatura de 25 a 200 °C, utilizando um método de rampa de temperatura de 3°C/min (matriz curada) e 2°C/min (compósitos).

Os corpos de prova das matrizes curadas são de geometria retangular com dimensões de aproximadamente 30mm (comprimento) X 12,5mm (largura) X 3,0mm (espessura). Enquanto os compósitos possuem dimensões de comprimento, largura e espessura de aproximadamente 60mm (comprimento) X 12,5mm (largura) X 3,0mm(espessura).

A garra utilizada neste ensaio foi do tipo flexão em três pontos (three point bending), utilizando uma amplitude de oscilação de 30  $\mu\text{m}$  (matriz curada) e 20  $\mu\text{m}$  (compósito). A garra utilizada neste ensaio está ilustrada na Figura 32.



Figura 32 - Garra do tipo flexão em três pontos do equipamento Q-800 da TA Instruments (Zaioncz, 2009).

## **9 Resultados e discussão**

### **9.1 Matriz**

As matrizes utilizadas na confecção dos compósitos de fibra de carbono tiveram as suas propriedades dinâmico-mecânicas bem como suas propriedades de resistência à tração e resistência ao impacto avaliadas. As matrizes constituintes dos compósitos foram: resina, EPI 5, EPI 10, EPI 20 e EPH 10.

#### **9.1.1 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)**

Ao efetuar a análise térmica dinâmico-mecânica de uma mistura de dois polímeros de diferentes Tgs e miscíveis entre si, o novo material deve

apresentar uma Tg intermediária a esses dois materiais. Porém, ao efetuar a mesma análise com dois polímeros de diferentes Tgs e imiscíveis entre si, o gráfico de tan delta *versus* temperatura apresentará dois picos, cada um proveniente de um polímero.

Na Figura 33 observa-se que os picos das amostras de EPI 5 e EPI 20 curadas com anidrido apresentaram uma Tg diferente da resina, enquanto o EPI 10 curado com o anidrido apresentou Tg semelhante à resina. Destaca-se também que o EPI 20 reduziu mais de 7°C a Tg. Isso indica a grande afinidade do PBLH com a matriz epoxídica.

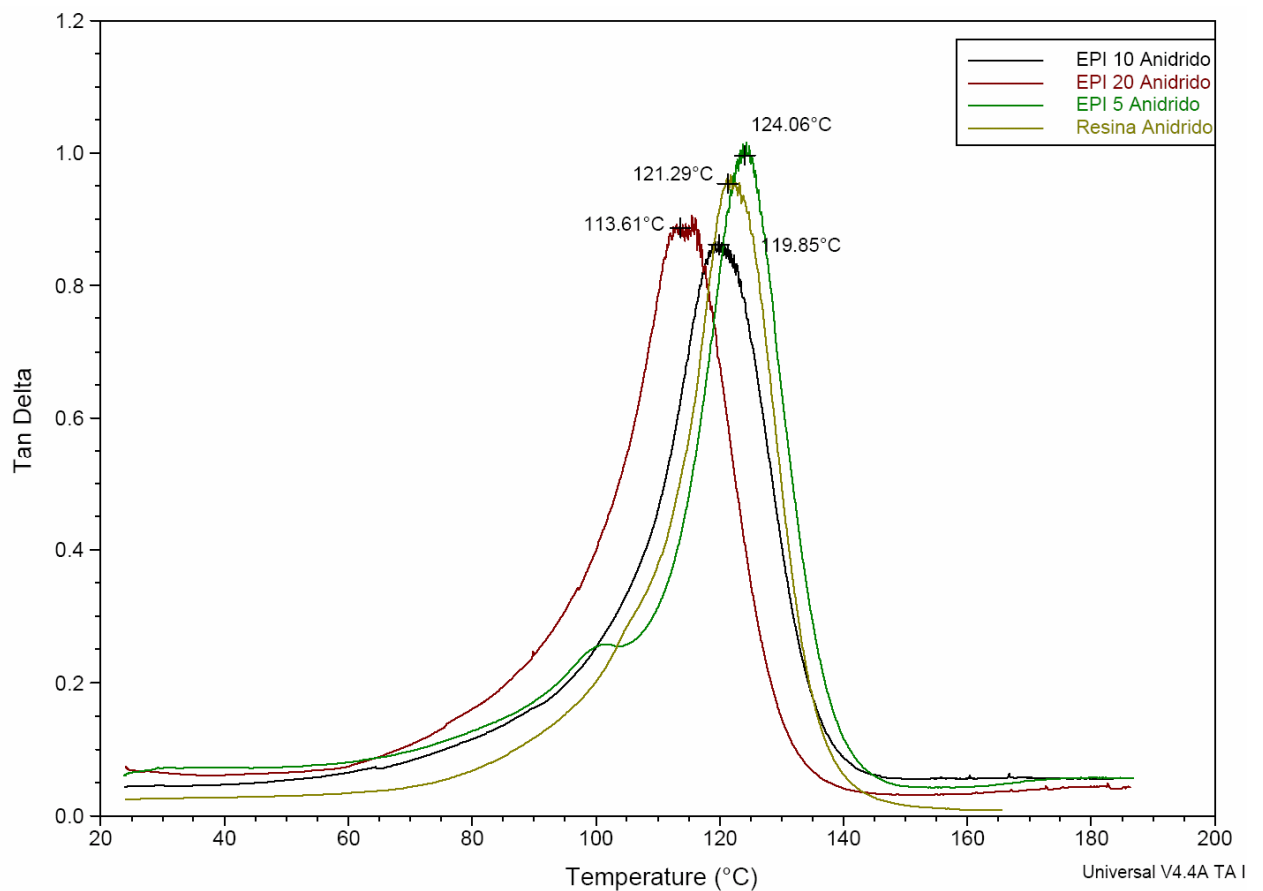


Figura 33 - Curva de tan delta *versus* temperatura das amostras de resina, EPI 5, EPI 10 e EPI 20.

### 9.1.2 Resistência à tração

Os resultados do ensaio de resistência à tração das matrizes constituintes dos compósitos são apresentados na Tabela 8. Ao analisar os resultados de carga máxima, observou-se um aumento desse valor frente à resina tanto pela incorporação do PBLH via mistura física (EPH 10) quanto pela incorporação do PBLH previamente funcionalizado com grupamentos NCO (EPI 5, EPI 10 e EPI 20). Entretanto, é importante destacar que o aumento da carga máxima foi muito mais significativo nas amostras contendo EPI. Acrescenta-se também que a carga máxima das amostras funcionalizadas tiveram seus valores diminuídos a medida que foi aumentada a fração de borracha na matriz epoxídica.

Com relação ao percentual de deformação, foi observado um aumento da deformação frente à resina nas amostras com PBLH funcionalizado com NCO, sendo os valores de deformação do EPI 5 e EPI 10 iguais (levando em consideração o erro associado à medida), enquanto a deformação do EPI 20 foi maior. Em contrapartida nesse quesito não foi observada uma variação relevante da mistura física frente à resina.

Ao avaliar a tensão máxima, foi observado um aumento da tensão tanto na amostra com PBLH incorporado via mistura física, quanto nas amostras com PBLH previamente funcionalizado com grupamento NCO. Os maiores valores de tensão foram observados para as amostras que contém EPI 5 e EPI 10 (sendo estes iguais levando-se em consideração o erro) seguidos pelas amostras de EPI 20 e EPH 10 (também com tensões máximas iguais levando-se em consideração o erro). A Figura 34 ilustra as curvas de tensão *versus* deformação.

O módulo de elasticidade é diretamente proporcional à tensão é inversamente proporcional à deformação. Ao avaliar esse parâmetro, observou que a resina apresentou um módulo igual aos das demais amostras, considerando o erro. Entretanto, ao comparar as matrizes modificadas entre si, observou-se que as amostras EPI5 e EPH10 apresentaram maiores valores de módulo elástico do que EPI 10 e EPI 20 (sendo estes últimos iguais considerando-se o erro). Uma justificava para o menor módulo dessas

amostras seriam a maior concentração de borracha e boa interação da borracha com a matriz epoxídica se comparado com a mistura física.

Tabela 8 - Resultados do ensaio de resistência à tração da resina, EPI 5, EPI 10, EPI 20 e EPH 10.

Amostra	Carga máxima (N)	Deformação (%)	Tensão máxima (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
Resina	319,01 ± 27,91	0,63 ± 0,05	19,07 ± 2,79	7588,66 ± 1008,99
EPI 5	892,82 ± 46,20	2,00 ± 0,19	63,03 ± 14,59	6409,79 ± 28,88
EPI 10	773,07 ± 31,15	1,90 ± 0,21	71,71 ± 14,96	5753,78 ± 329,20
EPI 20	609,82 ± 58,71	2,70 ± 0,37	33,96 ± 1,08	5791,22 ± 352,36
EPH10	410,91 ± 42,24	0,70 ± 0,10	35,68 ± 7,45	7073,85 ± 525,20

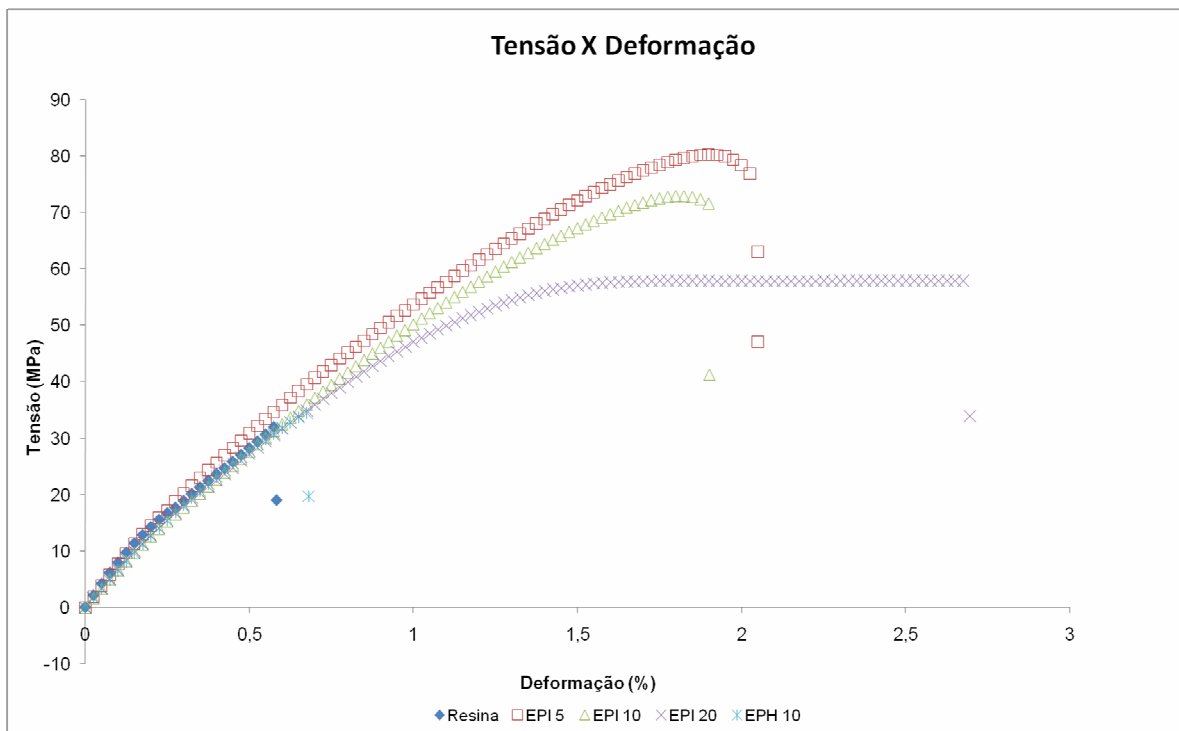


Figura 34 - Curva de tensão versus deformação da resina, EPI 5, EPI 10, EPI 20 e EPH 10.

### 9.1.3 Resistência ao impacto

Os resultados do ensaio de resistência ao impacto das matrizes constituintes dos compósitos são apresentados na Tabela 9 e Tabela 10. Ao efetuar o ensaio de resistência ao impacto dos sistemas curados com anidrido, foi observado que a maior parte da energia absorvida pelas amostras foi para iniciar a trinca. Esse resultado é consequência da característica quebradiça dos materiais em estudo. Além disso, observou-se que o aumento da concentração de PBLH funcionalizado na matriz epoxídica proporciona um aumento da resistência ao impacto. É importante destacar que, de fato, o EPI 20 possui maior resistência ao impacto que as demais amostras, pois o que ocasionou a menor resiliência do EPI 20 frente ao EPI 5 e EPI 10 (ambos curados com anidrido) foi o fato de esta amostra ter sido ensaiado com um martelo de maior energia. Enquanto a resina, o EPI5 e o EPI10 foram ensaiados com o martelo de 2,75J a 3,46m/s, o EPI 20 foi ensaiado com o martelo de 4,00J a 3,46m/s, uma vez que com o martelo de 2,75J não foi possível fraturar a amostra de EPI 20.

Com relação as energias associadas a propagação da trinca, não foram observadas variações significativas devido à incorporação da borracha na matriz.

A Figura 35 é uma ilustração gráfica da dependência da força *versus* energia em um ensaio de impacto instrumentado.

Tabela 9 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto da resina, EPI 5, EPI 10 e EPH 10 (ensaiadas com o martelo de 2,75J).

<b>Amostra</b>	<b>Resiliência (KJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Resiliência (J/m)</b>	<b>E (J) Propagação da Trinca</b>
<b>Resina</b>	9,25 ± 4,10	112,86 ± 49,46	0,07 ± 0,06
<b>EPI 5</b>	15,93 ± 3,71	198,50 ± 43,69	0,05 ± 0,01
<b>EPI 10</b>	23,50 ± 4,48	281,52 ± 49,36	0,04 ± 0,01
<b>EPH10</b>	9,38 ± 1,86	113,56 ± 21,84	0,06 ± 0,01

Tabela 10 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto do EPI 20 (ensaiado com o martelo de 4,0J).

Amostra	Resiliência (KJ/m2)	Resiliência (J/m)	E (J) Propagação da Trinca
EPI 20	13,47 ± 2,39	164,18 ± 26,63	0,03 ± 0,01

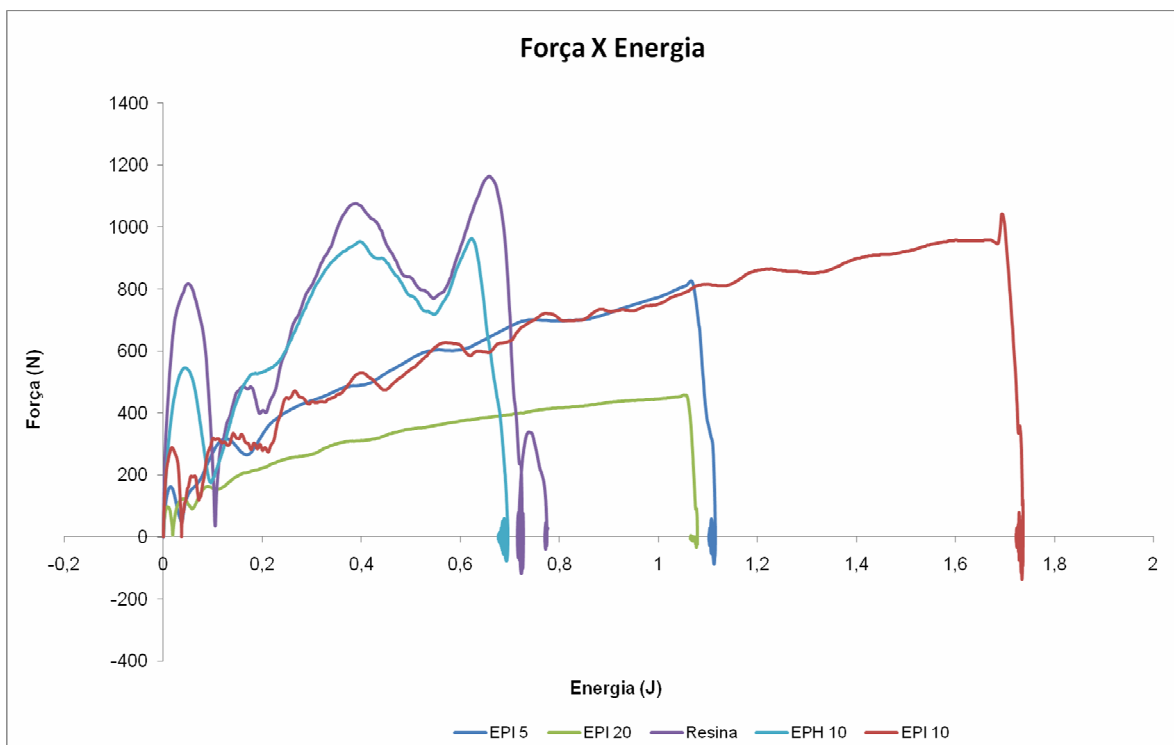


Figura 35 - Curva de força *versus* energia da resina, EPI 5, EPI 10, EPI 20 e EPH 10.



## 9.2 Compósitos

### 9.2.1 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

#### 9.2.1.1 Efeito da variação da matriz nas propriedades dinâmico mecânicas dos compósitos

A Figura 36 apresenta a curva de tan delta *versus* temperatura dos compósitos com fibra de carbono não modificada e a Tabela 11 apresenta a Tg destas mesmas amostras.

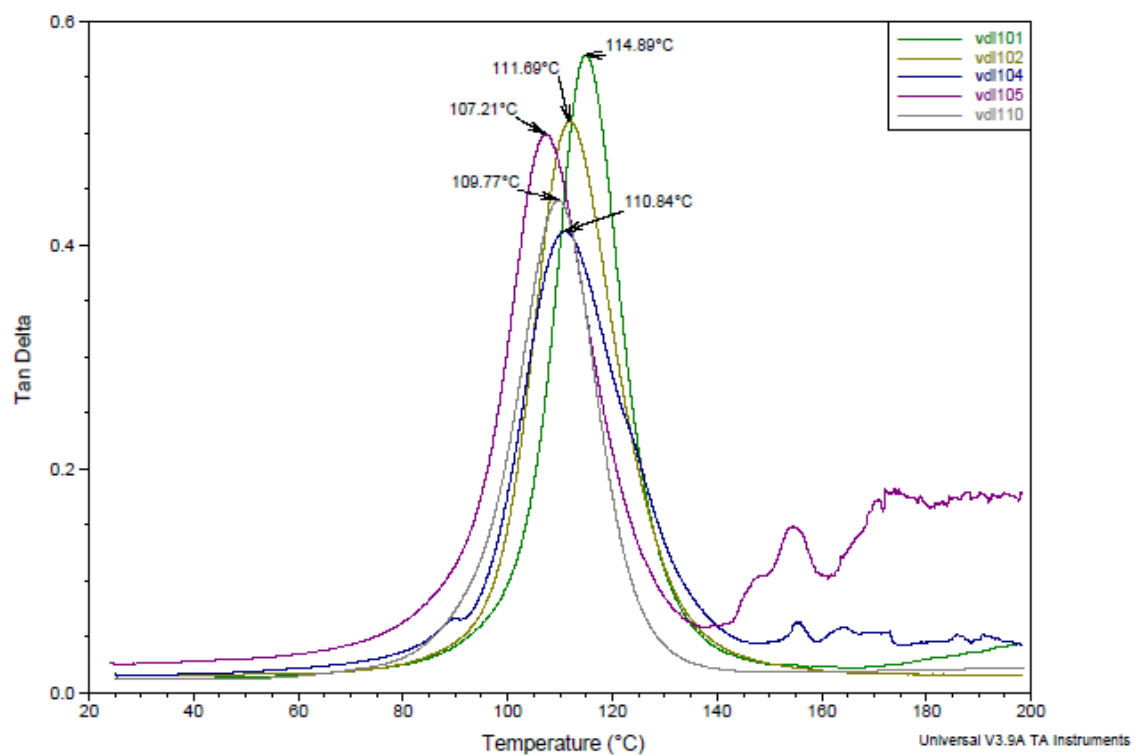


Figura 36 - Curva de tan delta *versus* temperatura dos compósitos com fibra não modificada.

Tabela 11 - Tg dos compósitos com fibra de carbono não modificada.

	<b>Amostra</b>	<b>Matriz</b>	<b>Tg (°C)</b>
<b>Fibra não modificada</b>	VDL101	RE	115
	VDL102	EPI 5	112
	VDL104	EPI 10	111
	VDL105	EPI 20	107
	VDL110	EPH 10	112

Ao avaliar o efeito da variação da matriz na temperatura de transição vítrea, observou-se um ligeiro decréscimo da Tg, frente ao compósito com matriz epoxídica pura (VDL 101). Ao funcionalizar a matriz epoxídica com 5 phr de PBLH (VDL102). O ligeiro decréscimo da Tg de 115°C (VDL101) para 112°C (VDL 102) pode ter sido resultado da introdução de segmentos flexíveis, PBLH, na matriz. Entretanto, destaca-se que ao funcionalizar a matriz epoxídica com 10 phr de PBLH (VDL104) e ao fazer uma mistura física contendo 10 phr de PBLH (VDL 110) houve um decréscimo da Tg de valor semelhante ao ocorrido com a amostra VDL 102, sendo seus valores 111°C e 112°C respectivamente. Ao avaliar a temperatura de vítrea da amostra VDL 105, cuja matriz epoxídica foi funcionalizada com 20 phr de PBLH, foi observada uma grande diminuição da Tg frente ao compósito com matriz epoxídica pura (VDL 101) devido a incorporação de uma grande quantidade de segmentos flexíveis, PBLH, na matriz.

A Figura 37 apresenta a curva do módulo de armazenamento *versus* temperatura dos compósitos com fibra não modificada. O módulo de armazenamento indica o quão elástico é um sistema, sendo o seu valor menor a medida que o sistema se torna mais elástico. Ao analisar as curvas do módulo de armazenamento, observou-se que a amostra VDL 102 (cuja matriz foi funcionalizada com 5 phr de PBLH) apresentou maior rigidez do que a amostra VDL101 (matriz composta de resina pura). Neste caso, o aumento do módulo, mesmo após a introdução de um segmento flexível, pode ser resultado

da forte adesão interfacial do PBLH com a matriz epoxídica. Ao observar o comportamento das amostras VDL104 (cuja matriz foi funcionalizada com 10 phr de PBLH) e VDL 105 (cuja matriz foi funcionalizada com 20 phr de PBLH), constatou-se uma maior rigidez no sistema com maior quantidade de borracha (VDL 105). Esse resultado também pode ser justificado pela forte adesão interfacial entre a borracha e a matriz epoxídica. Ao analisar o módulo de armazenamento amostra VDL 110 (cuja matriz é uma mistura física contendo 10 phr de PBLH) observou-se um módulo bem baixo, que pode ser justificado pela introdução de segmentos flexíveis na matriz bem como pela fraca adesão interfacial entre a borracha e a matriz epoxídica.

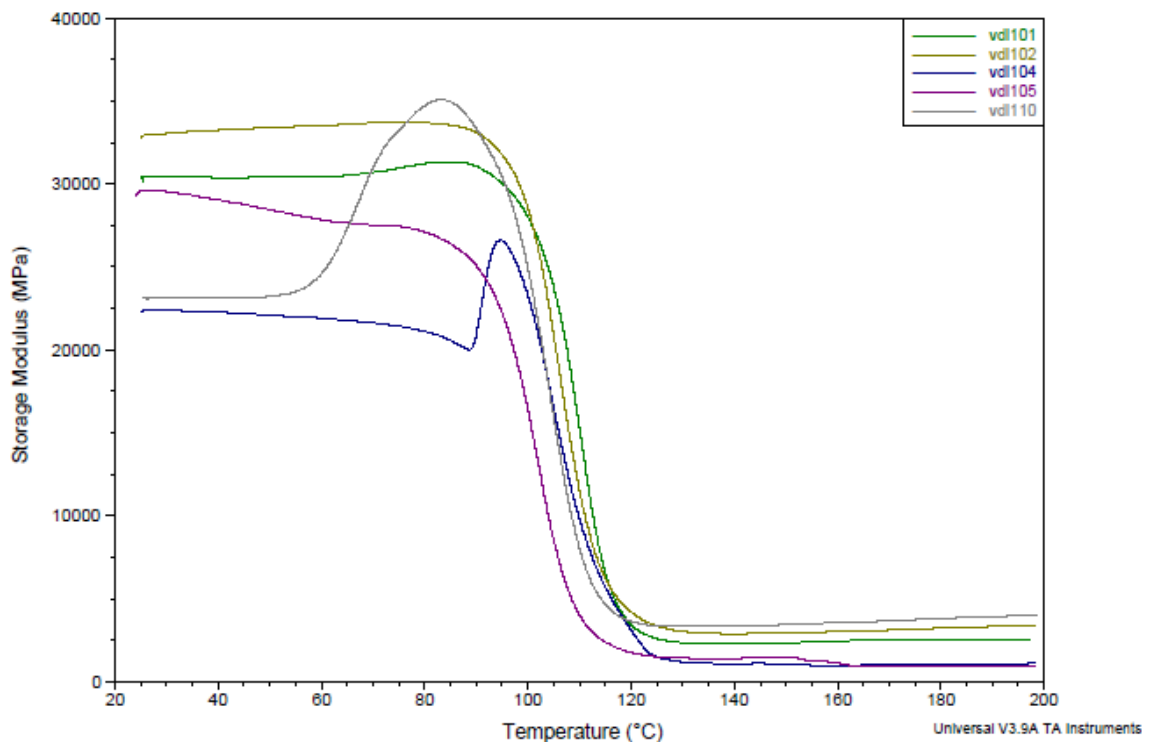


Figura 37 - Curva do módulo de armazenamento *versus* temperatura dos compósitos com fibra não modificada.

### 9.2.1.2 Efeito da funcionalização da fibra de carbono nas propriedades dinâmico mecânicas dos compósitos

A Tabela 12 apresenta a Tg dos compósitos laminados com resina.

Tabela 12 - Tg dos compósitos laminados com resina.

	<b>Amostra</b>	<b>Porcentagem de NCO livre na fibra</b>	<b>Matriz</b>	<b>Tg (°C)</b>
<b>Fibra não modificada</b>	VDL101	-	RE	115
<b>Fibra modificada</b>	VDL109	10	RE	116

A Figura 38 compara o efeito da modificação da fibra nas curvas do módulo de armazenamento *versus* temperatura e tan delta *versus* temperatura dos compósitos laminados com resina.

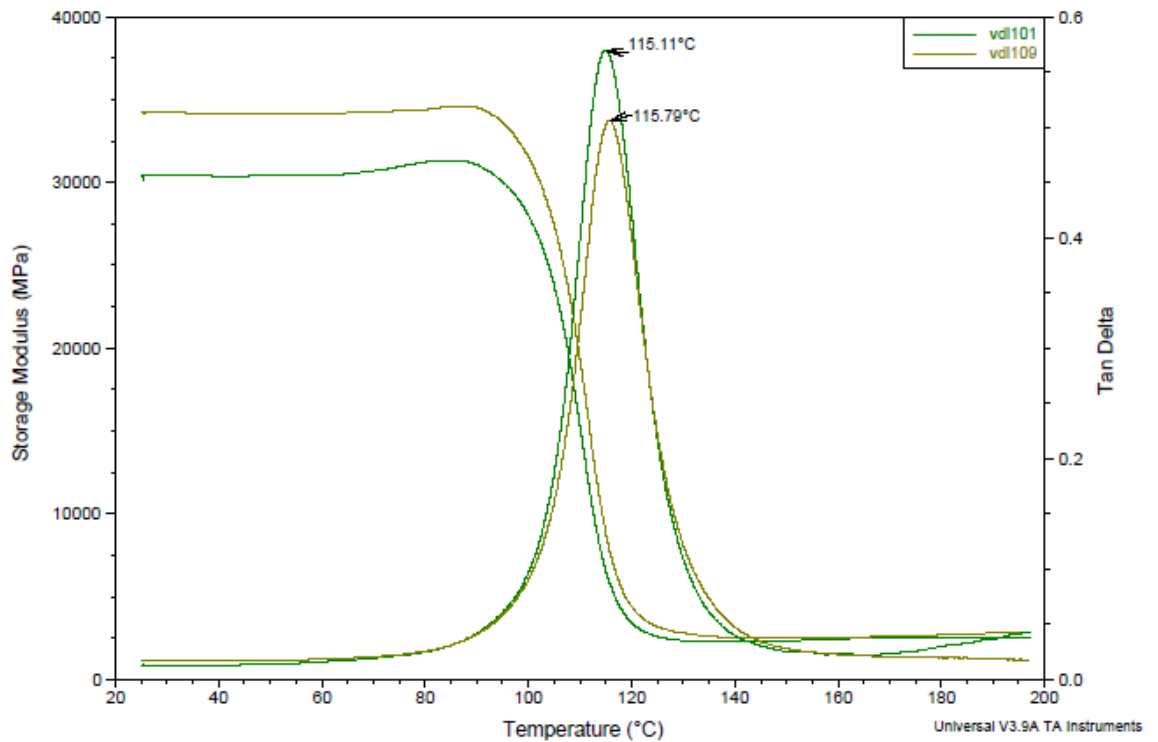


Figura 38 - Efeito da modificação da fibra nas curvas do módulo de armazenamento *versus* temperatura e tan delta *versus* temperatura dos compósitos laminados com resina.

Ao analisar estas curvas e a Tabela 12 não é observada uma variação significativa na temperatura de transição vítrea após a funcionalização da fibra. Entretanto, ao avaliar o módulo de armazenamento, observa-se um aumento do módulo (aumento da rigidez) após a funcionalização da fibra. Essa diminuição da mobilidade do sistema é justificada pela maior adesão interfacial entre a fibra e a matriz promovida pela funcionalização da fibra.

A Tabela 13 apresenta a Tg dos compósitos laminados com EPI 5.

Tabela 13 - Tg dos compósitos laminados com EPI 5.

	Amostra	Porcentagem de NCO livre na fibra	Matriz	Tg (°C)
Fibra não modificada	VDL102	-	EPI 5	112
Fibra modificada	VDL103	10	EPI 5	114

A Figura 39 faz uma comparação do efeito da modificação da fibra nas curvas do módulo de armazenamento *versus* temperatura e tan delta *versus* temperatura dos compósitos laminados com EPI 5.

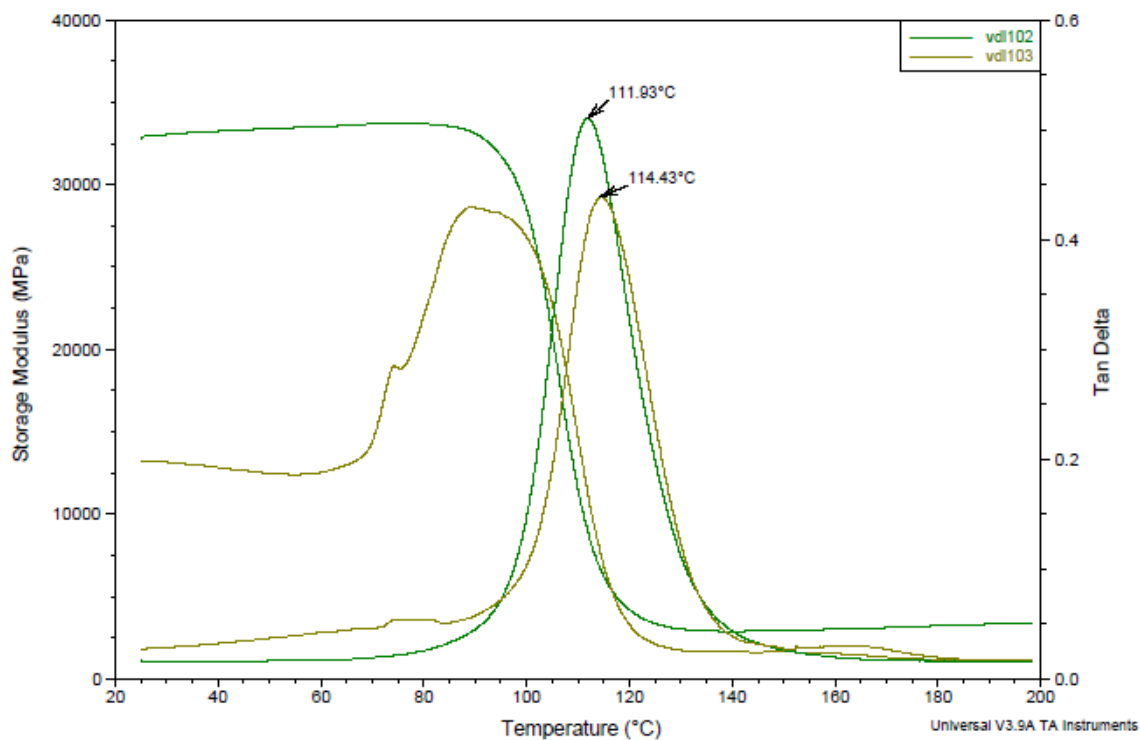


Figura 39 - Efeito da modificação da fibra nas curvas do módulo de armazenamento *versus* temperatura e tan delta *versus* temperatura dos compósitos laminados com EPI 5.

Neste caso observa-se um ligeiro aumento da Tg com a funcionalização da fibra. Esse resultado é justificado pela maior interação entre a fibra e a

matriz. Entretanto, não foi observado um aumento do módulo de armazenamento com a funcionalização da fibra, o que poderia ser justificado por possíveis diferenças de espaços vazios na interface matriz/fibra.

A Tabela 14 apresenta a Tg dos compósitos laminados com EPI 10.

Tabela 14 - Tg dos compósitos laminados com EPI 10.

	Amostra	Porcentagem de NCO livre na fibra	Matriz	Tg (°C)
<b>Fibra não modificada</b>	VDL104	-	EPI 10	111
<b>Fibra modificada</b>	VDL106	10	EPI 10	120

A Figura 40 apresenta o efeito da modificação da fibra nas curvas do módulo de armazenamento *versus* temperatura e tan delta *versus* temperatura dos compósitos laminados com EPI 10.

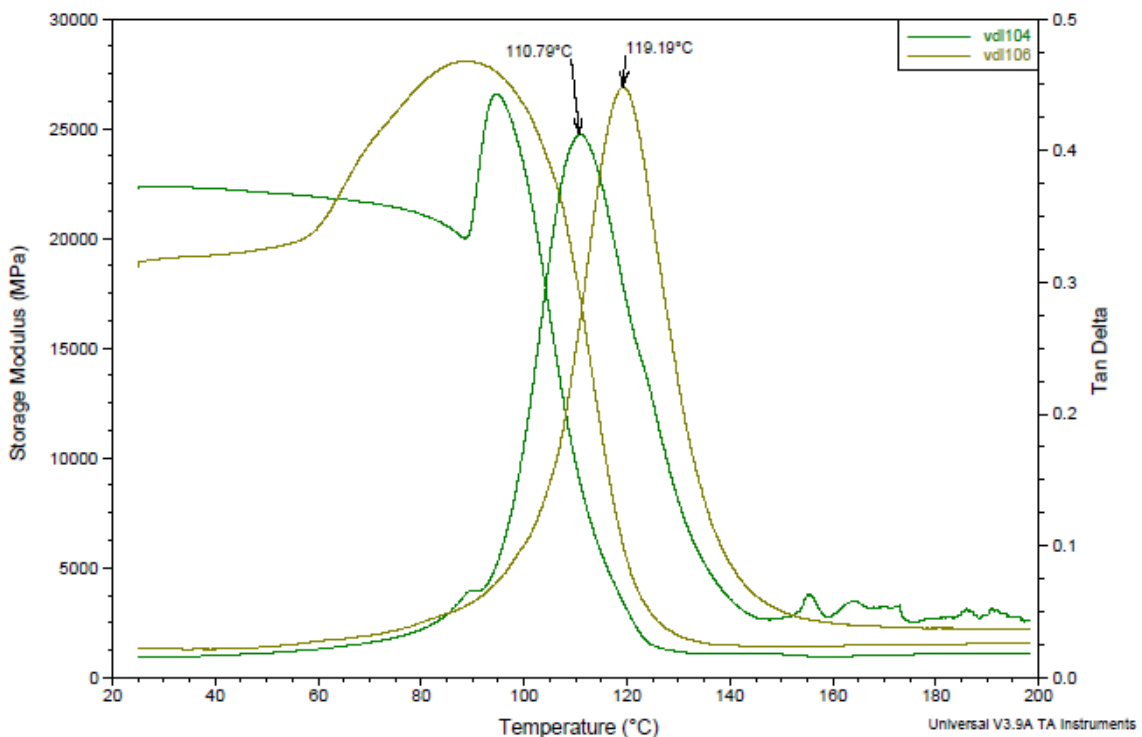


Figura 40 - Efeito da modificação da fibra nas curvas do módulo de armazenamento *versus* temperatura e tan delta *versus* temperatura dos compósitos laminados com EPI 10.

Ao analisar as curvas de tan delta *versus* temperatura e a Tabela 14, observa-se que houve um aumento da Tg após a funcionalização da fibra. Como neste caso, o material utilizado para funcionalizar a fibra (EPI 10) foi o mesmo utilizado para fazer o laminado (EPI 10), acredita-se que neste caso haja uma interação ainda maior entre a matriz e a fibra, acarretando este grande aumento da Tg. Entretanto, não foi observado um aumento do módulo de armazenamento com a funcionalização da fibra, o que poderia ser justificado por possíveis diferenças de espaços vazios na interface matriz/fibra.

A Tabela 15 apresenta a Tg dos compósitos laminados com EPI 20.

Tabela 15 - Tg dos compósitos laminados com EPI 20.

	<b>Amostra</b>	<b>Porcentagem de NCO livre na fibra</b>	<b>Matriz</b>	<b>Tg (°C)</b>
<b>Fibra não modificada</b>	VDL105	-	EPI 20	107
<b>Fibra modificada</b>	VDL107	10	EPI 20	112

A Figura 41 apresenta o efeito da modificação da fibra nas curvas do módulo de armazenamento *versus* temperatura e tan delta *versus* temperatura dos compósitos laminados com EPI 20.



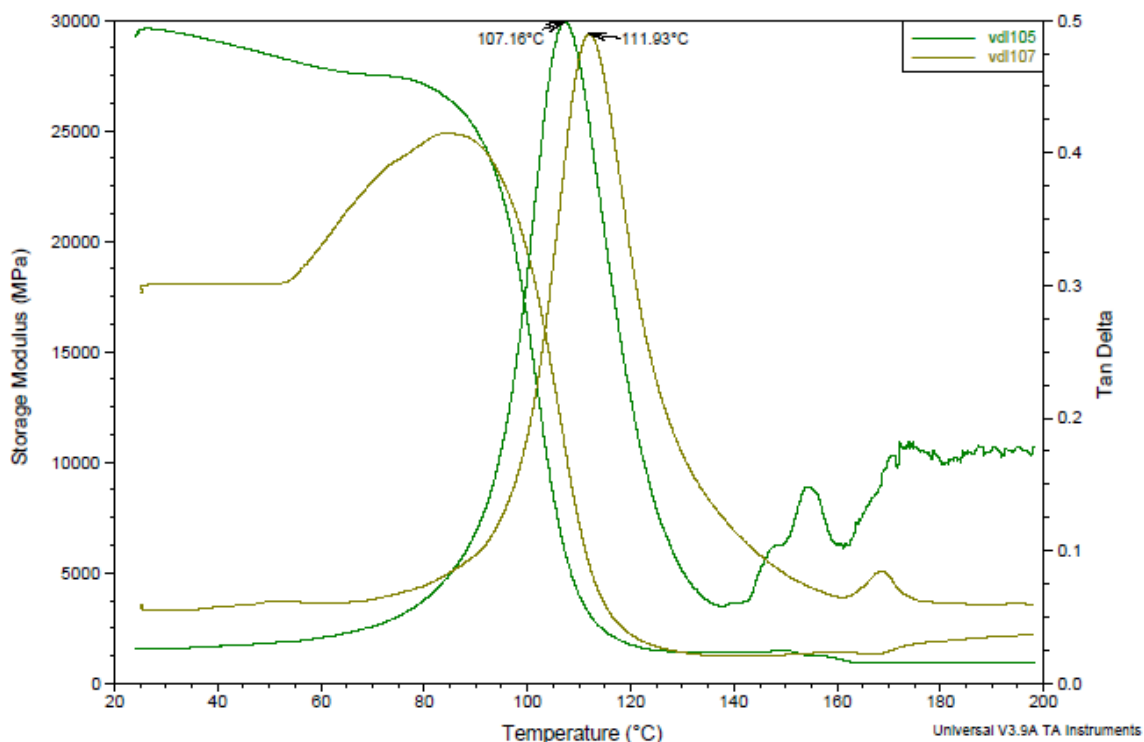


Figura 41 – Efeito da modificação da fibra nas curvas do módulo de armazenamento *versus* temperatura e tan delta *versus* temperatura dos compósitos laminados com EPI 20.

Ao analisar as curvas de tan delta *versus* temperatura e a Tabela 15, observa-se que houve um aumento da Tg após a funcionalização da fibra, ocasionada pelo aumento da interação entre a matriz e a fibra. Entretanto, não foi observado um aumento do módulo de armazenamento com a funcionalização da fibra, o que poderia ser justificado por possíveis diferenças de espaços vazios na interface matriz/fibra.

### 9.2.1.3 Efeito da variação da percentagem de NCO livre na fibra nas propriedades dinâmico mecânicas dos compósitos

A Tabela 16 apresenta a Tg dos compósitos VDL106 (compósito com fibra de carbono funcionalizada com EPI 10 com 10% de NCO livre e laminado com EPI 10) e VDL108 (compósito de fibra de carbono funcionalizada EPI 10 com 20% de NCO livre e laminado com EPI 10).

Tabela 16 - Tg dos compósitos VDL 106 e VDL108.

	Amostra	Porcentagem de NCO livre na fibra	Matriz	Tg (°C)
Fibra modificada	VDL106	10	EPI 10	120
	VDL108	20	EPI 10	108

A Figura 42 mostra o efeito da variação da percentagem de NCO livre nas curvas do módulo de armazenamento *versus* temperatura e tan delta *versus* temperatura dos compósitos laminados com EPI 10.

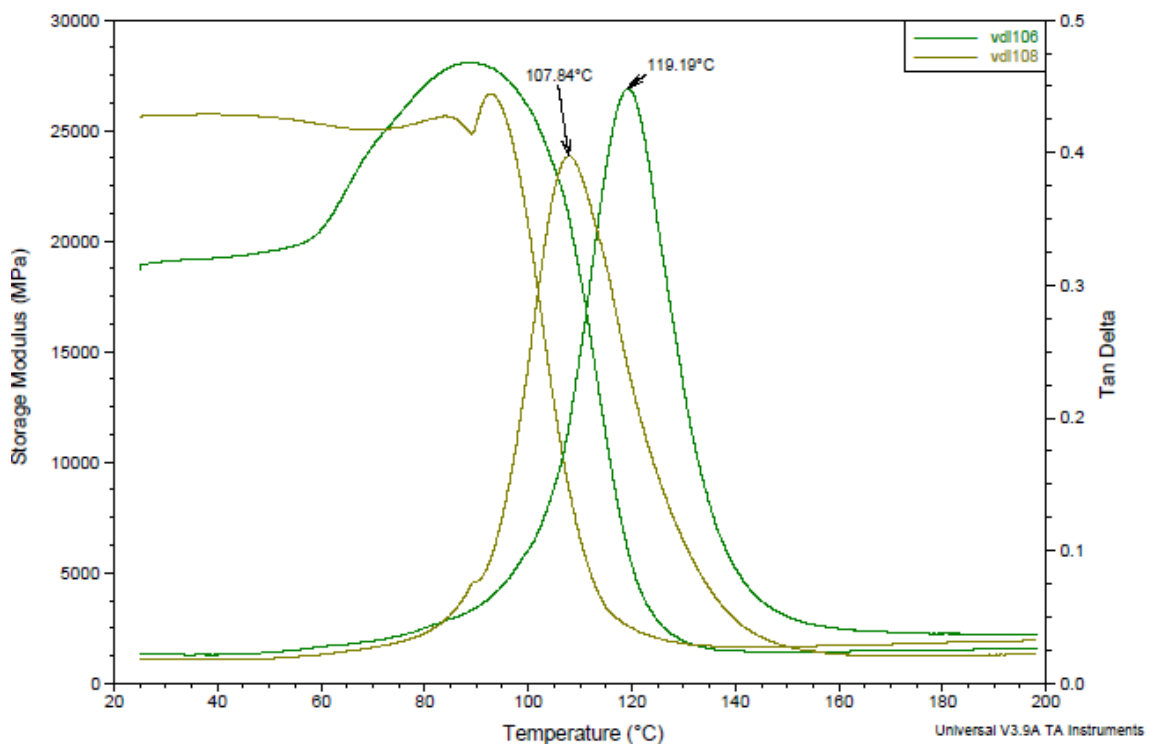


Figura 42 - Efeito da variação da percentagem de NCO livre nas curvas do módulo de armazenamento *versus* temperatura e tan delta *versus* temperatura dos compósitos laminados com EPI 10.

A avaliação do efeito da percentagem de NCO livre foi feita, pois o excesso de NCO é essencial para que não ocorra a reticulação do PBLH. Entretanto, ao utilizar um excesso muito grande de NCO (20%), observou-se uma diminuição muito grande da Tg, apesar do aumento do módulo de armazenamento. Esse excesso de TDI pode ter provocado uma diminuição da Tg porque ele funcionou como um agente de cura do sistema. Portanto, parte da matriz foi curada com o TDI (altamente reativo) e outra parte foi curada com o anidrido metil-tetrahidroftálico, o que acarretou um excesso de endurecedor na meio, já que ao adicionar o endurecedor não foi levado em consideração o poder de cura do TDI. Dessa forma, a presença de moléculas de peso molecular bem inferior ao da resina (especificamente as moléculas de endurecedor que não reagiram) provocou essa diminuição da Tg.

## 10 Conclusões

- Ao efetuar o ensaio de resistência à tração das amostras de Resina, EPI 5 EPI 10, EPI 20 e EPH 10 curadas com anidrido, observou-se que os maiores valores de tensão máxima foram das amostras de EPI 5 e EPI 10 seguidos pelas amostras de EPI 20 e EPH 10, sendo a tensão máxima de todas as amostras superiores a da resina.
- O ensaio de resistência ao impacto revelou que o aumento da concentração de PBLH funcionalizado na matriz epoxídica proporciona uma maior resistência ao impacto (resiliência).
- Ao avaliar o efeito da variação da matriz nas propriedades dinâmico mecânicas dos compósitos com fibra não modificada, observou-se um decréscimo da Tg após a introdução de segmentos flexíveis (PBLH) na matriz, sendo esta diminuição mais significativa com o compósito VDL 105, cuja matriz epoxídica foi funcionalizada com 20 phr de PBLH. Analisando o módulo de armazenamento, observou-se que a ordem decrescente de rigidez dos compósitos foi VDL 102 (matriz funcionalizada com 5 phr de PBLH), VDL 101 (matriz composta de resina pura), VDL 105 (matriz funcionalizada com 20 phr de PBLH), VDL 110 (matriz composta de uma mistura física contendo 10 phr de PBLH) e VDL104 (matriz funcionalizada com 10 phr de PBLH). Em alguns casos ocorreu um aumento da rigidez do sistema mesmo após a funcionalização da matriz com PBLH, o que pode ser justificado pela forte adesão interfacial entre a matriz epoxídica e o PBLH.
- Ao avaliar o efeito da funcionalização da fibra de carbono nas propriedades dinâmico mecânicas dos compósitos, observou-se que em todos os sistemas, exceto o compósito laminado com resina, sofreram um aumento da Tg após a funcionalização da fibra com EPI 10 com 10% de NCO. Essa diminuição da mobilidade dos sistemas é justificada pela maior adesão interfacial entre a matriz e a fibra. Ao analisar o módulo de armazenamento, por vezes foi

observado um decréscimo no módulo, fato que poderia ser justificado por possíveis diferenças de espaços vazios na interface matriz/fibra.

- Ao avaliar o efeito da variação da percentagem de NCO livre na fibra nas propriedades dinâmico mecânicas dos compósitos, constatou-se que ao utilizar um excesso muito grande de NCO (20%), ocorre uma diminuição muito grande da  $T_g$ , apesar do aumento do módulo de armazenamento.

## 11 Referências bibliográficas

BARCIA, F. *Modificação de resina epoxídica com polibutadieno líquido hidroxilado*. (2003). (Doutorado) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

BARRA, G. *Compósitos Poliméricos EMC 5706*. UFSC, Santa Catarina.

BUCKNALL, C. B. Toughened plastics. *Applied Science publishers LTD* [S.I.], 1977.

BUCKNALL, C. B. *et al.* Rubber toughening of plastics: Part12 - Deformation mechanisms in toughened nylon 6,6. *Journal of Materials Science* [S.I.], v. 16, p. 2255-2261, 1989.

CABRAL, L. C. *Blendas de Poli(metacrilato de metila) (PMMA) e Polietileno Linear de Baixa Densidade(PELBD)*. (2001). (Doutorado), UNICAMP, Campinas, 2001.

CHAKRABARTY, D.; DAS, B. Epoxy-poly(butyl methacrylate) interpenetrating polymer networks: Morphology and various physical, mechanical, and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science* [S.I.], v. 60, n. 12, p. 2125-2132, 1996.

EMMONS, P. H. *et al.* Strengthening concrete structures, part I. v. 20. Detroit: Concrete International, 1998. p. 53-58.

GARCIA, F. G. *Resinas epoxídicas modificadas com polímeros termoplásticos*. (2001). (Doutorado) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

GONÇALEZ, V. *Modificação de Resina Epoxídica com Poliéter e Poliéster e sua Utilização em Compósitos com Fibra de Carbono*. (2006). (Mestrado) -

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

GUIMARÃES, M. J. O. C. *et al.* Polietileno de Alta Densidade Tenacificado com Elastômero Metalocênico: 1. Propriedades Mecânicas e Características Morfológicas. *Polímeros* [S.I.], v. 12, p. 76-84, 2002.

*Handbook of Composites*. London: Chapman & Hall, 1998.

*Handbook of Thermoset Plastics*. Second. ed. New Jersey: Noyes Publications, 1998.

HUANG, Y.; KINLOCH, A. J. The role of plastic void growth in the fracture of rubbertoughened epoxy polymers. *Journal Materials Science Letter* [S.I.], v. 11, p. 484-487, 1992.

ICARDI, U. *et al.* Assessment of recent theories for predicting failures of composite laminates. *Applied Mechanics Reviews*. v. 602007. p. 76-86.

MERZ, E. H. *et al.* Studies on heterogeneous polymeric systems. *Journal of Applied Polymer Science* [S.I.], v. 21, 1956.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. *Compósitos Estruturais*. 1. ed.: Editora Edgard Blücher, 2006.

NEWMAN, S.; STRELLA, S. *Journal of Applied Polymer Science* [S.I.], v. 9, p. 2297, 1965.

OZTURK, A. *et al.* Effects of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin. *European Polymer Journal* [S.I.], v. 37, n. 12, p. 2353-2363, 2001.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. Deformation Mechanisms in Rubber-toughened Polymers in "Polymer Blends". v. 2. New York: John Wiley & Sons, 2000.

PEARSON, R. A.; YEE, A. F. J. Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies. *Journal Materials Science* [S.I.], v. 26, p. 3828-3844, 1991.

QUEIROZ, P. C. B. D. *Pesquisa cooperativa: o projeto de desenvolvimento de fibras de carbono para aplicação em ultracentrífugas*. (2008). (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RIEW, C. K.; GILLHAN, J. K. Rubber-modified thermoset resins. *American Chemical Society* [S.I.], 1984.

ROMARIZ, L. A. *Dano em placas laminadas devido ao impacto a baixas velocidades*. (2008). (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SILVA, R. A. D. F. E. *Estudo numérico e experimental visando o desenvolvimento de dutos compósitos submarinos pela técnica de enrolamento filamentar*. (2008). (Mestrado) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SMITH, W. F. *Principles of Materials Science and Engineering*. 2. ed.: Mc. Graw Hill, 1990.

TARNOPOL'SKII, Y. M. *et al.* Composites in offshore technology in the next century. *Mechanics of Composite Materials* [S.I.], v. 35, p. 365-372, 1999.

THOMAS, R. *et al.* Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin - Effects of a liquid rubber inclusion. *Polymer* [S.I.], v. 48, n. 6, p. 1695-1710, 2007.

TREMAYNE, D. *The science of Formula-1 design*. Newbury Park, CA: Haynes Publishing, 2004.



ZAIONCZ, S. *Desenvolvimento de resina epoxídica modificada com híbridos orgânico-inorgânicos contendo Poliacrilatos*. (2009). (Doutorado) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ZHAO, L. *et al.* Finite element modeling of the filament winding process. *Composite Structures* [S.l.], p. 499-510, 2001.