

Efeito de Aditivos Desaerantes nas Características de Compósitos de Epóxi/Fibras de Vidro

Alexsandro Oliveira, Cristiane Miotto Becker, Sandro Campos Amico
PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Resumo: A presença de vazios é um importante fator a afetar as propriedades de compósitos poliméricos. Existem várias causas para a formação de vazios, entre elas, o aprisionamento de gás (frequentemente gás úmido) durante o processo de impregnação dos reforços fibrosos com resina e os voláteis gerados durante a formulação da resina. A quantidade de bolhas de ar aprisionadas pode ser, por vezes, reduzida se o sistema de resina é sujeito a um processo de degaseificação por vácuo ou pelo uso de aditivos químicos especiais. O objetivo deste trabalho é investigar o efeito de um agente desaerante nas propriedades finais de compósitos de resina epóxi moldados pelo processo de RTM utilizando como reforço mantas e tecidos de fibras de vidro. Os compósitos produzidos foram avaliados quanto as suas propriedades de tração, flexão, dureza, *short beam* e análise dinâmico mecânica (DMA). Em geral, a utilização do aditivo desaerante não provocou alterações significativas nas propriedades mecânicas, tais como resistência e módulo de tração e flexão, as quais são determinadas principalmente pelo tipo e fração volumétrica de fibras. Contudo, os resultados de resistência ao cisalhamento e de dureza mostram um efeito positivo com a inclusão do agente desaerante, levando à melhora na qualidade dos compósitos.

Palavras-chave: *Compósitos, vazios, sistema epóxi, desaerantes.*

The Effect of Degassing Agents on the Characteristics of Epoxy/Glass Fiber Composites

Abstract: The presence of voids is an important factor to affect the properties of polymer composites. There are several causes for void formation, such as gas entrapment (most often wet air) during impregnation of the fibrous reinforcement with resin and volatiles arising from the resin system itself. The amount of entrapped air bubbles can sometimes be reduced if the resin system is subjected to a degassing process (e.g. aided by vacuum) or by using special chemical additives. The aim of this research is to investigate the effect of a degassing agent on the final properties of epoxy composites molded by RTM using glass-fiber mats or plain-weave cloths. The produced composites were evaluated under tensile, flexural, hardness and short beam testing, along with dynamical mechanical analysis (DMA). In general, the use of the additive did not ensure significant improvement in those mechanical properties that are primarily determined by the type and content of the fibrous reinforcement, such as tensile and flexural strength and modulus. However, the short beam strength and hardness results showed a positive effect with the inclusion of the additive, leading to better quality composites.

Keywords: *Composites, voids, epoxy, degassing agents.*

Introdução

A presença de defeitos em compósitos estruturais é um dos pontos críticos para a aplicação destes materiais. Dentre os defeitos que podem ser oriundos da sua produção, pode-se citar regiões ricas em resina ou fibra, fibras distorcidas ou dobradas, presença de contaminantes e vazios, sendo este último de grande preocupação, pois são difíceis de evitar e prejudicam consideravelmente a performance do compósito^[1]. De fato, estudos mostram que propriedades mecânicas^[2], em especial resistência ao cisalhamento^[3], resistência à flexão^[4] e performance em fadiga^[5,6], são muito comprometidas pela presença de vazios.

A formação de vazios em compósitos deve-se, em geral, à presença de bolhas de ar aprisionadas entre os feixes do reforço fibroso, à umidade absorvida pelo reforço durante a sua armazenagem, a parâmetros de processo inadequados, como tempo, pressão e temperatura e/ou provenientes da resina quando da

sua formulação^[7,8]. Em se tratando da presença de vazios, o primeiro desafio é entender o mecanismo de sua formação durante a produção do compósito^[2]. No processo de moldagem por transferência de resina (RTM), por exemplo, a influência dos parâmetros de moldagem na qualidade do compósito final vem sendo investigada. Alguns trabalhos mostram que o auxílio de vácuo durante a injeção da resina minimiza a presença de grandes vazios e parâmetros de operação como a pressão e a velocidade de injeção da resina no processo pode levar à formação de micro ou mesoporos^[6,9,10].

Em muitos estudos na literatura, as variáveis de processo são investigadas na busca por parâmetros otimizados, porém poucos se preocupam com o sistema de resina propriamente dito. Uma das rotas utilizadas atualmente para diminuir a quantidade de bolhas de ar aprisionadas na resina consiste em submetê-la à degaseificação em estufa a vácuo sob temperatura

Autor para correspondência: *Cristiane Miotto Becker, Laboratório de Materiais Poliméricos – LAPOL, Departamento de Materiais – DEMAT, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, CP 15010, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil, e-mail: crismbecker@yahoo.com.br*

e tempo controlados^[11]. Outra possibilidade é a degasagem por sonificação normalmente em um banho de ultrassom^[12]. Estes processos, apesar de eficientes, exigem equipamentos apropriados que muitas vezes não estão disponíveis.

A procura por técnicas alternativas para diminuir a incidência destes vazios levou ao desenvolvimento de aditivos desaerantes. Estes aditivos têm a capacidade de deslocar as bolhas de ar formadas ou aprisionadas para a superfície da resina, trabalhando em conjunto com o polímero em uma relação de compatibilidade e solubilidade, alterando sua tensão superficial. Porém, seu efeito pode ser mascarado por fatores como elevada fração volumétrica de fibras ou quando se avaliam propriedades que são fortemente influenciadas pela presença de fibras.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de um aditivo desaerante nas propriedades de compósitos de resina epóxi, com mantas ou tecidos de fibras de vidro, produzidos pelo processo RTM.

Experimental

Materiais

Foi utilizada uma resina epóxi à base de monoglicidil éter de Bisfenol A (Araldite LY 1316 BR, Huntsman), endurecedor à base de poliamina alifática (HY 1208, Huntsman) e aditivo desaerante à base de nafta de baixo ponto de ebulição, nafta hidrodessulfurada, butilglicolato e 2-butoxietanol. Como reforço, utilizou-se mantas (com gramatura de 450 g/m²) e tecidos do tipo tela plana (gramatura de 330 g/m²) de fibra de vidro-E.

Moldagem dos compósitos

Os compósitos epóxi/fibra de vidro foram produzidos pelo processo RTM em um sistema desenvolvido pelo grupo (Figura 1). Os parâmetros utilizados, bem como a nomenclatura utilizada para os compósitos, estão descritos na Tabela 1. Basicamente, variou-se o tipo de reforço (manta ou tecido de fibras de vidro) e o número de camadas de reforço na cavidade do molde (i.e. o teor volumétrico de fibras, V_f). As moldagens foram feitas na presença, ou não (chamadas de CD ou SD, respectivamente), de desaerante (0,5% em massa de resina+endurecedor).

Após os reforços pré-cortados serem posicionado no molde, o mesmo foi fechado. A resina (aditivada ou não-aditivada) foi deixada em repouso por 1 h, e após esse tempo foi adicionado o endurecedor na razão estequiométrica mássica pré-estabelecida pelo fabricante (100:13) sendo então realizada a moldagem. A pressão de injeção foi ajustada de modo a compensar a perda de carga do fluido decorrente do incremento do V_f , possibilitando que a cavidade do molde fosse totalmente preenchida pela resina em um tempo similar. Após este tempo, o fluxo de resina foi interrompido. Decorridas 8 h necessárias para a cura da resina, o compósito foi desmoldado permanecendo em repouso durante 7 dias à temperatura ambiente antes da pós-cura por 2 h a 70 °C.

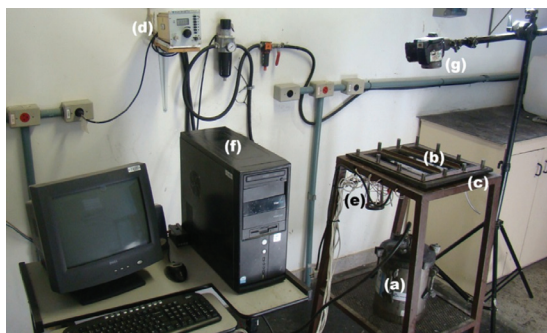


Figura 1. Foto do sistema de RTM utilizado nas moldagens^[13]. (a) Vaso de pressão, (b) Molde superior em vidro reforçado, (c) Molde inferior em aço, (d) Controlador de pressão, (e) Transdutores de pressão, (f) Sistema de aquisição de dados e (g) Câmera fotográfica.

Caracterização dos compósitos

Foram produzidas placas de 300 × 300 × 2 mm, que foram cortadas para obtenção dos corpos-de-prova. A densidade dos compósitos foi medida pelo método de Arquimedes, conforme a norma ASTM D792, 3 medidas para cada família de compósito. O teor de fibra dos compósitos foi avaliado pela norma ASTM D5630 pelo aquecimento em um forno Mufla, marca SLabor modelo SP-1200DM por 25 min a 560 °C, de modo a possibilitar o cálculo do teor de resíduo (i.e. de fibras de vidro).

Ensaio de tração (ASTM D3039) e flexão (ASTM D790) dos corpos-de-prova foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL 2000. Utilizou-se 8 corpos de prova para cada família. Para o ensaio de dureza, utilizou-se um durômetro Barcol digital da Bareiss, em corpos de prova retangulares, conforme ASTM D2583. Ensaio *short beam* (ASTM D2344M) foram realizados no mesmo equipamento EMIC, com 12 amostras por família.

As características dinâmico-mecânicas dos compósitos produzidos foram avaliadas utilizando um equipamento TA Instruments modelo DMA 2980. O ensaio foi realizado a uma frequência de 1 Hz, da temperatura ambiente até 200 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min.

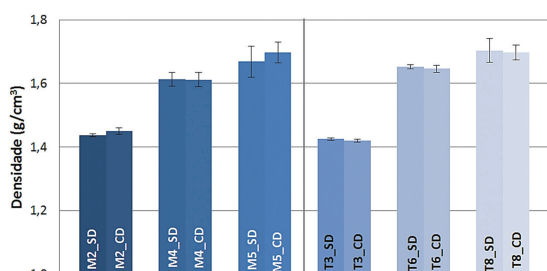
Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta o teor volumétrico de fibras (V_f) dos diferentes compósitos, obtido por calcinação, que pode ser comparado aos valores de V_f estimados a partir da espessura do compósito e do número de camadas e gramatura de cada reforço (manta ou tecido). Os resultados indicaram um V_f real maior, porém próximo, ao estimado. Também, observa-se que para um mesmo tipo de compósito, M2, por exemplo, os compósitos sem desaerante apresentam V_f um pouco distinto daquele com desaerante, com uma variação média de 1,9%, sendo as maiores diferenças observadas para os compósitos com maior teor de fibras, sendo -4,6% para o M5 e +3,2% para o T8.

Foram avaliadas as propriedades finais dos compósitos aditivados com desaerante (CD) em comparação aos compósitos não-aditivados (SD). A Figura 2 mostra os

Tabela 1. Descrição dos compósitos produzidos, das condições de moldagem e do teor volumétrico de fibras.

Amostra	Desaerante	Reforço	Camadas	P_{inj} (bar)	V_f estimado (%)	V_f medido (%)
M2_CD	Sim	Manta	2	0,20	18	17,2
M2_SD	Não	Manta	2	0,20	18	18,0
M4_CD	Sim	Manta	4	0,95	35	31,7
M4_SD	Não	Manta	4	0,95	35	31,1
M5_CD	Sim	Manta	5	1,50	44	33,4
M5_SD	Não	Manta	5	1,50	44	38,0
T3_CD	Sim	Tecido	3	0,10	19	17,7
T3_SD	Não	Tecido	3	0,10	19	17,3
T6_CD	Sim	Tecido	6	0,95	39	33,7
T6_SD	Não	Tecido	6	0,95	39	35,6
T8_CD	Sim	Tecido	8	1,00	52	42,1
T8_SD	Não	Tecido	8	1,00	52	38,9

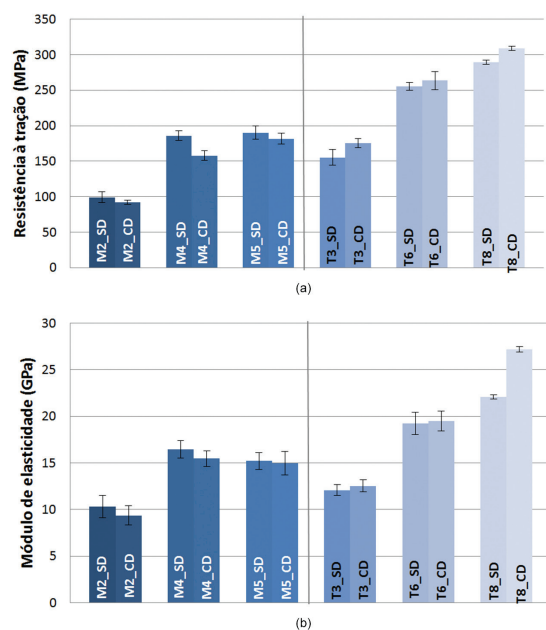
**Figura 2.** Resultados de densidade dos compósitos produzidos sem e com aditivo desaerante (SD e CD, respectivamente).

resultados de densidade dos compósitos, onde se observa um aumento de densidade com o aumento do número de camadas de reforço de fibra de vidro. Isso ocorre pois a densidade desta fibra é de $2,54 \text{ g/cm}^3$ e da resina é de $\approx 1,18 \text{ g/cm}^3$. Também, não foram observadas variações significativas com o uso do aditivo, e as pequenas flutuações parecem estar mais relacionadas à variação do teor de fibra no laminado do que com o uso de aditivo.

Com o ensaio de tração dos compósitos, foram analisadas as propriedades de resistência à tração (Figura 3a) e módulo de elasticidade (Figura 3b). Como esperado, a resistência e o módulo dos compósitos reforçados com tecidos são sempre maiores que os compósitos reforçados com mantas para um teor de fibra similar devido à orientação preferencial 0/90 das fibras nos tecidos em comparação à direção aleatória e menos efetiva do reforço nas mantas.

Já as flutuações na resistência e no módulo em tração dos compósitos causadas pelo uso dos desaerantes foram, em geral, pequenas. No entanto, nos compósitos produzidos utilizando mantas, verifica-se uma pequena redução preferencial na resistência à tração quando se utilizou resina aditivada, enquanto os compósitos produzidos com tecidos apresentaram uma pequena tendência ao aumento na resistência.

Este efeito pode ter sido causado pela influência da orientação dos feixes de fibras no fluxo de resina durante a impregnação do meio fibroso (poroso). O fluxo de resina nos tecidos é complexo, sendo considerado multi-escala, consistindo de meso-fluxo entre os feixes de fibras e micro-fluxo dentro de cada feixe. Estes fluxos

**Figura 3.** Valores médios de resistência (a) e módulo de elasticidade (b) em tração dos compósitos produzidos sem e com desaerante.

são distintamente influenciados pela velocidade de impregnação e pelo teor de fibra, além de efeitos capilares e de molhabilidade, sendo de quantificação complexa^[14]. Neste contexto, o aditivo desaerante pode ter tido uma ação mais eficaz em auxiliar a remoção de bolhas em um tipo particular de arquitetura de reforço e de teor de fibra, em detrimento das outras situações. Nas mantas, por exemplo, o fluxo é mais irregular pois não há orientação preferencial de canais e o fluxo constantemente encontra feixes de fibras em direções variadas, podendo levar ao aprisionamento preferencial de ar nestas junções.

Com o ensaio de flexão dos compósitos, foram analisadas a resistência e o módulo em flexão (Figuras 4a e 4b, respectivamente). Não foi possível observar nenhuma tendência clara sobre o efeito do desaerante e no grupo de compósitos produzidos com tecidos, os resultados indicaram até mesmo diminuição de resistência

com o uso do desaerante. Mas os resultados de módulo indicaram um aumento para quase todos os compósitos que utilizaram desaerante. Por outro lado, a tendência observada nos resultados de dureza Barcol (Tabela 2) foi clara, e os compósitos que utilizaram resina aditivada obtiveram aumento nesta propriedade. A dureza também tendeu a aumentar com o teor de fibras.

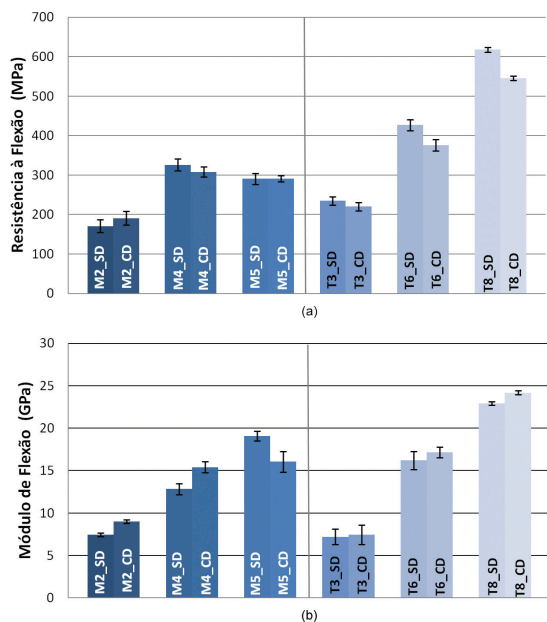


Figura 4. Valores médios de resistência (a) e módulo de elasticidade (b) em flexão dos compósitos produzidos sem e com desaerante.

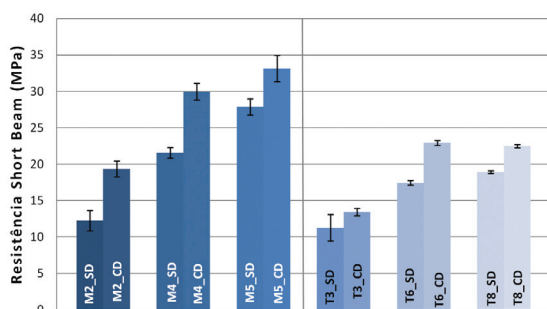


Figura 5. Resistência *short beam* dos compósitos produzidos sem e com desaerante.

Tabela 2. Dureza Barcol para os diferentes compósitos produzidos.

	M2	M4	M5	T3	T6	T8
SD	43 (± 3)	53 (± 3)	46 (± 2)	39 (± 3)	50 (± 3)	62 (± 3)
CD	45 (± 3)	54 (± 2)	51 (± 2)	46 (± 3)	56 (± 3)	63 (± 3)

Tabela 3. Temperatura de transição vítrea (T_g), em °C, dos diferentes compósitos produzidos.

	M2	M4	M5	T3	T6	T8
SD	71,0	72,5	72,0	72,0	72,0	71,0
CD	72,0	71,0	70,0	71,0	70,0	71,0

A Figura 5 mostra os resultados de resistência *short beam*. Neste caso, todos os compósitos que utilizaram resina aditivada com desaerante obtiveram desempenho superior aos compósitos sem aditivação, mesmo com as variações encontradas no teor de fibras, confirmando a influência positiva da inclusão do aditivo no desempenho da matriz do compósito e na qualidade da adesão. Assim, vê-se que os benefícios do uso dos aditivos desaerantes são mais perceptíveis nesta propriedade do compósito que é mais influenciada pelas características da matriz^[7]. Outras propriedades que também poderiam se beneficiar pelo uso de aditivos incluem resistência ao impacto, resistência à compressão, entre outras.

Na análise de DMA, as curvas de módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ foram analisadas para avaliar a influência da inclusão do aditivo desaerante nestas características dos compósitos. Para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) foi adotado o módulo de perda (E''), que apresenta um pico máximo em temperaturas um pouco menores que o pico de $\tan \delta$ e que está em geral mais próximo ao valor de T_g determinado por outros métodos^[15]. Como mostra a Tabela 3, os valores de T_g não variaram significativamente com a inclusão do aditivo, o que sugere que sua presença em pequena quantidade e a possível maior remoção de vazios não parece ser suficiente para alterar a mobilidade das cadeias poliméricas da matriz epóxi.

As Figuras 6 e 7 mostram as curvas de E' e E'' obtidas para os compósitos produzidos com reforço de manta e tecido de fibra de vidro, respectivamente. Vê-se que os módulos de armazenamento e de perda são bastante influenciados pelo número de camadas, i.e. teor de fibras^[16]. Além disso, os compósitos M2 e M4 apresentaram maior módulo de armazenamento sem a utilização de desaerante, ao contrário do que ocorreu para o grupo M5, pois neste caso o teor de fibras do compósitos com aditivo era maior que o sem aditivo. De modo geral, vê-se que as curvas para cada grupo são muito similares, especialmente a partir da região de T_g do material, próximo a 70 °C. O grupo de compósitos com tecidos apresentou resposta semelhante aos compósitos reforçados com mantas, ou seja, os valores foram mais influenciados pela variação do teor de fibras que pelo efeito do desaerante. Nas curvas de E'' e de $\tan \delta$ foram observadas apenas pequenas variações entre os compósitos produzidos com e sem aditivação.

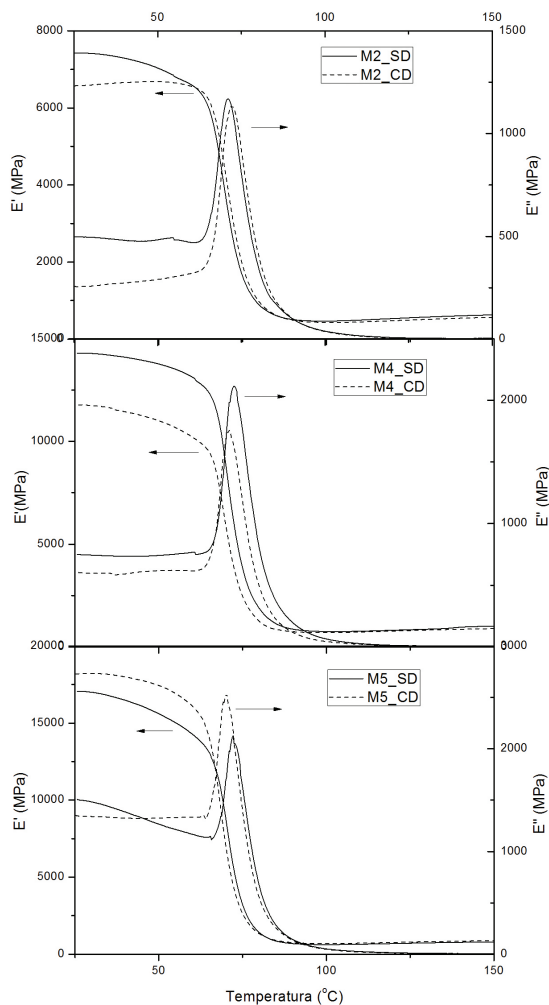


Figura 6. Módulos de armazenamento (E') e módulos de perda (E'') dos compósitos moldados com manta de fibra de vidro.

Conclusões

O processo RTM se mostrou eficaz na obtenção dos compósitos aditivados com o agente desaerante e a utilização deste aditivo não provocou alteração prejudicial à moldagem. Os resultados dos ensaios de tração e de flexão não mostraram grandes variações com a incorporação do aditivo desaerante, sendo mais relevante nestes casos a orientação e o teor de fibras, que são determinantes nas propriedades de resistência e rigidez.

Por outro lado, no ensaio de resistência *short beam*, onde as características da matriz exercem maior influência sobre a resposta do compósito, pode-se constatar que a inclusão do aditivo influenciou de forma positiva nas propriedades do sistema. Os resultados de dureza superficial também mostraram um efeito positivo com o uso do desaerante.

A T_g dos compósitos produzidos com resina aditivada com desaerante não mostrou alteração, ou seja, também não houve evidência que a inclusão do aditivo ou seu efeito no compósito tenham alterado a mobilidade das cadeias poliméricas da matriz epóxi ou o processo de reticulação. Os resultados globais da análise de DMA ratificaram que

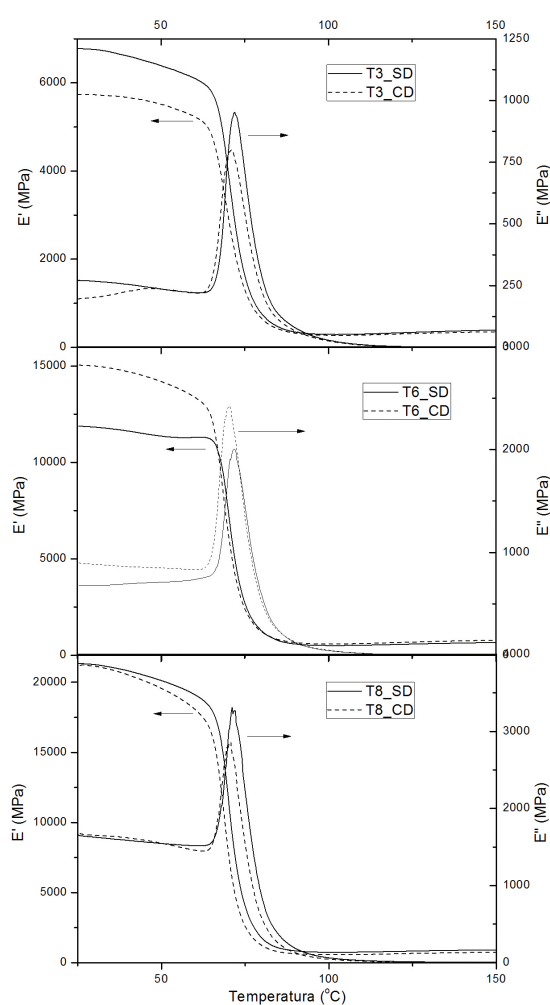


Figura 7. Módulos de armazenamento (E') e módulos de perda (E'') dos compósitos moldados com tecido de fibra de vidro.

o efeito do uso do desaerante em compósitos pode ser mascarado quando se avaliam propriedades fortemente influenciadas pelas fibras. Em geral, os efeitos positivos poderiam ser melhor apreciados caso a avaliação das propriedades fosse feita diretamente no sistema epóxi, sem a presença de fibras.

Agradecimentos

Ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS pelo apoio financeiro e à Universidade de Caxias do Sul pelos ensaios de tração e flexão.

Referências Bibliográficas

- Guo, Z. S.; Liu, L.; Zhang, B. M. & Du, S. - J. Comp. Mat., **43**, p.1775, (2009).
- Grunenfelder, L. K. & Nutt, S. R. - Comp. Sci. Tech., **70**, p.2304 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.09.009>
- Zhang, A.; Li, D.; Lu, H. & Zhang, D. - Mater. Design, **32**, p.4803 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.06.028>

4. Chambers, A. R.; Earl, J. S.; Squires, C. A. & Suhot, M. A. - Int. J. Fat., **28**, p.1389 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2006.02.033>
5. Lambert, J.; Chambers, A. R.; Sinclair, I. & Spearing, S. M.- Comp. Sci. Tech., **72**, p.337 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.11.023>
6. Schmidt, F.; Rheinfurth, M.; Horst, P. & Busse, G. - Int. J. Fat., **43**, p.207 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2012.03.013>
7. Costa, M. L.; Almeida, S. F. M. & Rezende, M. C. - Polímeros, **11**, p.182 (2001).
8. Liu, L.; Zhang, B. M.; Wang, D. F. & Wu, Z. J. - Comp. Str., **73**, p.303 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.02.001>
9. Ruiz, E.; Achim, V.; Soukane, S.; Trochu, F. & Breard, J. - Comp. Sci. Tech., **66**, p.475 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.06.013>
10. Lee, D. H.; Lee, W. & Kang, M. K. - Comp. Sci. Tech., **66**, p.3281 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.07.008>
11. Pizzutto, C. E.; Bertholdi, J.; Amico, S. C.; Pezzin, S. H. & Coelho, L. A. F. - "*Nanocompósitos Epóxi/Nanotubos de Carbono funcionalizados: uma rota sem uso de solventes*", in: 18° CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - Porto de Galinhas (2008).
12. Schmidt, T. M.; Goss, T. M.; Amico, S. C. & Lekakou, C. - J. Reinforced Plast. Compos., **28**, p.2839 (2009). <http://dx.doi.org/10.1177/0731684408093974>
13. Luz, F. F.; Amico, S. C.; Souza, J. A.; Barbosa, E. S. & Lima, A. G. B. - "Resin Transfer Molding Process: Fundamentals, Numerical Computation and Experiments", in: Numerical Analysis of Heat and Mass Transfer in Porous Media, v.1, Springer (2012).
14. Amico, S. & Lekakou, C. - Comp. Part A – App. Sci. Manuf., **31**, p.1331 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00033-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00033-6)
15. Paiva, J. M. F.; Mayer, S.; Cândido, G. M. & Rezende, M. C. - Polímeros, **16**, p.79 (2006).
16. Ornaghi Junior, H. L.; Silva, H. S. P.; Zattera, A. J. & Amico, S. C. - J. App. Polym. Sci, **125**, p.E110 (2012). <http://dx.doi.org/10.1002/app.36378>

Enviado: 14/01/13

Reenviado: 25/04/13

Aceito: 25/04/13