

# ESTUDO TÉRMICO DINÂMICO-MECÂNICA DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS VIDRO/SISAL MOLDADOS POR TRANSFERÊNCIA DE RESINA

Heitor L. Ornaghi Jr.<sup>1\*</sup>, Alexandre Bolner<sup>2</sup>, Rudinei Fiorio<sup>2</sup>, Ademir J. Zattera<sup>2</sup>, Sandro C. Amico<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS – Porto Alegre – RS - \*heitorsaopaulino@ibest.com.br

<sup>2</sup>Universidade de Caxias do Sul – UCS – Caxias do Sul - RS

A análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA) vem sendo utilizada para a caracterização de compósitos poliméricos, porém, as pesquisas se voltam ao estudo de um único tipo de fibra (principalmente vidro). Neste trabalho, compósitos híbridos vidro/sisal em uma matriz de poliéster insaturada foram estudados por DMTA. Foram obtidos compósitos com diferentes frações volumétricas de reforço e diferentes razões entre o volume de fibra de vidro e de sisal. Também foram estudados diferentes tamanhos de fibra. Notou-se um deslocamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para maiores valores com o aumento da concentração e de volume de fibra de vidro nos compósitos. Houve também um aumento, tanto do módulo de armazenamento como no módulo de perda com o aumento da concentração de fibra de vidro no compósito. O tamanho das fibras não modificou significativamente o comportamento observado nas análises de DMTA.

**Palavras-chave:** Compósitos híbridos, moldagem por transferência de resina (RTM), análise termo dinâmico-mecânica (DMTA).

*Dynamic- mechanical thermal study of hybrid composites glass/sisal obtained by resin transfer molding.*

The dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) has been used for the characterization of polymeric composites, however, these researches involves only one kind of fiber at a time (mainly glass). In this work, glass/sisal hybrid composites in an insaturated polyester matrix were investigated by DMA. Composites with different fiber loadings and different rations between glass and sisal volume were obtained. The effect of different fiber lengths has also been studied. It was found a shift in the glass transition region ( $T_g$ ) to higher values for higher glass loading and volume. Also, the storage and loss modulus increased with the glass fiber concentration. The fiber length did not change significantly the results observed in the DMTA analysis.

**Keywords:** Hybrid composites, resin transfer molding (RTM), thermal dynamical-mechanical analysis (DMTA)

## Introdução

Compósitos derivados de recursos naturais e sustentáveis, especialmente celulósicos, estão crescendo em importância devido a numerosas aplicações e vantagens <sup>[1]</sup>. Como resultado da crescente demanda por materiais ecologicamente corretos e do desejo de reduzir o custo de compósitos reforçados com fibras tradicionais (e.g. carbono, vidro e aramida), compósitos com fibras naturais vêm sendo desenvolvidos <sup>[2-5]</sup>.

Entre as técnicas disponíveis para a produção de compósitos, a moldagem por transferência de resina (RTM) é um processo muito popular na indústria automotiva e aeroespacial <sup>[6]</sup>. Grandes peças de compósitos poliméricos com partes complexas podem ser eficientemente fabricadas pelo processo de RTM quando comparados com outros processos tradicionais como *layup* e compressão <sup>[7-9]</sup>. A resina polimérica termorrígida é injetada sob pressão, sendo então curada *in situ* para formar a peça final <sup>[10]</sup>. A fase crítica no RTM é a impregnação o mais rápido possível da resina a fim de

minimizar alguns fatores indesejáveis como teor de vazios ou molhamento não-uniforme da preforma [7,10].

A análise termo dinâmico-mecânica (DMTA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares [11-12].

A relaxação que ocorre na região da transição vítrea ( $T_g$ ), também chamada de relaxação primária ou relaxação  $\alpha$  para polímeros amorfos, é resultante dos movimentos moleculares a longas distâncias que envolvem os segmentos da cadeia polimérica principal. Na região de transição vítrea, o comportamento mecânico de polímeros amorfos varia de um comportamento típico de material rígido para o de um material elastomérico. A faixa de temperatura na qual este processo ocorre depende de vários fatores, tais como a composição, a flexibilidade das cadeias, a massa molar do polímero, o grau de reticulação e a cristalinidade. A transição vítrea é caracterizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e pelos máximos das curvas de módulo de perda (" $E''$ ") e da razão entre  $E'$  e  $E''$  ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura [11, 14].

O máximo do pico da curva de  $E'' \times T$  corresponde à situação de máxima dissipação de energia mecânica, que na região de transição vítrea está associada à mudança do estado vítreo para o elástico, ou a temperatura na qual o tempo de relaxação corresponde a 100s [11, 16].

Com o aumento da temperatura, o material procede de uma região vítrea para uma região de platô, onde a difusão ocorre muito mais rapidamente. Por outro lado, a movimentação cooperativa [17] de longa distância, que resultaria em movimentos translacionais de moléculas completas, ainda é restrita pela presença de fortes interações locais entre as cadeias vizinhas [18].

## **Objetivo**

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades viscoelásticas de compósitos híbridos vidro/sisal por DMTA. Foi estudado o comportamento do material em relação ao tamanho da fibra, volume total e, em relação ao volume total, porcentagem de fibra de sisal.

## **Experimental**

### *Materiais*

Fibra de sisal na forma de *yarn* foram obtidas da Sisalândia Fios Naturais de Retirolândia, nordeste da Bahia, e apresentaram densidade de 1,1 g/cm<sup>3</sup>. A fibra de vidro (densidade de 2,5 g/cm<sup>3</sup>) proveniente da Vetrotex foi obtida na forma de *roving*. O iniciador PMEK Butanox M-50 da Akzo Nobel, o acelerador DMA da Comfibras, o desmoldante PVA da Disfibra e a resina poliéster insaturada da Polydyne (Crayvalley) também foram utilizados.

## *Métodos*

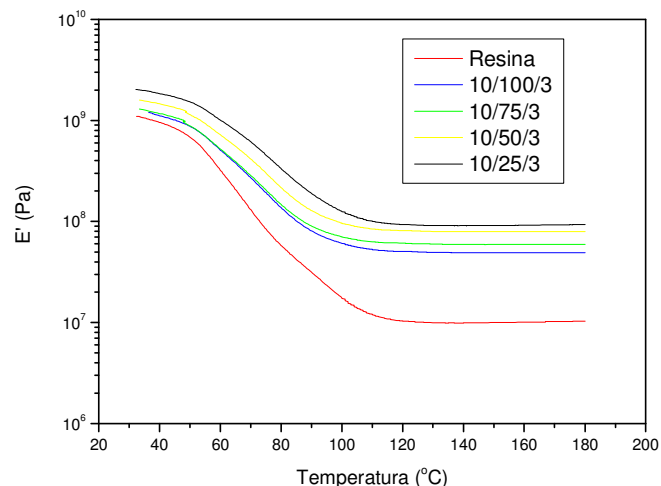
As fibras de vidro e as fibras de sisal foram cortadas no tamanho de 3 e 4 cm sendo dispostas por 40 minutos em um Becker de 5 L com água destilada. Posterior à lavagem, as fibras foram desfiadas e dispostas em bandejas para a secagem em uma estufa Quilmis com circulação de ar a 90° por 1 h.

Após cortadas e lavadas (no caso do sisal), todas as fibras foram pré-misturadas manual e aleatoriamente em um Becker de 5 L, na proporção desejada. Utilizou-se 10 e 20% de fibra em fração volumétrica total. Da porcentagem de fração volumétrica total, utilizou-se 100, 75, 50 e 25% em volume de fibras de sisal e o restante em volume de fibra de vidro. A nomenclatura utilizada foi por exemplo, 10/100/4, onde o primeiro valor refere-se à proporção em volume total de fibra, o segundo à porcentagem de sisal na mistura e o terceiro ao tamanho da fibra. As misturas foram pré-dispostas em uma forma com as mesmas dimensões molde de RTM. O RTM foi conduzido a uma pressão de 0,5 kgf/cm<sup>2</sup> e a cura da resina ocorreu no molde à temperatura ambiente por 50 minutos antes do compósito ser desmoldado.

As propriedades viscoelásticas da resina e dos compósitos foram caracterizadas utilizando um reômetro oscilatório Anton Paar Physica MCR 101 com amostras retangulares de dimensões 5 × 1 × 0,4 cm. A análise foi feita nas frequências de 1, 3, 10, e 30 Hz para cada amostra. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 180°C com taxa de aquecimento de 3°C por minuto e amplitude de deformação de 0,1%.

## **Resultados e Discussão**

A variação do módulo de armazenamento em função da temperatura dos compósitos vidro/sisal é dada na Figura 1. Nota-se um aumento de  $E'$  com o a incorporação da fibra de vidro em praticamente todas as regiões. Isto é provavelmente devido ao aumento da rigidez da matriz com a adição deste reforço, o qual permite um maior grau de transferência de tensão na interface matriz/reforço <sup>[20]</sup>. À medida que a temperatura aumenta,  $E'$  decresce e então há um declínio acentuado na região vítrea. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da mobilidade molecular das cadeias poliméricas acima da  $T_g$ . A queda do módulo na região vítrea é menor quanto maior o efeito do reforço, isto é, a diferença entre os módulos na região vítrea e na região elastomérica é menor em compósitos com maior volume e fração de fibra de vidro, o que indica claramente o efeito do reforço. Pela Figura 1, percebe-se que há um aumento gradual no  $E'$  com maiores concentrações de fibra de vidro e que o máximo de  $E'$  foi demonstrado pelo compósito contendo 75% de fibra de vidro. Todas as outras amostras demonstraram esta mesma tendência.



**Figura 1** — Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para os compósitos com 10% em volume de fibra e 3 cm de comprimento a 1 Hz.

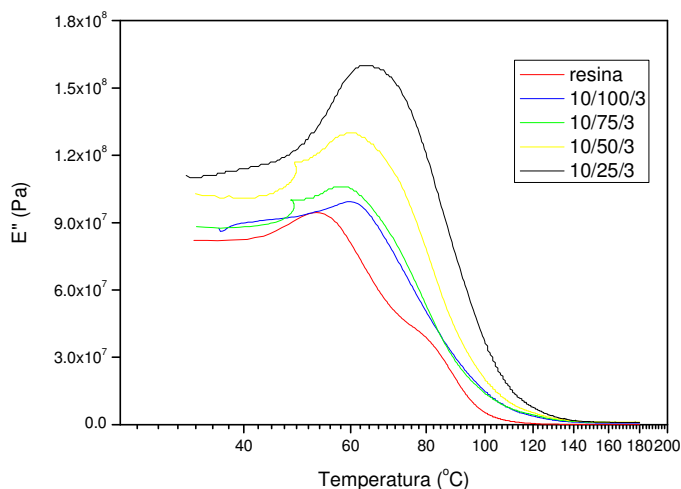
A efetividade do reforço no módulo dos compósitos pode ser representada pelo parâmetro  $C$ , que representa a razão entre os módulos na região vítrea e na região elatomérica do compósito dividido pela razão entre os módulos na região vítrea e na região elastomérica da resina [22]. Um alto valor de  $C$  indica que o reforço é menos efetivo. Os valores obtidos para os diferentes sistemas na frequência de 1 Hz são dados na Tabela 1. Pode ser observado que quanto maior a quantidade de fibra de vidro, menor o valor de  $C$ . Observa-se também que, quanto maior o volume mais efetivo é o reforço, com menores valores de  $C$  em geral.

**Tabela 1** — Valores de  $C$  para diferentes compósitos poliéster vidro/sisal com 10 % em volume (direita) e 20 % em volume (esquerda).

Amostra	Parâmetro C	Amostra	Parâmetro C
10/100/3	0,1957	20/100/3	0,1692
10/75/3	0,1618	20/75/3	0,1525
10/50/3	0,1210	20/50/3	0,1075
10/25/3	0,1052	20/25/3	0,0814
10/100/4	0,1749	20/100/4	0,1741
10/75/4	0,1506	20/75/4	0,1548
10/50/4	0,1273	20/50/4	0,1021
10/25/4	0,0990	20/25/4	0,0821

A Figura 2 mostra a variação do módulo de perda em função da temperatura dos compósitos vidro/sisal. Pela Figura 2, foi observado que, com maiores teores de fibra de vidro, aumenta o alargamento e altura do pico do módulo de perda. Este alargamento pode ser atribuído a uma restrição/inibição do processo de relaxação de determinados segmentos de cadeia dos compósitos. Esta restrição/inibição [22] pode ser devido ao aumento da importância de segmentos rígidos na cadeia, bem como ao aumento do volume livre. Uma vez que a largura da curva de relaxação é

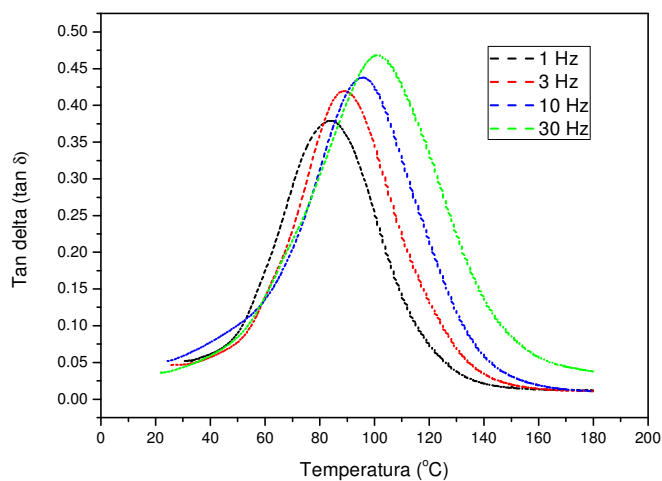
caracterizada pelo fator  $\beta$  da equação de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) <sup>[24, 25]</sup>, que leva em conta o tempo de relaxação da molécula em função do tempo do experimento, um maior tempo de relaxação resultaria em um valor menor de  $\beta$ , o que implicaria em uma distribuição mais larga da curva, e um valor perto da unidade resultaria em uma distribuição mais estreita dos tempos de relaxação. Este aumento de volume livre provavelmente seria resultado da diminuição dos pontos de reticulação na matriz polimérica, pois haveria um maior espaço não reticulado, localizado entre a fibra e a resina. Também se nota uma tendência de deslocamento da transição- $\alpha$  para maiores temperaturas com o aumento da fibra de vidro. Este deslocamento pode ser devido à imobilização dos segmentos das cadeias na interface, uma vez que a transferência de tensões se dá pela mesma. O módulo de perda na região vítrea é maior quanto maior a quantidade de fibra de vidro. O maior módulo nesta temperatura é devido ao aumento da fricção interna no contorno fibra/matriz que aumenta a dissipação de energia <sup>[22]</sup>. A presença da fibra de vidro de alto módulo reduz a flexibilidade do material introduzindo amarras na mobilidade dos segmentos nas moléculas poliméricas nas temperaturas de relaxação <sup>[26]</sup>. Todas as demais amostras apresentaram esta mesma tendência.



**Figura 2** — Variação do módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para os compósitos com 10 % em volume de fibra e 3 cm de comprimento a 1 Hz.

A razão dos módulos de perda e armazenamento é dada pelo fator de perda mecânica ou  $\tan \delta$ , que mede a capacidade do material de converter energia mecânica em calor <sup>[27]</sup>. O  $\tan \delta$  do material fornece um balanço entre a fase elástica e a fase viscosa da estrutura polimérica <sup>[28]</sup>. Em compósitos, este parâmetro de perda é influenciado pela incorporação, tipo e distribuição das fibras, bem como pela interação fibra/matriz e o teor de vazios <sup>[29-30]</sup>. Com o aumento da temperatura, o  $\tan \delta$  chega a um máximo na região vítrea e decresce na região elastomérica. Abaixo da  $T_g$ , a conversão de

energia é baixa porque, nesta região, os segmentos da cadeia estão congelados, as deformações são primariamente elásticas e o deslizamento das moléculas resultantes no fluxo viscoso é baixo. Portanto, grande parte da energia recebida por ciclo não é convertida como calor devido aos altos tempos de relaxação em comparação à escala de tempo do experimento. Também, na região elastomérica, os segmentos das cadeias são livres para se mover resultando em uma conversão de energia mecânica, pois não há resistência ao fluxo <sup>[31]</sup>. No entanto, na região de transição vítrea, o  $\tan \delta$  é alto devido ao início da movimentação micro-Browniana dos segmentos das cadeias moleculares e da relaxação de tensão, mesmo que nem todos os segmentos participem juntos da relaxação <sup>[22]</sup>. A movimentação micro-Browniana pode ser dita como a movimentação de difusão cooperativa dos segmentos das moléculas da cadeia. A frequência nesta região é comparável a frequência dos movimentos internos do material. Todas as demais amostras apresentaram esta mesma tendência. As propriedades viscoelásticas de um material variam de acordo com a temperatura e a frequência <sup>[32]</sup>. Qualquer material quando sujeito a uma tensão constante sob um período de tempo sofre um decréscimo em seu módulo elástico devido ao rearranjo molecular a fim de minimizar a tensão localizada <sup>[11]</sup>. O  $\tan \delta$  de um material muda de acordo com a frequência utilizada, obtendo-se maiores valores quando se utiliza maiores frequências e vice-versa. A variação de  $\tan \delta$  com a variação de temperatura para a amostra 10/25/4 é dada na Figura 3. A partir desta figura, percebe-se que há um deslocamento da  $T_g$  para maiores temperaturas com o aumento da frequência. Isso se deve ao fato de que quanto maior a frequência, mais defasada é a resposta do material submetido à tensão, pois o tempo de relaxação será maior <sup>[11]</sup>. Todas as demais amostras apresentaram este mesmo comportamento.



**Figura 3** — Variação do  $\tan \delta$  em função da temperatura em diferentes frequências para o composto 10/25/4.

Os valores de  $T_g$  são dados na Tabela 2. Nota-se que há maiores valores de transição vítrea para as amostras com maiores teores de fibra de vidro. O aumento do volume total de fibra também gera maiores valores de transição- $\alpha$ . Estes maiores valores se devem à maior restrição imposta pela fibra de vidro, que desloca a transição para maiores temperaturas <sup>[33]</sup>, devido à diminuição de regiões mais frágeis (sisal) e porque é necessária uma maior contribuição energética para dar início à movimentação segmentar cooperativa <sup>[1]</sup>.

**Tabela 2** — Valores de temperatura de transição vítrea para os compósitos vidro/sisal com 10 % e 20% em volume.

Amostra	$T_g$	Amostra	$T_g$
Resina	80,1	Resina	80,1
10/100/3	80,8	20/100/3	82,0
10/75/3	82,6	20/75/3	83,2
10/50/3	83,6	20/50/3	84,7
10/25/3	84,9	20/25/3	85,3
10/100/4	79,9	20/100/4	82,2
10/75/4	82,2	20/75/4	83,5
10/50/4	83,2	20/50/4	84,4
10/25/4	85,0	20/25/4	86,1

### Conclusões

O efeito da incorporação de fibras de vidro e de sisal e da fração volumétrica de fibra total dos compósitos, assim como da variação de comprimento de fibra na análise termo dinâmico-mecânica dos compósitos poliméricos híbridos vidro/sisal foram estudados em detalhe. Os resultados mostraram que, com o aumento da incorporação da fibra de vidro nos compósitos, observou-se um aumento tanto do módulo de armazenamento como do módulo de perda. O aumento do módulo de armazenamento foi relacionado à restrição imposta na matriz pela fibra de vidro e o aumento do módulo de perda provavelmente a uma interface mais fraca proporcionada pela mesma. Com o aumento da frequência utilizada nas análises de DMTA, foi observado um deslocamento da transição- $\alpha$  para maiores temperaturas, pois os tempos de relaxações são maiores para maiores frequências. Foi estudado também o efeito da incorporação de diferentes proporções das fibras na  $T_g$ . Notou-se um deslocamento desta transição para temperaturas maiores com o aumento do teor de fibra de vidro e do volume total de fibras dos compósitos. Este deslocamento se deve à restrição imposta pela fibra de vidro. Esta mesma restrição da fibra ao movimento segmentar desloca a energia de ativação na  $T_g$  para maiores valores, pois é necessária uma maior energia para dar início à movimentação cooperativa. O tamanho da fibra não mostrou uma variação significativa nas propriedades termo dinâmico-mecânicas.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS pelo apoio financeiro, à UCS pela realização dos ensaios de DMTA.

## Referências Bibliográficas

1. S. Kahle; J. Korus; E. Hempel; R. Unger; S. Hring, K. Schrter; E. Donth *Macromolecules* 1997, 30, 23.
2. S. K. Mazumdar, *Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering*, CRC Press LLC, 2002.
3. R. A. Shanks; S. Ouajai *Polymer Degradation and Stability* 2005, 89, 327-335.
4. R. P. Wool; M. A. Dweib; A. O'Donnel *Composites Science and Technology* 2004, 64, 1135-1145.
5. I. Maries; N. R. Neelakantan; O. Zachariah; J. Kuruvilla; S. Thomas *Journal of Applied polymer Science* 2005, 96, 1699-1709.
6. S. G. Advani; H. C. Stadfeld; E. M. Sozer; G. Estrada; P. Simacek; R. C. Don; K. T. Hsiao; J. M. Lawrence *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2002, 33, 981-990.
7. E. M. Sozer; A. Kaynar; M. Danisman; G. Tuncol *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2007, 38, 1363-1383.
8. D. G. Lee; P. K. Kim *Composite Structures* 2002, 57, 211-220.
9. K. H. Wei; C. L. Lee *Journal of Applied Polymer Science* 1999, 77, 2149-2155.
10. R. J. Morgan; D. E. Larive; A. W. Chan *Journal of Composite Materials* 1993, 27, 996-1008.
11. S. N. Cassu; M. I. Felisberti *Química Nova* 2005, 28, 255-263.
12. K. L. Ngai; C. M. Roland *Macromolecules* 1993, 26, 6824-6830.
13. C. A. Angell *Polymer* 1997, 26, 6261-6266.
14. J. L. Green; K. Ito; K. Xu; C. A. Angell *the Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, 3991-3996.
15. F. Garwe; A. Schanhals; H. Lockwenz; M. beiner; K. Scheter; E. Donth *Macromolecules* 1996, 29, 247-253.
16. J. J. Aklonis; W. J. MacKnight *Introduction to Polymer Viscoelasticity* 1983.
17. H. Gu *Materials and Design* 2009, 30, 2774-2777.
18. N. Sgriccia; M. C. Hawley; M. Misra *Composites Part A: Applied Science and Technology* 2008, 39, 1632-1637.
19. N. Hameed; P. A. Sreekumar; B. Francis; W. Yang; S. Thomas *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2007, 38, 2422-2432.
20. N. M. Alves; G. Ribelles; G. Tejedor; J. F. Mano *Macromolecules* 2004, 37, 3735-3744.
21. J. K. W. Glatz-Reichenbach; L. Sorriero; J. Fitzgerald *Macromolecules* 1994, 27, 1338-1343.
22. N. T. Qazvini; N. Mohammadi *Polymer* 2005, 46, 9088-9096.
23. R. V. Joseph; G. Mathew; K. Joseph; G. Groeninckx; S. Thomas *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2003; 34, 275-290.
24. A. L. Martínez-Hernández; C. Velasco-Santos; M. de-Icaza; V. M. Castaño *Composites part B: engineering* 2007, 405-410.
25. K. John; S. V. Naidu *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2007, 26, 373-380.
26. V. A. Patel; P. H. Parsania *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2008, 30, 450-455.
27. L. A. Pothan; S. Thomas; G. Groeninckx *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2006, 37, 1260-1269.
28. A. E. Berzosa; J. L. G. Ribelles; S. Kriptou; P. Pissis *Macromolecules* 2004, 37, 6472-6479.
29. S. Mallarinoy; J. F. Chailan; J. L. Vernet *European Polymer Journal* 2005, 41, 1804-1811.