



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## INFLUÊNCIA DA TENSÃO RESIDUAL TÉRMICA EM COMPÓSITOS EPÓXI/FIBRA DE VIDRO PRODUZIDOS POR *FILAMENT WIDING*

Marcelo B. Antunes<sup>1</sup> \*(M), Daniel Garbin<sup>1</sup> (M), Daiana Trobetta<sup>1</sup> (M), Sandro Amico<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS, [engmbantunes@gmail.com](mailto:engmbantunes@gmail.com)

**Resumo:** Avaliou-se o efeito de tensões residuais de origem térmica em amostras de compósitos epóxi/fibra de vidro através da determinação de resistência à tração em disco e resistência à compressão diametral e por análises térmicas de DSC. Os compósitos foram produzidos por enrolamento filamental (*filament winding*), nos ângulos de 55°, 65° e 75°, e curados em diferentes condições. Os resultados mostraram que a tensão residual gerada no ciclo de cura pode acarretar em um aumento da rigidez sob compressão diametral em relação às amostras que passaram por processo de pré-cura e cura completa à temperatura mais elevada que a  $T_g$  da matriz polimérica de modo a possibilitar o relaxamento de tensões.

**Palavras-chave:** *Compósitos; Filament Winding; Epóxi; Fibra de vidro; Tensão residual;*

### *Influence of the resin residual thermal stress on properties of epoxy / fiberglass tubes produced by filament winding*

**Abstract:** The effect of residual thermal stresses on composite samples of epoxy / fiberglass was evaluated via apparent hoop tensile strength, parallel-plate compression loading testing, and DSC thermal analysis. The composites were produced by filament winding, obeying the winding angles of 55°, 65° and 75°, and cured under distinct conditions. The results showed that residual thermal stress can cause an increase in tube stiffness compared to those samples that have passed through a stress relaxation process following a pre-cure and post-cure cycle at temperatures above the glass transition of the polymeric matrix.

**Keywords:** *Composites; Filament Winding; Epoxy; Glass fiber; Residual Stress.*

### **Introdução**

O processo de enrolamento filamental, ou *filament winding*, é uma técnica de processamento onde filamentos contínuos são impregnados com resina, normalmente termorrígida, e posteriormente enrolados em um mandril rotatório. Neste processo, inserem-se camadas em ângulos pré-determinados para que se alcance as propriedades necessárias para o componente. Esta técnica é normalmente utilizada para produção de tubulações ou vasos de pressão, incluindo tubulações aéreas ou enterradas para transporte de fluidos altamente corrosivos ou para revestimento de tubos de produção de petróleo ou injeção de água produzida. O baixo peso e a alta resistência mecânica facilitam o manuseio e o transporte, o que resulta em menores custos de instalação [1].

Em compósitos poliméricos, a propriedade dos componentes varia com a relação entre o ângulo de alinhamento das fibras e o ângulo de aplicação das cargas, estando diretamente relacionada com a resistência do material [2]. Além disso, tanto as propriedades mecânicas do produto final quanto sua resistência química estão relacionadas com o grau de reticulação da matriz polimérica. Portanto, o ciclo de cura do polímero é de extrema relevância no processo de fabricação.

As taxas de aquecimento e resfriamento, tempo de permanência em cada temperatura e as diferentes propriedades físicas do compósito e do molde podem gerar tensões internas no

polímero durante o ciclo de cura [3], por isto faz-se importante o estudo dos efeitos do stress residual nas propriedades destes materiais. Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito de tensões residuais de origem térmica em compósitos de epóxi/fibra de vidro produzidos por enrolamento filamental.

### Experimental

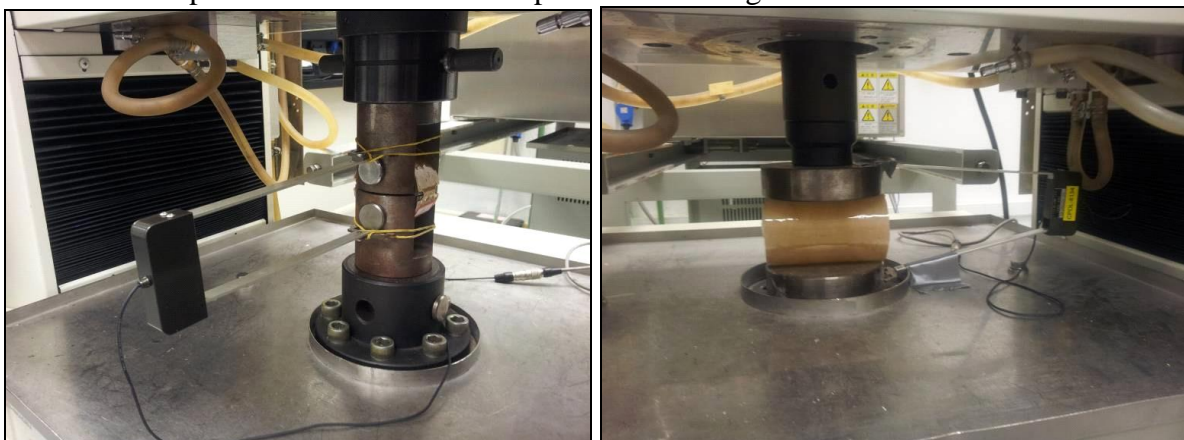
Utilizou-se para a produção das amostras filamentos contínuos de fibra de vidro do tipo S2 1100 TEX, e a resina epóxi DGEBA (diglicidil éter de bisfenol A) com amina aromática de base MDA (4,4'-metileno dianilina) como endurecedor. A fabricação se deu pelo processo de *filament winding* em equipamento industrial CNC e a programação do ângulo de enrolamento do tubo e do *pattern* através do *software* CadFil.

Variou-se a quantidade de filamentos utilizada no processamento para garantir que os ângulos de enrolamento de 55°, 65° e 75° tivessem o mesmo *pattern* e conseqüentemente o mesmo percentual de fibra e resina através da cobertura de 100 % do mandril em cada uma das camadas. Todos os tubos foram produzidos com 6 camadas alternadas entre o ângulo positivo e negativo, totalizando uma espessura de aproximadamente 1,1 mm e diâmetro externo de 59 mm.

O ciclo de cura das amostras obedeceu duas condições, sendo que um grupo foi reticulado através da passagem de vapor saturado (a 140 °C) na parte interna do mandril de aço por 13 min e posteriormente resfriado imediatamente com a passagem de água à temperatura ambiente por dentro do mandril por 5 min (grupo denominado “cura parcial”). Já o outro grupo, além de passar por esta etapa, passou também por cura em forno por 3 h a 80 °C e 4 h a 160 °C (grupo denominado “cura completa”).

Realizou-se a análise das características térmicas da resina pura, e dois grupos de amostras de compósito, com cura parcial e cura completa, utilizando-se calorimetria diferencial de varredura (DSC), em equipamento da marca Shimadzu modelo DSC 60. Manteve-se a atmosfera de nitrogênio com fluxo constante de 50 mL/min e adotou-se uma taxa de aquecimento constante de 20 °C/min, da temperatura ambiente até 210 °C em todas as análises.

Para a caracterização mecânica, realizou-se ensaios de tração em disco, baseado na norma ASTM D2290, em 5 amostras de cada ângulo para cada grupo de cura, além de ensaio de compressão diametral na mesma quantidade de amostras baseado na norma ASTM D2412. Nestes ensaios, utilizou-se uma máquina universal de ensaios mecânicos marca Shimadzu, modelo AG-IS 100 kN equipada com uma célula de carga de 100 kN, extensômetro de contato de 50 mm e dispositivos de ensaio como apresentado na Fig. 1.

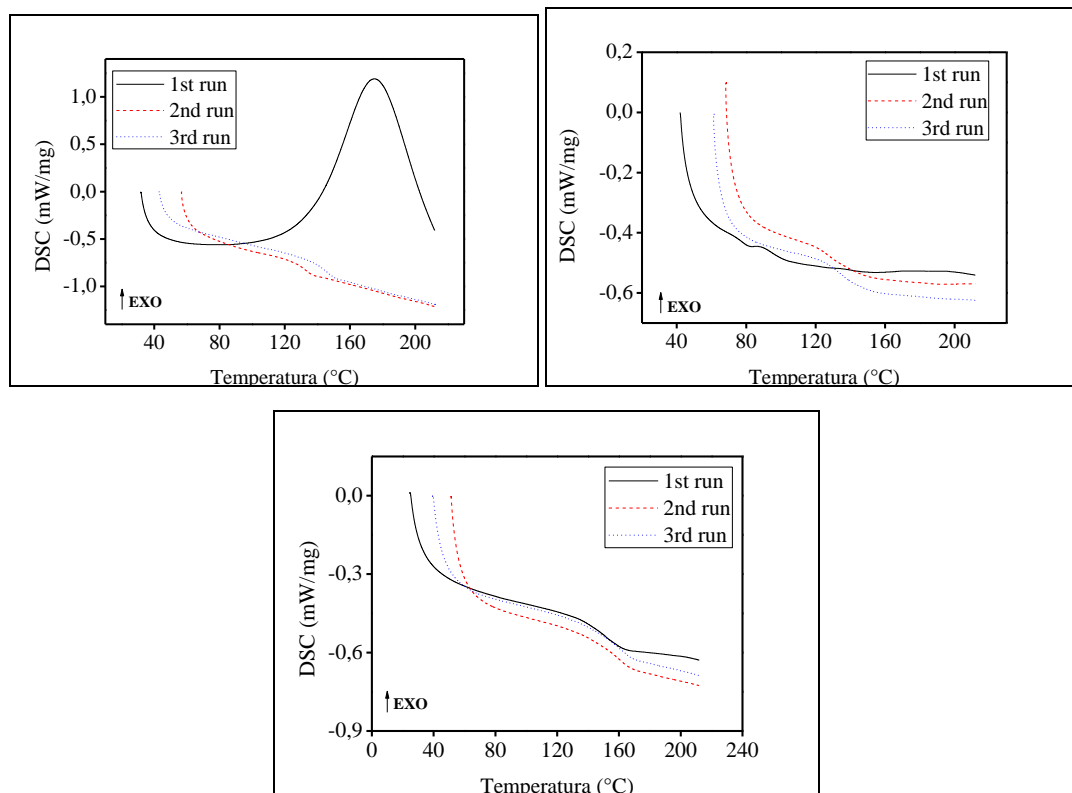


**Figura 1** – Dispositivos de ensaio (a) Tração de disco; (b) Compressão diametral.

A determinação do fator de rigidez (PS) deu-se em uma deformação referente a 30 % do diâmetro interno. Para comparação entre os resultados obtidos, utilizou-se o método estatístico de *t-student* para amostras pareadas considerando-se uma certeza de 95 %.

## Resultados e Discussão

Observa-se na Fig. 2 os gráficos obtidos por DSC para os dois grupos de amostras do compósito e também para a resina pura, enquanto a Tabela 1 apresenta a  $T_g$  observada para as diferentes amostras a partir desta análise. Observa-se na primeira corrida da Fig. 1(a) um pico exotérmico característico da cura da resina enquanto nas corridas subsequentes somente um desvio da linha base característico da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).



**Figura 2** – Ensaio de DSC (a) Resina pura, (b) Compósito com cura parcial, (c) Compósito com cura completa.

Já na primeira corrida da amostra com cura parcial, Fig. 1(b), observa-se um fenômeno exotérmico com início em 82,3 °C característico de um relaxamento das cadeias poliméricas tensionadas pela alta taxa de aquecimento e rápido resfriamento, seguido por um pico exotérmico característico de uma cura residual com início em 152 °C e fim em 212 °C, porém com um H de aproximadamente 0,5 % do observado na cura inicial da resina pura.

O rápido aumento do módulo de elasticidade do material impede que o material relaxe em seu estado de menor energia, além da temperatura de cura inicial ser menor do que a  $T_g$ , o que gera menor mobilidade das cadeias durante o ciclo [4]. O rápido resfriamento também influencia na geração de tensões internas no material devido às diferenças de dilatação térmica entre mandril e compósito [5], e entre fibra e matriz. Também lembrando que, no caso dos compósitos, o coeficiente de expansão térmica tem característica anisotrópica, variando em relação ao ângulo de enrolamento das fibras.

Nas corridas seguintes da Fig. 1(b), observou-se apenas o desvio característico da  $T_g$ . Por outro lado, o grupo de amostras de compósito com cura completa, Fig. 1(c), apresentou apenas o desvio da linha base oriunda da  $T_g$  nas três corridas realizadas.

**Tabela 1** –  $T_g$  obtida nas análises de DSC.

Amostra	Corrida	$T_g$ (°C)
Resina pura	1	--
	2	130,7
	3	143,2
Cura parcial	1	--
	2	132,3
	3	135,7
Cura completa	1	149,4
	2	154,8
	3	155,8

Barton *et al.* [4] observou em análises de DSC que, quanto maior a taxa de aquecimento, menor é a  $T_g$ , e que, para o aumento desta propriedade, é necessário um período de pré-cura a temperaturas mais baixas o que permite a relaxação das cadeias poliméricas antes da pós-cura posterior em temperatura mais elevada. Isto explica porque a  $T_g$  observada na resina curada com taxa de aquecimento constante foi menor que a  $T_g$  observada no grupo com cura completa, ou seja, que passou por um período de relaxação a 80 °C por três horas e posterior reticulação a 160 °C após passar pela cura em vapor. Outros estudos mostraram que a cura de resinas epóxi abaixo da  $T_g$  resulta em uma tensão residual maior, pois abaixo desta temperatura a mobilidade das cadeias é limitada, dificultando a reação [6-7].

A Tabela 2 mostra os resultados médios obtidos nos ensaios de tração em disco. Com base no método de *t-student*, pode-se afirmar que apenas a resistência à tração das amostras enroladas com a fibra a 65° e o módulo de *Young* das amostras enroladas a 55° apresentaram diferenças significativas. Isto pode ser explicado considerando que, quanto maior for o ângulo de enrolamento, menor é a influência da resina no módulo de *Young* [8]. A diferença entre a resistência mecânica observada apenas nas amostras com 65° pode estar relacionada ao fato de que esta propriedade é mais sensível que o módulo de *Young* a falhas como vazios e trincas pré-existentes na amostra.

**Tabela 2** – Propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração em disco.

Ângulo	Resistência à tração - $\sigma_x$ (MPa)				Módulo de <i>Young</i> - $E_x$ (GPa)			
	Cura parcial		Cura completa		Cura parcial		Cura completa	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
55°	736,9 <sup>a</sup>	81,8	688,7 <sup>a</sup>	42,4	6,30 <sup>e</sup>	0,52	5,39 <sup>f</sup>	0,65
65°	917,7 <sup>b</sup>	71,2	824,2 <sup>c</sup>	52,2	9,08 <sup>g</sup>	2,11	7,11 <sup>g</sup>	0,98
75°	932,2 <sup>d</sup>	102,3	1002,7 <sup>d</sup>	106,4	9,42 <sup>h</sup>	1,96	9,12 <sup>h</sup>	1,48

\*sobrescritos distintos indicam diferenças significativas.

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos nos ensaios de compressão diametral para o fator de rigidez diametral. Todas as comparações de médias mostraram-se com significância menor que 0,05, o que comprova que existe diferença significativa entre a rigidez das amostras curadas apenas em vapor e das amostras curadas completamente, sendo que as primeiras apresentam uma rigidez maior.

**Tabela 3** – Fator de rigidez em 30 % de deformação obtido nos ensaios de compressão diametral.

Ângulo	Cura parcial		Cura completa	
	Média (kPa)	Desvio Padrão	Média (kPa)	Desvio Padrão
55°	537,48 <sup>a</sup>	9,97	518,00 <sup>b</sup>	14,67
65°	442,00 <sup>c</sup>	6,96	421,52 <sup>d</sup>	6,07
75°	387,65 <sup>e</sup>	8,78	376,11 <sup>f</sup>	7,85

\* Sobrescritos distintos indicam diferenças significativas.

### Conclusões

Análises mecânicas e térmicas foram realizadas em amostras com cura parcial e com cura completa. Conclui-se com os resultados obtidos neste estudo que o ciclo de cura de tubos produzidos por *filament winding* com sistema epóxi DGEBA/MDA pode resultar em tensão residual na resina. O grau de tensão residual observado devido ao ciclo de cura parcial com alta taxa de aquecimento e de resfriamento gerou propriedades mecânicas mais elevadas que no compósito que passou pelo ciclo completo de cura. Em contrapartida, a  $T_g$  observada diminuiu quando se realizou apenas a cura parcial.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à UFRGS pelo apoio prestado e à empresa Lupatech S/A pelo suporte durante a realização do trabalho.

### Referências Bibliográficas

1. M. S. Abdul Majid; T. A. Assaleh; A. G. Gibson; J. M. Hale; A. Fahrner; C. A. P. Rookus; M. Hekman *J. Composites: Part A* 2011, 42 1500–1508
2. C. Kaynaka; E. S. Erdillerb; L. Parnasb; F. Senelc. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 66, 1209–1216
3. V. Antonucci; A. Cusano; M. Giordano; J. Nasser; L. Nicolais. *J. Composites: Part A* 2006, 37 592–601
4. M. Barton; I. Hamerton; B. J. Howlin; J. R. Jones; S. Liu. *J Polymer.* 1998, 39 - 10, 1929-1937
5. Y. Abou; M. Sallem; F. Jacquemin; N. Boyard; A. Poitou; D. Delaunay; S. Chatel. *J. Composites: Part A* 2010, 41 108–115
6. R. Das; P. Roozbehjavan; R. Joven; A. Ahme; B. Minaie. *SAMPE 2012 Conference and Exhibition – Baltimore – EUA.*
7. J. Lange; S. Toll; J. Manson; A. Hult; *J. Polymer* 1997, 38, 809.
8. M. Ochi; K. Yamashita; M. Shimbo; *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, 43, 3013.
9. Sandra Lynn Case, Tese de PhD, Virginia Polytechnic Institute, 2003.
10. Emrah Salim Erdiller, Tese de Mestrado, Middle East Technical University, 2004.
11. ASTM D2290 - Standard Test Method for Apparent Hoop Tensile Strength of Plastic or Reinforced Plastic Pipe
12. ASTM D2412 - Standard Test Method for Determination of External Loading Characteristics of Plastic Pipe by Parallel-Plate Loading