



ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS DE INTERESSE DO SISTEMA POLIÉSTER/CARBONATO DE CÁLCIO PARA O PROCESSO RTM

André C. Garay*, Fabrício L. Sá, Sandro C. Amico

Caixa Postal 15010, 91501-970, Porto Alegre/RS, Brasil.
LAPOL/PPGEM/Escola de Engenharia - UFRGS
*andrecechin@yahoo.com.br

O processo de manufatura de compósitos por RTM (moldagem por transferência de resina) está em grande expansão na indústria automobilística, pois possui vantagens sobre outros processos como: baixo custo de mão-de-obra e ferramental, baixa emissão de solventes, ciclos de tempo satisfatórios bem como a fabricação de estruturas complexas com qualidade. Alguns tipos de cargas são adicionadas à resina com o objetivo de reduzir custos de formulação e incrementar propriedades, dentre elas destaca-se o carbonato de cálcio (CaCO_3). Este trabalho tem por objetivo verificar a influência da adição de carbonato de cálcio em diferentes proporções nas propriedades da resina (viscosidade e tempo de gel) e na permeabilidade do reforço. Os resultados mostraram que a adição de carbonato de cálcio aumenta a viscosidade e o tempo de gel da resina e diminui a permeabilidade do reforço fibroso, diminuindo consideravelmente a produtividade esperada.

Palavras chaves: Compósitos, RTM, Carbonato de cálcio, permeabilidade.

The composites manufacturing processes called RTM (Resin Transfer Molding) is being ever more used in the auto industry, because it has advantages over other processes such as: low cost of labor and tooling, low emission of solvents, cycles production satisfactory and the fabrication of complex structures with quality. Some types of fillers are added to the resin with the objective of reducing costs and enhancing the composite properties, among them calcium carbonate (CaCO_3). The aim of this work was evaluates the influence of the addition of calcium carbonate different proportions in the properties of resin (as viscosity and gel time) and permeability of the reinforcement. The obtained results show that the addition of calcium carbonate increases viscosity and gel time of the resin, considerably decreases the permeability of fibrous reinforcement and therefore the expected process productivity.

Keywords: Composites, RTM, calcium carbonate, permeability.

Introdução

Materiais compósitos podem ser definidos como a combinação de dois ou mais materiais em escala macroscópica para formar um material útil, freqüentemente exibindo propriedades que nenhum dos componentes exhibe independentemente⁽¹⁾. São constituídas de duas fases diferentes, a fase dispersa, também chamada de reforço, e a matriz.

Há uma extensa variedade de métodos de processamento disponíveis para se manufaturar compósitos de matriz polimérica, dentre os quais o RTM (moldagem por transferência de resina), que consiste em injetar resina termorrígida pré-catalisada em um molde fechado onde uma preforma fibrosa seca, normalmente fibra de carbono ou vidro, foi colocada⁽²⁾. Este processo tem sido amplamente usado na indústria automobilística, aeroespacial, civil e de materiais esportivos⁽³⁾.

A resina poliéster insaturada é a mais utilizada no processo de RTM em aplicações diversas, pois possui baixa viscosidade, cura rápida e oferece boas propriedades mecânicas aos compósitos. Na reação de cura destas resinas, são utilizados peróxidos como iniciadores, que se dissociam

formando um radical livre, para então se combinar a uma molécula de monômero, geralmente dissolvido em diluente reativo, como o estireno.

Alguns tipos de cargas podem ser adicionados à resina com o objetivo de reduzir custos de formulação e incrementar propriedades e entre as mais usadas destaca-se o carbonato de cálcio (CaCO_3). A adição destas cargas influencia diretamente a viscosidade, o tempo de gel e a temperatura máxima de cura da resina. Além disso, influencia na permeabilidade do reforço.

A permeabilidade avalia a resistência ao fluxo do fluido (resina) no meio fibroso (reforço) e dois métodos são normalmente utilizados para estimar a permeabilidade do reforço nas direções principais do fluxo, por infiltrações radiais ou retilíneas. A equação que normalmente governa o fluxo de um fluido Newtoniano e incompressível sob pressão constante em um meio fibroso é a lei de Darcy⁽⁴⁾ (Equação 1), a qual estabelece que a velocidade do fluido (\vec{u}) ao longo do meio fibroso é proporcional ao gradiente de pressão (∇P) e inversamente proporcional à viscosidade do fluido (μ), o coeficiente de proporcionalidade é conhecido como permeabilidade (K).

$$\vec{u} = -\frac{1}{\mu}[K] \cdot \nabla P \quad (1)$$

Neste contexto, o trabalho tem por objetivo investigar a influência da adição de carbonato de cálcio, em diferentes proporções (5, 10, 15 e 20% em relação ao volume de resina), nas características da resina (viscosidade, tempo de gel e temperatura máxima de cura) e na permeabilidade do reforço.

Experimental

Material

Os seguintes materiais foram usados:

- Resina: Resina poliéster insaturada ortoftálica, Elekeiroz.
- Reforço: Manta de fibra de vidro-E 450 g/m^2 , Owens Corning.
- Iniciador: Peróxido de metil-etil-cetona (P-MEK) - 3% em relação ao volume da resina.
- Carga: Carbonato de cálcio natural, ITAP C325.

As amostras produzidas foram denominadas conforme apresentado abaixo na Tabela 1.

Tabela 1- Nomenclatura das matérias primas.

Nomenclatura	Resina	Teor de CaCO ₃ * (Phr)	Teor de fibras (Phr)
UP	100	-	-
UP-25F	100	-	25
UP-5C	100	5	-
UP-5C-25F	100	5	25
UP-10C	100	10	-
UP-10C-25F	100	10	25
UP-15C	100	15	-
UP-15C-25F	100	15	25
UP-20C	100	20	-
UP-20C-25F	100	20	25
UP-5C-20F	100	5	20
UP-5C-30F	100	5	30

* Teor de CaCO₃ (%) em relação ao volume da resina.

Métodos

Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade muito importante do fluido no que se refere ao processo de moldagem por RTM. Medidas de viscosidade foram realizadas nos materiais UP, UP-5C, UP-10C, UP-15C e UP-20C, nas temperaturas de 15, 20, 25 e 30°C. O viscosímetro usado foi o Brookfield HBDV-II+C/P e os *Spindles* S40 e S51.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para avaliar o comportamento de cura da resina poliéster, os materiais UP, UP-5C, UP-10C, UP-15C e UP-20C com P-MEK, foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura, DSC (modelo Q20 V24.2 Build 107), em temperaturas entre 20 a 250°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Tempo de gel e temperatura máxima de cura

O tempo de gel e a temperatura máxima de cura da resina, foram determinados conforme o método da *Society of the Plastics Industry* (SPI)⁽⁵⁾ em conjunto com a norma ASTM D2471. Neste ensaio, realizado a 25°C, a contagem do tempo começa a partir da adição do iniciador à resina.

Análise Termogravimétrica (TGA)

O TGA da resina e do carbonato de cálcio, separadamente, foi realizado no TA Instruments modelo 2050. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min até 1000°C.

Teor mássico de resina

Para avaliar a distribuição de carbonato de cálcio ao longo de um de compósito, moldado por RTM retilíneo, foi usada a norma ASTM D5630. O compósito tinha dimensões de 320 × 150 × 3,6 mm e foi utilizada a amostra UP-20C-25F com P-MEK (Figura 1). As posições de análise foram região central e borda, e as amostras foram retiradas a cada 1,6 cm na direção principal, tendo 1,2 cm de largura.



Figura 1- Placa do compósito moldado.

Determinação da permeabilidade

As medidas de permeabilidade foram realizadas em molde de aço inox (cavidade: 320 × 150 × 3,6 mm) com a parte superior em vidro para possibilitar a visualização do avanço da frente de fluxo do fluido. Uma câmera fotográfica digital capturava a posição da frente de fluxo com o tempo.

No experimento com infiltração retilínea, sendo a pressão de injeção (P_{inj}) constante, o tempo (t_{ff}) requerido para frente de fluxo do fluido alcançar uma posição (x_{ff}) particular dentro do molde, pode ser obtido pela Equação 2, onde ε ($\varepsilon = 1 - V_f$, sendo V_f a fração volumétrica de fibras) é a porosidade do meio poroso fibroso e μ é a viscosidade do fluido.

$$t_{ff} = \frac{\varepsilon \cdot \mu}{2 \cdot K \cdot P_{inj}} \cdot x^2 \quad (2)$$

A fração volumétrica de fibras no molde é calculada de acordo com a Equação 3, onde G é a gramatura da fibra de vidro (450 g/m²), ρ é a densidade da fibra de vidro (2,52 g/cm³), h é a espessura do molde (3,6 mm) e n é o número de mantas de fibra de vidro empilhadas.

$$\%V_f = \left(\frac{G}{\rho \cdot h} \cdot n \right) \cdot 100\% \quad (3)$$

Os valores da posição da frente de fluxo com o tempo, são registrados simultaneamente às leituras de pressão registradas no transdutor de pressão e são utilizados para gerar gráficos como o mostrado na Figura 2. Com o valor da inclinação da reta, utiliza-se a Equação 2 para o cálculo da permeabilidade.

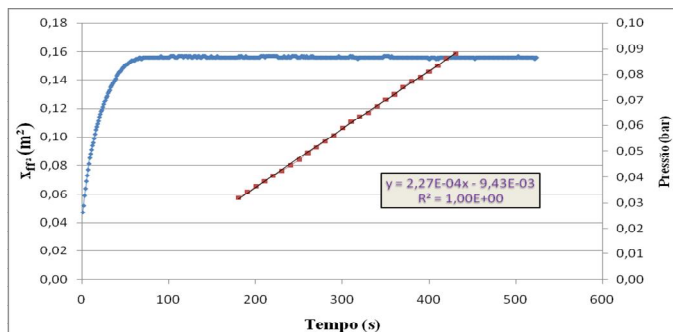


Figura 2: Gráfico da infiltração retilínea utilizado no cálculo da permeabilidade.

O experimento foi realizado para as amostras UP-5C-20F, UP-5C-25F e UP-5C-30F, mantendo a pressão de injeção constante (pré-ajustada = 0,2 bar). Verificou-se assim a variação da permeabilidade com a fração volumétrica de fibras. Mais detalhes da metodologia de determinação da permeabilidade de reforços fibrosos podem se encontradas na literatura⁽⁶⁾.

Também foi avaliada a influência do carbonato de cálcio adicionado à resina na permeabilidade do reforço. As infiltrações foram realizadas com as amostras UP-25F, UP-5C-25F, UP-10C-25F, UP-15C-25F e UP-20C-25F, com uma pressão de injeção pré-ajustada para 0,2 bar.

Resultados e discussão

Conforme pode ser visto na Figura 3, a adição de carbonato de cálcio à resina e a diminuição da temperatura aumentam a viscosidade da resina⁽⁷⁾. Com a diminuição da temperatura, diminui a energia cinética média das moléculas, e mais efetiva se tornam as forças intermoleculares e com isso maior a viscosidade. O carbonato de cálcio aumenta o atrito entre as moléculas, com isso diminui a fluidez da resina e aumenta a viscosidade. Com o aumento da viscosidade do fluido, aumenta o tempo esperado de preenchimento do meio fibroso.

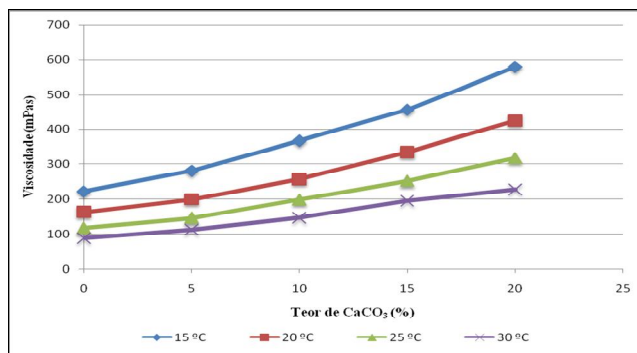


Figura 3- Viscosidade vs. teor de CaCO₃.

Os resultados de DSC das amostras UP, UP-5C, UP-10C, UP-15C e UP-20C estão na Tabela 2. Observou-se que com a adição de carbonato de cálcio à resina a entalpia da reação diminui, este comportamento pode ser justificado pela possibilidade do carbonato de cálcio absorver parte do calor liberado durante a reação de cura e, também pelo motivo de diminuir a quantidade de resina com adição de carbonato de cálcio.

Tabela 2- Comportamento de cura dos diferentes materiais UP, UP-5C, UP-10C, UP-15C e UP-20C.

Materiais	ΔH (J/g)		Δt (min.)
	(J/g _{total})	(J/g _{resina})	
UP	729,3	729,3	3,3
UP-5C	663,9	573,2	3,4
UP-10C	695,8	495,1	3,3
UP-15C	540,7	293,0	3,3
UP-20C	465,8	163,5	3,3

No ensaio SPI, as curvas exotérmicas obtidas (Figura 5) e os resultados compilados a partir destas (Tabela 3), indicam que a temperatura de gel e máxima de cura diminuem e o tempo de gel aumenta com adição de carbonato de cálcio. Isso deve-se ao fato que, com o aumento o teor de carbonato de cálcio na resina, a reatividade do sistema tende a diminuir, pois o carbonato de cálcio possui o coeficiente de condutividade térmica baixo e passa a funcionar como inibidor da reação.

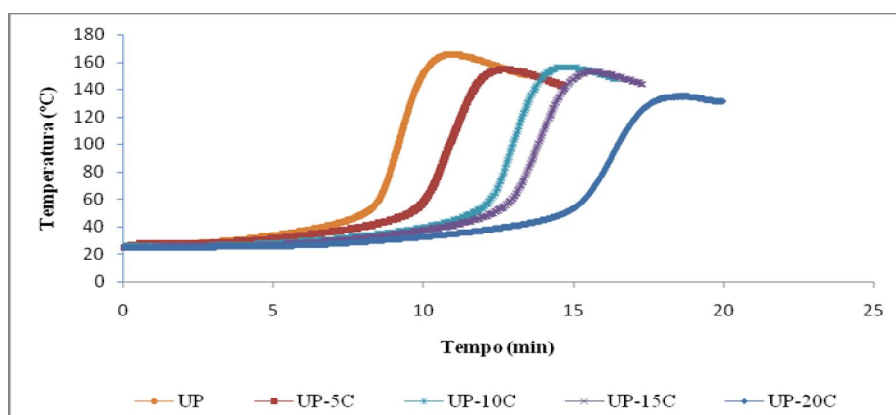


Figura 5 – Curvas exotérmicas para diferentes teores de carbonato de cálcio.

Tabela 3- Valores de tempo e temperatura de gel e temperatura máxima de cura para diferentes teores de carbonato de cálcio.

	UP	UP-5C	UP-10C	UP-15C	UP-20C
Tempo de gel (minutos)	13,5	15,2	17,2	18,2	20,7
Temperatura de gel (°C)	110,0	105,5	105,0	104,5	95,0
Temperatura máxima de cura (°C)	165	155	153	150	134

A figura 6 mostra os resultados de TGA, na Figura 6a e b verifica-se que a esta faixa de temperatura o carbonato de cálcio e a fibra de vidro não apresentam perda de massa, já na Figura 6c mostra que a resina poliéster tem uma grande perda de massa.

Com isso, prova-se que para a perda de massa do compósito a 560 °C elimina praticamente toda a resina, restando somente o carbonato de cálcio e a fibra de vidro.

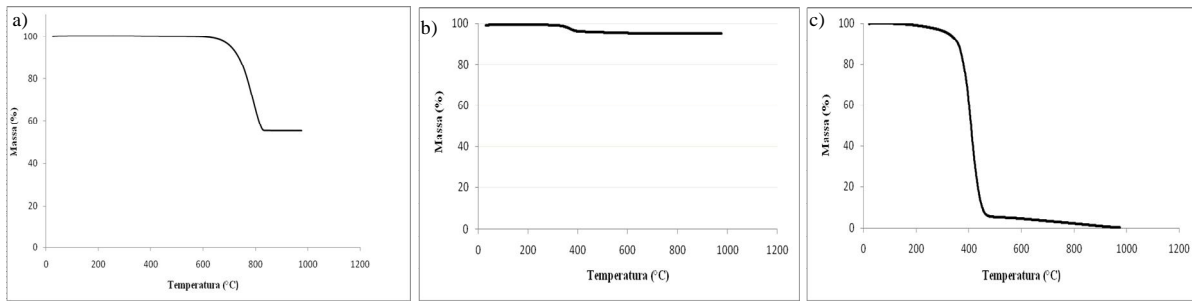


Figura 6- Análise Termogravimétrica (TGA) da a) carbonato de cálcio, b) fibra de vidro e da c) resina poliéster.

Conforme pode ser visto na Figura 7, a distribuição de carbonato de cálcio no compósito foi uniforme, tanto na região central como na borda, sendo que na região central o carbonato de cálcio está melhor distribuído. Com isto prova-se que não aconteceu a deposição excessiva de carbonato de cálcio na posição inicial de injeção, ou seja, não houve filtragem do carbonato de cálcio na trama da fibra, mesmo para o caso mais crítico onde o teor de carbonato de cálcio é de 20phr.

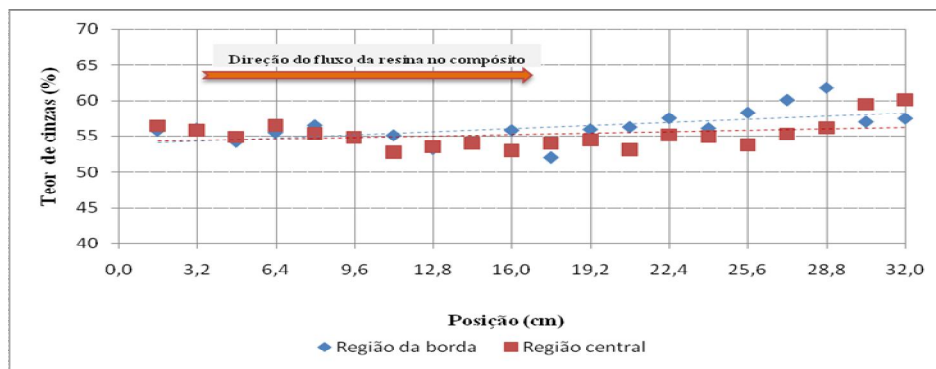


Figura 7- Teor mássico vs. posição no molde para a amostra UP-20C-25F.

Verificou-se também que com a diminuição da fração volumétrica de fibras de vidro, a permeabilidade aumenta (Figura 8) e o tempo de preenchimento do meio fibroso diminui. Pois, quanto menor o % V_f , maior o volume de canais livres na manta para a sua impregnação e com isso maior a permeabilidade.

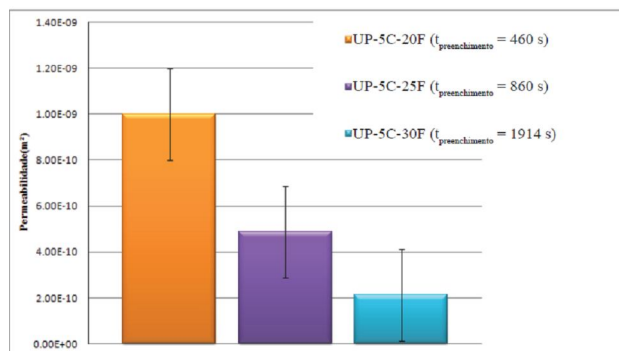


Figura 8- Permeabilidade do reforço com diferentes valores de % V_f e tempos de preenchimento respectivos.

Conforme pode ser observado na Figura 9, quanto maior o teor de carbonato de cálcio na resina, menor a permeabilidade do reforço e maior o tempo de preenchimento do molde. A diminuição da permeabilidade deve-se à presença de partículas de carbonato de cálcio entre as fibras, dificultando o fluxo da resina no meio fibroso⁽⁸⁾⁽⁹⁾.

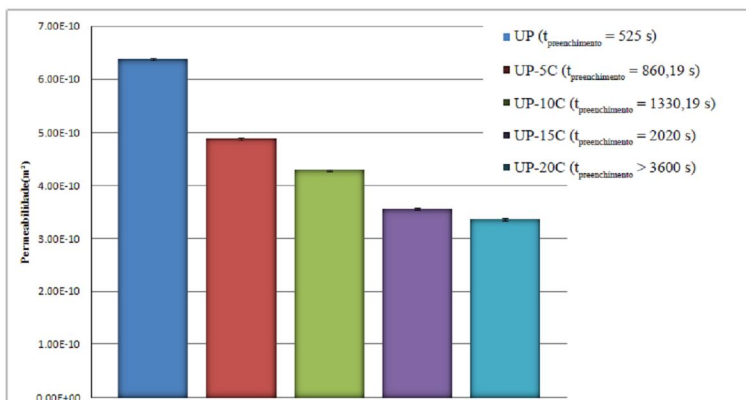


Figura 9– Permeabilidade do reforço em função do teor de carbonato de cálcio na resina.

A Figura 10 mostra a frente de fluxo para os materiais UP, UP-5C, UP-10C, UP-15C e UP-20C, para um mesmo tempo de fluxo (300 s). Pode-se observar que a frente de fluxo nas fotos à direita é mais lenta que nos outros casos, pois a resina possui um maior teor de carbonato de cálcio e, como mostrado anteriormente, diminui a permeabilidade.

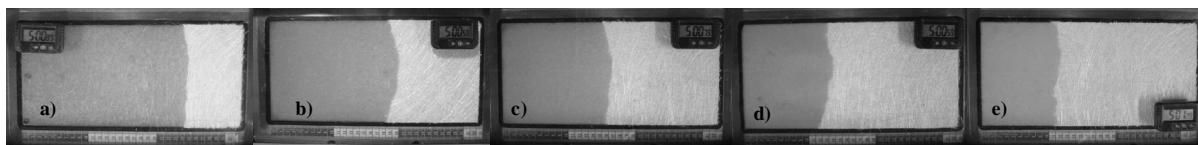


Figura 10- Posição da frente de fluxo no tempo 300s, para os casos UP(a), UP-5C(b), UP-10C(c), UP-15C(d) e UP-20C(e).

Conclusões

Os resultados encontrados foram os esperados, a viscosidade da resina aumentou com adição de carbonato de cálcio e com a diminuição da temperatura. O tempo de preenchimento do meio fibroso aumenta com o aumento da viscosidade da resina.

A análise de DSC mostrou o comportamento de cura da resina pura e com diferentes teores de carbonato de cálcio. Através das áreas das curvas exotérmicas, foi determinada a entalpia da reação de cura, que diminuiu com adição de carbonato de cálcio. O ensaio SPI mostrou-se eficiente para a determinação do tempo de gel da resina, que aumentou com o teor de carbonato de cálcio.

Infiltrações retilíneas com diferentes frações volumétricas (% V_f), mostraram que com a diminuição do volume de fibras aumenta a permeabilidade do reforço, pois é maior número de canais para que o fluido percorra no meio fibroso. E, para diferentes teores de carbonato de cálcio, mostrou que as partículas de carbonato de cálcio influenciam na permeabilidade do reforço, pois

elas ficam depositadas entre as fibras e com isso diminuindo o número de canais para que o fluido percorra no meio fibroso.

Também comprovou-se que o carbonato de cálcio ficou uniformemente distribuído ao longo do meio fibroso para a amostra UP-20C-25F, não ficando depositado em excesso próximo da posição de entrada.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS pelo apoio financeiro e aos colegas Álvaro Moraes e Gustavo Machado.

Referências Bibliográficas

1. L. H. Woodhead *in Handbook of Polymer Composites for Engineers*. Publishing Limited. Cambridge, Hollaway, 1994.
2. K-T. Hsiao; R. Little; O. Restrepo; B. Minaie *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2006, 37, 925-033.
3. M. Haider; P. Hubert; L. Lessard *Composites Science and Technology* 2007,67, 3176-3186.
4. Y. Luo; I. Verpoest; K. Hoes; M. Vanheule; H. Sol; A. Cardon *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2001,32,1497-1504.
- 5- J.E.Sumerak; J.D.Martin Running Exotherm Curves – Suggested SPI Procedure, 24th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Division, Society of the Plastics Industry, 1969.
6. S.C.Amico; C. Lekakou *Composites Science and Technology* 2001,61,1945-1959.
7. N.S. Cheng, A. W-K Law *Powder Technology* 2003,129,156-160.
8. M. Nordlund; S.P. Fernberg; T.S. Lundstro; *Composites: Part A* 2007, 38, 2182-2193.
9. J. S. Leclerc, E. Ruiz *Composites: Part A* 2008,39,1859-1868.