

EXPANSÃO TÉRMICA DE COMPÓSITOS DE CARBONO/EPÓXI PRODUZIDOS POR FILAMENT WINDING

José Humberto S. Almeida Júnior*, Heitor L. Ornaghi Júnior, Carlos A. Ferreira, Sandro C. Amico

LAPOL/PPGE3M - UFRGS-RS (jhsajunior@globomail.com)

Resumo – A expansão térmica é uma propriedade essencial na definição da aplicação de uma peça em material compósito, seja pela alteração de propriedades devido a tensões residuais de origem térmica, ou quando se pretende utilizá-lo em faixas específicas de temperatura. Neste trabalho, foram fabricados compósitos de carbono/epóxi moldados por *filament winding*, pelo método *dry-winding*, com duas e três camadas, com ângulos de corte em 0° e 90°. O coeficiente de expansão térmica linear, o volume livre e a temperatura de transição vítrea (T_g) do material foram estimados através de um analisador termo-mecânico. Os resultados indicam que os compósitos com maior T_g mostraram em geral maior expansão após a T_g .

Palavras-chave: *Filament winding*, expansão térmica, T_g ; análise termomecânica, *towpreg*.

Introdução

O processo de *filament winding* consiste no enrolamento de fibras “banhadas” ou pré-impregnadas em resina (*pregreg* ou *towpreg* - filamentos de fibra pré-impregnados) em um mandril giratório com velocidade de rotação controlada de acordo com o ângulo de enrolamento pretendido. Há duas vertentes deste processo, o *wet-winding* ou “enrolamento molhado”, que consistena imersão da fibra em um banho de resina e bobinamento em um mandril, e o *dry-winding* ou “enrolamento seco”, no qual são utilizadas fibras pré-impregnadas com resina enroladas diretamente no mandril rotacional. A Fig. 1 apresenta um esquema genérico do processo *filament winding*.

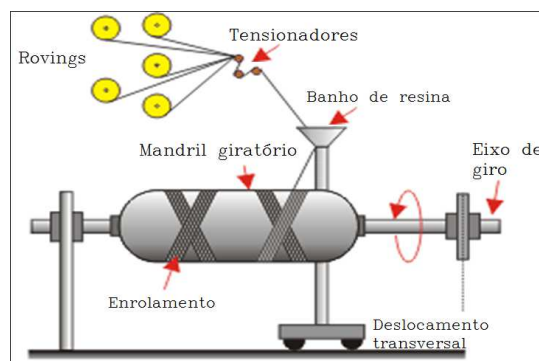


Figura 1 – Esquema do processamento por *filament winding*.

Por ser um processo usualmente utilizado para fabricar peças de alto desempenho mecânico, fatores como temperatura limite de conservação das propriedades mecânicas e controle do seu comportamento de dilatação/contração térmica em faixas específicas de temperatura são essenciais para a segurança da peça em uso. De fato, o coeficiente de expansão térmica (CTE) é amplamente utilizado para fins de projeto para determinar se o material irá falhar devido a tensões térmicas decorrentes de variações de temperatura.

Através da análise termomecânica (TMA), para mensurar o CTE, é possível determinar alguns parâmetros como as relações existentes entre tensões residuais, temperatura de transição vítrea (T_g) e o CTE dos compósitos. De acordo com Lebrun e Denault [1], o CTE de compósitos com reforços sintéticos de carbono e/ou aramida são próximas de zero ou até negativo. O alto valor do CTE da resina combinada com o baixo (negativo para a fibra de carbono) do reforço quando combinadas em um laminado unidirecional, o CTE é controlado pela fibra na direção longitudinal, enquanto que na direção transversal é controlado pelas propriedades da resina [1,2].

Em materiais compósitos, o coeficiente de expansão térmica depende largamente de fatores como tipo e orientação das fibras, fração volumétrica de fibras, tipo de resina, entre outros. Alguns autores estudaram a influência destes parâmetros na expansão térmica de compósitos, como Fahmy e Ragai [3], que focaram na influência da orientação das fibras na expansão térmica de compósitos de grafite/epóxi e Tezvergil et al. [4] que estudaram o coeficiente de expansão térmica em compósitos de carbono/epóxi, variando o ângulo de orientação e as condições de polimerização. A expansão de um polímero sólido normalmente mostra um aumento gradual com a temperatura, sendo que este

fenômeno se torna mais evidente quando a faixa de temperatura analisada é mais ampla. Ainda, estudos em intervalos de temperaturas grandes mostram que a expansão segue uma lei parabólica. De qualquer forma, este aumento gradual é negligível quando comparado com as variações dos coeficientes de expansão ao passar pela faixa de transição vítrea [5]. Diferentes métodos têm sido utilizados para mensurar o coeficiente de expansão térmica dos materiais, como TMA, dilatômetro diferencial e *strain gages* [3]. Algumas características do método de TMA como rapidez, facilidade de análise e pequenas dimensões das amostras o tornam uma excelente opção para determinar as propriedades de expansão térmica de materiais diversos. Ainda, alguns parâmetros físico-químicos podem ser obtidos através do ensaio de TMA. A expansão térmica foi calculada utilizando a seguinte equação [3]:

$$CTE = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right) \quad (1)$$

Onde L_0 é o comprimento inicial da amostra e $\Delta L/\Delta T$ é a inclinação da curva L vs T na análise de TMA. O estudo do volume livre foi realizado através de cálculo conforme a Eq. (2):

$$f_t = f_g + \alpha(T - T_g) \quad (2)$$

onde f_t é a fração do volume livre, usualmente definido com o modelo de expansão térmica linear, $\alpha = \alpha_r - \alpha_g$ (i.e. a diferença entre os coeficientes na regiões elastomérica e vítrea, respectivamente) e f_g é a fração de volume livre “congelado” na T_g , que é definida por:

$$f_g = \frac{B}{2,303C_1^g} \quad (3)$$

Onde B é a energia de ativação na relaxação (usualmente considerada igual à unidade) e C_1^g é uma constante universal da equação de Williams-Landell-Ferry com um valor adimensional variando de 16-17 [3].

O objetivo deste trabalho é avaliar a expansão térmica de compósitos unidirecionais de *towpregs* de carbono/epóxi, nas direções 0° e 90°, fabricados por *filament winding*.

Parte Experimental

Os materiais utilizados neste trabalho foram *towpregs* de carbono/epóxi, com fibra de carbono tipo T700SC-12K e resina epóxi UF3369, produzida pela TCR Composites e fita termo-contrátil (*shrink tape*). Os compósitos foram fabricados em uma máquina de *filament winding* de 7-eixos, da MFTEch. Foi utilizado o software Cadwind 2007 para desenho e programação de enrolamento em um mandril retangular de aço 1020 com dimensões de 400 × 400 mm². Foram produzidos compósitos com duas ou três camadas de fibras, com ângulos de corte em 0° e 90° em relação ao eixo longitudinal das fibras. A Fig. 2 mostra o robô utilizado para fabricação dos laminados (a partir de *towpreg*).



Figura 2 – Fabricação dos laminados estudados por *filament winding*, pela vertente *dry-winding*.

Análises termomecânicas dos espécimes (dimensões de 8 × 8 mm) extraídos do mandril nas direções longitudinal ou transversal foram realizadas em um equipamento TMA-60 da Shimadzu. As amostras foram investigadas na faixa de temperatura de 30-200 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, utilizando fluxo de nitrogênio (50 ml.min⁻¹).

Resultados e Discussão

Uma vez que as fibras possuem menores coeficientes de expansão térmica que as matrizes, elas impedem a expansão térmica da resina durante o aquecimento. Este impedimento depende do tipo de fibras e sua orientação no compósito

laminado. A Fig. 3 mostra as curvas das análises termomecânicas para os compósitos estudados. Pode ser observado que para todos os compósitos, há uma inflexão na curva, que representa a temperatura de transição vítrea (obtida pela primeira derivada das curvas).

O coeficiente de expansão térmica linear (α) das amostras foi determinado em dois intervalos, abaixo e acima da T_g esperada, sendo calculada de acordo com a Eq. (1), apresentada anteriormente [1]. A expansão térmica dos polímeros é influenciada pela construção de uma estrutura tridimensional isotrópica (resina epóxi) e pelo grande volume livre entre as cadeias moleculares fracamente ligadas. Como consequência, há primeiramente a possibilidade de transferência de energia para as vibrações da cadeia principal, e também há fases primárias e secundárias da transição vítrea que podem contribuir para a expansão térmica. Além disso, *dangling chains* podem ter um papel importante quando presentes no polímero curado, já que mantêm um grau elevado de liberdade na estrutura reticulada [5].

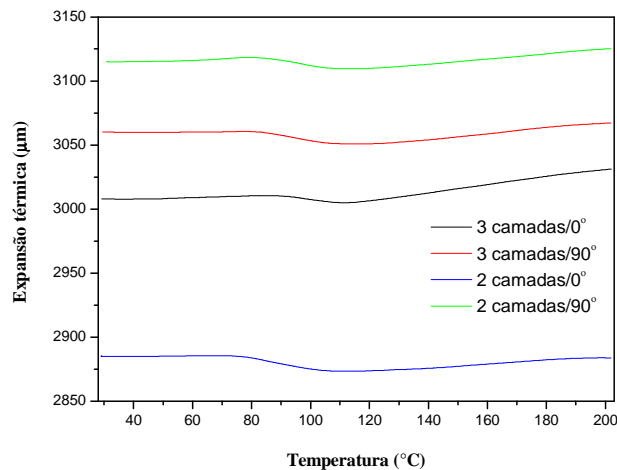


Figura 3 – Curvas termomecânicas para os compósitos moldados por *filament winding*.

A Tabela 1 mostra os valores de α calculados em diferentes faixas de temperatura. É importante lembrar que na T_g não há variação significativa de α com o grau de reticulação. Portanto, pode-se discutir as variações da expansão na T_g em relação ao grau de reforço e interface fibra/matriz. Também, a expansão é mais linear no estado elastomérico do que no estado vítreo. O coeficiente de expansão linear é reduzido somente se os elementos que formam a rede tridimensional são rígidos o bastante para dar um aumento considerável na temperatura de transição vítrea [3]. Outro fator importante é que a expansão é considerada linear até 20 °C acima da T_g . [7].

Tabela 1- Valores do coeficiente de expansão térmica linear (α) dos compósitos em diferentes faixas de temperatura.

Faixa de temperatura (°C)	2 camadas/0°	3 camadas/0°	2 camadas/90°	3 camadas/90°
30–40	-2,42	-0,96	1,41	-2,94
30–50	0,69	5,30	5,37	-1,63
30–60	3,00	12,31	10,80	0,11
30–70	2,60	15,17	18,13	2,37
30–80	-10,80	16,31	20,26	2,88
30–90	-33,81	13,00	5,70	-12,58
30–100	-48,56	-1,61	-13,19	-31,14
30–110	-49,89	-11,12	-21,26	-36,68
30–120	-43,50	-4,74	-18,37	-32,82
30–130	-36,28	5,20	-12,02	-25,46
30–140	-29,64	13,92	-5,68	-17,80
30–150	-22,73	21,83	0,11	-9,83
30–160	-16,32	28,03	5,07	-3,22
30–170	-11,00	33,55	9,28	3,03
30–180	-6,65	38,14	13,33	8,30
30–190	-3,79	41,45	16,68	11,72
30–200	-2,81	43,45	18,60	13,55

Como os polímeros apresentam uma variação significativa em suas propriedades físicas e mecânicas com a temperatura, foram calculados os coeficientes de expansão térmica em diferentes faixas de temperatura. A Tabela 2 apresenta os valores da T_g e de α (antes da T_g , na T_g e após a T_g). Os valores de α para os compósitos na T_g variam inversamente

proporcionais aos valores da temperatura de transição vítrea, ou seja, quanto maior a resistência à movimentação molecular, menos o material se expande. Ainda assim, ressalta-se que α é negativo na T_g para todos os compósitos estudados, comportamento esperado devido ao fato de a fibra de carbono ter coeficiente de expansão térmica negativo [7]. Os valores de α na região vítrea (30-70 °C) estão de acordo com os obtidos por Nawab et al. [8], que encontraram valores similares para o coeficiente de expansão térmica a 0° e 90° para compósitos laminados de carbono/epóxi. O coeficiente de expansão térmica é menor na direção longitudinal da fibra e maior na direção transversal. Uma vez que os valores de expansão térmica dos compósitos são próximos, pode ser assumido que o comportamento é similar entre as amostras.

A mesma tendência da T_g foi verificada nos dois diferentes regimes de temperatura. A princípio, estas relações determinam o volume livre na T_g (parâmetro f_g), que diminui com a densidade de ligações cruzadas. No entanto, deve ser reconhecido que é impossível obter valores consistentes de C_1^g , f_g e α , exceto se B varia com a estrutura, o que pode ser considerado um sério argumento contra a interpretação do volume livre pelos parâmetros da equação de WLF. Isto é possível por medições diretas através da aniquilação de pósitron que nos permitem determinar o volume de “buracos” em polímeros vítreos, com diâmetros típicos na faixa de 0,05-0,25 nm. Utilizando este método, é possível determinar os valores do volume livre na mesma ordem de grandeza da equação de WLF (obtidos neste trabalho). É importante lembrar que o valor de f_i calculado neste trabalho é fortemente dependente da expansão térmica na temperatura de transição vítrea. Esperava-se que o valor de T_g da amostra com 2 camadas/0° fosse pelo menos 7 graus maior que o obtido. Isto pode ter acontecido devido ao erro da medição da análise. Ainda, diferenças na expansão antes e depois da T_g para os compósitos não seguem uma clara tendência, indicando que pelo menos as análises deveriam ser feitas em triplicata.

Tabela 2- Valores da T_g , e variação de α em relação à T_g .

Compósitos	T_g (°C)	α (10^{-6}C^{-1}) de 30-70 °C	α (10^{-6}C^{-1}) na T_g	α (10^{-6}C^{-1}) de 130-160 °C	f_i
2 camadas/0°	87,9	2,6	-156,9	50,2	0,0313
2 camadas/90°	95,0	7,4	-136,5	94,1	0,0353
3 camadas/0°	99,7	15,1	-107,2	104,3	0,0359
3 camadas/90°	94,5	2,4	-145,5	70,8	0,0335

Conclusão

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades de expansão térmica de compósitos de fibra de carbono com resina epóxi produzidos por *filament winding* a partir de *prepregs*. Acerca das suas propriedades termomecânicas, pode-se afirmar que no estado vítreo, o comportamento físico é essencialmente controlado pela coesão e mobilidade molecular local, ambas as propriedades sendo principalmente dependentes da estrutura em escala molecular. Na região de transição vítrea, ambas as escalas estruturais têm um efeito significativo e seus efeitos não podem ser dissociados. O efeito do grau de reticulação (escala macromolecular) na T_g é baseado no aumento da rigidez da cadeia, a qual está sob a dependência de fatores na escala molecular (essencialmente aromaticidade). As propriedades de equilíbrio no estado elastomérico são quase que exclusivamente governados pela estrutura em escala macromolecular, onde a reticulação previne que o líquido flua e diminui o número de ligações disponíveis. Quanto maior o grau de ligação cruzada menor o volume livre.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, ao CNPq e ao PRH/ANP pelo suporte financeiro.

Referências

1. G. Lebrun; J. Denault. *Composites Part A*. 2010,41, 101-107.
2. K.F. Rogers; L.N. Phillips; D.M. Kingston-Lee; B. Yates; M.J. Overy; J.P. Sargent; et al. *J. Mater Sci*. 1977, 12(4), 718-734.
3. A.A. Fahmy; A.N. Ragai. *J.Appl.Phys*. 1970, 41(13), 5112-5115.
4. A.Tezvergil; L.V.J.Lassila; P.K.Vallittu. *Dental. Mater*.2003, 19(6),471-477.
5. J.P. Pascault; H. Sautereau; J. Verdu; R.J.J. Williams. *Thermosetting Polymers*2002 Marcel Dekker, Inc., cap. 10-11.
6. C. Aldrighetti; P. Tassoni; F. Ciardelli; G. Ruggeri. *Polym. Degrad. Stab*. 2005, 90,346-353.
7. M.C.S. Ribeiro; J.M.L. Reis; A.J.M. Ferreira; A.T. Marques. *Polym. Test*. 2003, 22(8), 849-857.
8. Y. Nawab; F. Jacquemin; P. Casari; N. Boyard; Y. Borjon-Piron; V. Sobotka. *Composites Part B*. 2013, 50, 144-149.