

ESTUDO DE MATRIZES POLIMÉRICAS CURADAS POR FEIXE DE ELÉTRONS PARA FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS

Delmo A. Nishitsuji¹, Gerson Marinucci², Maria C. Evora³, Silvana N. Cassu⁴ e Leonardo G. de Andrade e Silva²

1- Centro Tecnológico da Marinha
Av. Prof. Lineu Prestes, 2468
05508-000 São Paulo, SP
delmo@ctmsp.mar.mil.br

2 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
marinuci@ipen.br
lgasilva@ipen.br

3 - Instituto de Estudos Avançados (CTA)
Rodovia dos Tamoios, km 5,5
12228-840 São José dos Campos, SP
cecilia@ieav.cta.br

4 - Instituto de Aeronáutica e Espaço (CTA)
Pr M^{al} Eduardo Gomes, 50
12228-904 São José dos Campos, SP
silnavarro@iae.cta.br

RESUMO

Os benefícios apresentados pelo uso de compósitos poliméricos, tais como resistência à corrosão e ótimas relações de resistência mecânica/densidade e módulo de elasticidade/densidade, por exemplo, têm propiciado a utilização desse material em aplicações antes reservada aos metais. Entretanto, os sistemas que utilizam matrizes poliméricas curadas pelo processo térmico, apresentam a desvantagem de demandar um tempo muito longo para a cura do material polimérico no seu processo de fabricação. Uma alternativa para reduzir esse tempo, que na produção tem impacto negativo na cadeia produtiva do compósito, é a utilização de cura por radiação ionizante, tais como feixe de elétrons e raios X. Esse método, pode realizar a cura em tempo bastante reduzido, em alguns casos chegando a apenas alguns minutos. O objetivo desse trabalho é desenvolver sistemas poliméricos que sejam curados por feixe de elétrons para fabricação de compósitos poliméricos e com temperaturas de transição vítrea (T_g) iguais ou superiores aos sistemas curados pelo processo térmico. Foi estudada a resina epoxídica do tipo éter diglicidílico de bisfenol F (DGEBF) com diferentes proporções de um iniciador catiônico. As matrizes curadas foram caracterizadas pela técnica de análise dinâmico-mecânica (DMTA). As temperaturas de transição vítrea das matrizes curadas por feixe de elétrons foram superiores às obtidas pelo processo térmico, com ciclo de cura de apenas 15 minutos contra as 20 horas da matriz curada pelo processo térmico.

1. INTRODUÇÃO

Na fabricação de componentes estruturais de compósitos poliméricos, uma das etapas mais importantes é a cura da matriz. Isto porque esta matéria-prima não é apenas responsável pela forma geométrica dada à peça, mas, sobretudo porque é ela que confere resistência química ao compósito, quando a aplicação exige essa propriedade, e principalmente porque transfere o carregamento imposto à estrutura para os elementos de reforço, que são as fibras. Assim, a escolha da matriz leva em conta aspectos de custo, propriedades térmicas e propriedades mecânicas.

Matrizes poliméricas para fabricação de componentes que exigem um longo tempo de trabalho (*pot life*) requerem uma logística bem estabelecida, pois a quantidade de moldes e a ocupação das estufas devem ser feitas de modo a otimizar a produção. Levando em conta o custo de fabricação de moldes, o custo de fabricação de compósitos estruturais pode ser onerado quando todos esses fatores são considerados.

A tecnologia de cura de compósitos utilizando radiação ionizante, como por exemplo, feixe de elétrons (*electron beam*, ou simplesmente EB), pode ser uma excelente alternativa à cura de matrizes poliméricas. Esse método oferece vantagens importantes para produzir compósitos com qualidade, podendo diminuir o ciclo de cura do compósito e reduzir a emissão dos produtos voláteis dos componentes da matriz, uma vez que não se utilizam agentes de cura convencionais.

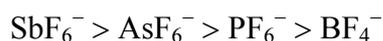
O estudo completo envolvendo a cura de compósitos poliméricos por feixe de elétrons deve compreender as etapas de desenvolvimento da matriz polimérica utilizando iniciadores catiônicos, estudo dos parâmetros de processo, tais como dose e taxa de dose, a incorporação de tenacificadores e finalmente estudo da interface fibra/matriz para garantir adesão entre os dois materiais.

O objetivo desse trabalho compreende as duas primeiras etapas e tem como propósito obter as propriedades térmicas de corpos-de-prova curados por feixe de elétrons e compará-los com os curados pelo processo térmico.

1.1. Características da cura por feixe de elétrons

As resinas epoxídicas comerciais, éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA), éter diglicidílico de bisfenol F (DGEBF), cicloalifáticas e éter glicidílico de novolac fenólico (NOVOLAC), podem ser curadas quando expostas ao feixe de elétrons [1,2], resultando em matrizes com alta temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas similares às resinas curadas pelo processo térmico. Este processo necessita da adição de um iniciador catiônico à matriz e da alta energia fornecida pelo feixe de elétrons e com taxas de doses controladas para iniciar a polimerização da matriz e a formação de ligações cruzadas. Este processo é realizado a temperatura ambiente.

Entre os iniciadores catiônicos existentes no mercado, o diariliodônio é o mais eficiente ou reativo ao triarilsulfônio de um mesmo ânion. Os ânions também influenciam na eficiência dos iniciadores catiônicos utilizados no processo de cura por irradiação. A eficiência do ânion varia inversamente a nucleofilicidade do ânion. Dentro de uma dada família de iniciadores catiônicos, a reatividade do ânion, no processo de cura, segue a seguinte ordem:



Uma das principais vantagens do processo de cura de matrizes poliméricas por feixe elétrons, é produzir um ciclo de cura rápido a temperatura ambiente, evitando ciclos intermediários [3]. Esse processo requer minutos, enquanto que o processo térmico necessita de algumas horas e ciclos de cura com temperaturas entre 100 a 250°C.

A cura pelo processo de feixe de elétrons apresenta também outras vantagens como:

- Menor contração, de 2 a 4%, comparada ao processo térmico que varia de 4 a 6%;
- Aumento da temperatura de transição vítrea utilizando à mesma resina;
- Redução das tensões internas, pois neste processo é realizado à temperatura ambiente;
- Redução de voláteis devido à eliminação da utilização de endurecedores e aceleradores;
- Redução de custos para a fabricação de moldes;
- Redução do consumo de energia elétrica;
- Tempo de trabalho ou *pot-life* da formulação é teoricamente infinito. A formulação deve ser protegida da radiação ultravioleta e umidade no seu armazenamento.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As irradiações das amostras foram feitas em um acelerador de elétrons Dynamitron JOB 188 de energia que varia de 0,5 a 1,5MeV, corrente de 0,1 a 25mA, potência de 37,5kW e com varredura de feixe que varia de 60 a 120cm, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares em São Paulo. Na Figura 1 é mostrada uma vista parcial do acelerador, onde no primeiro plano pode ser visto o sistema de varredura do feixe de elétrons.



Figura 1. Corpos-de-prova no acelerador de elétrons, mostrando no primeiro plano o sistema de varredura do feixe de elétrons.

Dentre as resinas comerciais disponíveis optou-se pelo uso da resina epoxídica líquida do tipo DGEBF com viscosidade de 5000 a 7000mPa.s a 25°C. Essa escolha é devido a necessidade de uma resina de baixa viscosidade para fabricação de compósitos estruturais pelo processo de bobinamento filamental (*filament winding*). A estrutura molecular dessas resinas é mostrada na Figura 2.

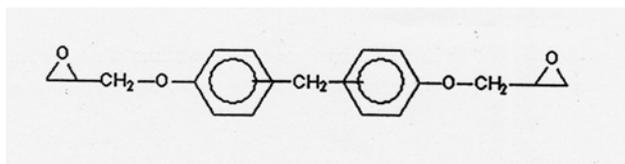


Figura 2. Estrutura molecular da resina epoxídica DGEBA.

O hexafluoroantimonato de diariliodônio (Ar_2ISbF_6) foi o iniciador catiônico selecionado para promover a iniciação da polimerização catiônica ou cura. Este produto se decompõe quando submetido ao feixe de elétrons ou à radiação ultravioleta na faixa de 240 a 300nm e ao aquecimento de 140°C. A estrutura molecular desse composto é mostrada na Figura 3.

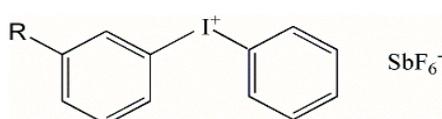


Figura 3. Estrutura molecular do hexafluoroantimonato de diariliodônio.

Os corpos-de-prova curados por feixe de elétrons foram preparados na forma de barras medindo 2 x 4 x 50mm, respectivamente a espessura, a largura e o comprimento. Para determinar as temperaturas de transição vítrea pela técnica de análise termo dinâmico-mecânica (DMTA), utilizou-se um equipamento modelo DMA 242 da NETZCH, seguindo orientações da norma ASTM E 1640-99 [4]. Utilizou-se uma razão de aquecimento de 2°Cmin⁻¹ e uma frequência de 1Hz.

Dada as pequenas dimensões dos corpos-de-prova para ensaio no DMTA, deve-se utilizar, para a fabricação dos mesmos, moldes que sejam feitos de materiais que permitam uma fácil desmoldagem dos pequenos elementos de matriz polimérica, sem que se introduzam danos nos corpos-de-prova. A experiência obtida desse estudo mostrou que moldes fabricados de aço, mesmo com a proteção de desmoldantes e com ótimo acabamento superficial, produzem micro danos que prejudicam a qualidade dos corpos-de-prova. Portanto, é importante para a análise isentar os corpos-de-prova de qualquer contribuição negativa que eventualmente possa interferir nos resultados do DMTA. Na Figura 4 são mostrados os corpos-de-prova no molde produzido para esse estudo. São moldes fabricados de silicone, que pela própria característica do material permitem uma fácil desmoldagem.



Figura 4. Corpos-de-prova irradiados.

Nas formulações para a cura por feixe de elétrons, foi utilizado o iniciador catiônico hexafluoroantimonato de diariliodônio, com uma concentração de 1, 2 e 3% em massa, em relação à resina epoxídica DGEBF. As formulações foram homogeneizadas a uma temperatura de 70°C e irradiadas com doses de até 150kGy em moldes de silicone à temperatura ambiente. O tempo total do ciclo de cura foi de no máximo 15 minutos, dependendo da taxa de dose utilizada.

Os corpos-de-prova curados pelo processo térmico foram preparados com as mesmas dimensões e a mesma resina epoxídica (DGEBF) utilizada para a cura pelo processo por feixe de elétrons, conforme mostrado na Figura 4. Na formulação foi utilizado um endurecedor de anidrido (metiltetrahidroftálico) e um acelerador (benzildimetilamina). As proporções de resina, endurecedor e acelerador para formulação da matriz foram respectivamente de 100, 102 e 0,5 partes em massa. Essa formulação foi curada em uma estufa com ar circulante e com o ciclo de cura: 90°C por 4 horas, incremento da temperatura de 90 a 130°C em 4 horas e 130°C por 12 horas, totalizando 20 horas.

Na cura pelo processo térmico, os grupos epóxi que estão situados nas extremidades das moléculas, conforme mostrado na Figura 2, reagem com o endurecedor, catalisado pelo acelerador e temperatura. As formações das ligações cruzadas proporcionam a resistência e a rigidez à matriz polimérica. Na cura por EB, a alta energia do feixe de elétrons provoca a formação de um ácido forte ($H^+SbF_6^-$), ácido de Bronsted, responsável pela iniciação da polimerização e a propagação da cadeia.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos pelos dois processos de cura utilizados nesse estudo, ou seja, a cura por feixe de elétrons e a cura térmica. A temperatura de transição vítrea, utilizando-se a técnica do ensaio dinâmico-mecânico, foi obtida pela tangente de perda ou amortecimento, denominada de tangente delta, ou simplesmente, $\tan\delta$. Nas Figuras 5 e 6 são mostradas, respectivamente, as curvas do módulo de armazenamento e amortecimento das matrizes curadas pelo processo térmico e por feixe de elétrons.

Os picos secundários nas curvas da $\tan\delta$, Figura 6, na faixa de temperatura entre 50 e 90°C indicam uma reação incompleta de cura da matriz, provavelmente devido à presença de impurezas orgânicas e inorgânicas na resina, que reduzem a temperatura de transição vítrea e as propriedades mecânicas da matriz curada por feixe de elétrons. Aminas e outras substâncias alcalinas neutralizam ou inibem a reação de cura, pois o ácido gerado pelo iniciador catiônico é neutralizado [5]. A concentração de 3% do iniciador catiônico em massa em relação à resina epoxídica do tipo DGEBF mostrou-se mais eficaz. Conforme pode ser observado pela Figura 6, o pico secundário dessa formulação possui uma menor intensidade e, portanto, uma reação de cura mais completa.

A relação da altura do pico secundário pela altura do pico primário da curva da $\tan\delta$, indica uma fração não curada da matriz. Compósitos curados por feixe de elétrons com a relação maior que 0,30 poderiam ter o desempenho comprometido, conforme estabelece Lopata [6] em seu estudo sobre o reparo de componentes de compósito de aviões comerciais pelo método de cura por EB. Assim, a relação de 0,21 obtida na formulação com 3% do

iniciador catiônico mostra que a matriz formulada para cura por EB pode ser empregada na fabricação de compósitos de modo a garantir um desempenho estrutural.

A matriz utilizada para cura pelo processo térmico apresenta um tempo de cura de 20 horas, com temperatura final de cura de 130°C, não levando em consideração o tempo de resfriamento. Na prática, no entanto, considera-se no tempo total do ciclo, a etapa de resfriamento, que dependendo da inércia térmica do molde pode estender consideravelmente o ciclo de cura.

As formulações preparadas com o iniciador catiônico foram irradiadas no acelerador de elétrons com dose total de 150kGy à temperatura ambiente. O tempo total do ciclo de cura foi de 15 minutos. Como o processo de cura por feixe de elétrons é realizado a temperatura ambiente, a matriz polimérica apresenta baixa contração. Esse benefício implica numa redução sensível das tensões internas no material, que contribui para assegurar um melhor comportamento estrutural.

As temperaturas de transição vítrea das amostras irradiadas foram superiores à amostra curada pelo processo térmico, conforme a Tabela 1, devido à formação de alta densidade de ligações cruzadas. A Tg do sistema de cura por irradiação foi de 134°C, cerca de 25% superior ao sistema de cura térmica. Portanto o sistema de cura EB apresenta propriedades de resistência térmicas mais favoráveis para aplicações que exigem temperaturas mais elevadas. Entretanto o E' mais elevado, da matriz curada por EB, proporciona uma matriz polimérica mais rígida [7], que pode exigir a adição de modificadores ou agentes tenacificadores, como termoplásticos de engenharia [8], ou elastômeros [9].

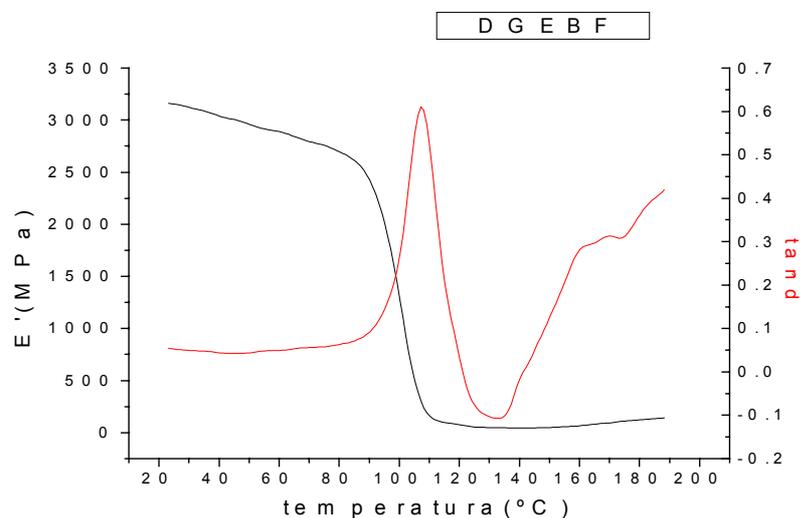


Figura 5. Módulo de armazenamento e tangente de perda em função da temperatura da matriz curada pelo processo térmico.

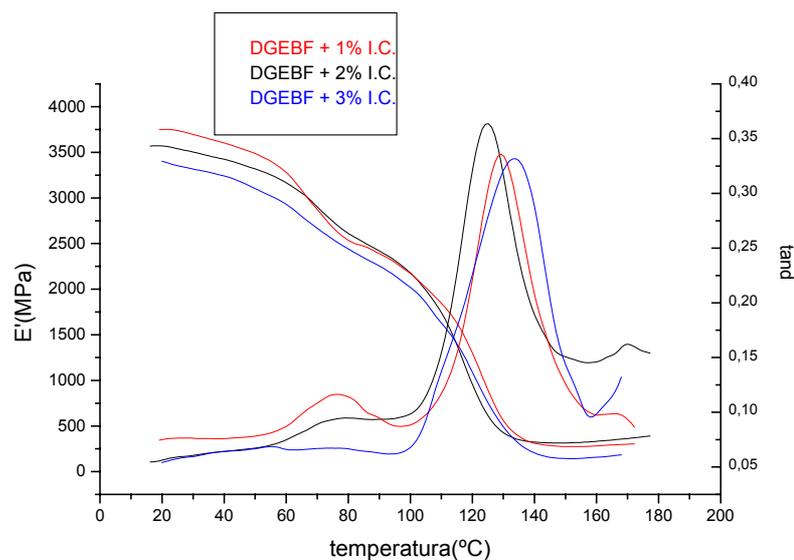


Figura 6. Módulo de armazenamento e tangente de perda em função da temperatura da matriz curada por feixe de elétrons.

Tabela 1. Resultados da temperatura de transição vítrea.

Formulação (partes em massa)	Condições de cura	T_g (°C)- tanδ
DGEBF+Ar ₂ ISbF ₆ (100:1)	150kGy	129
DGEBF+Ar ₂ ISbF ₆ (100:2)	150kGy	124
DGEBF+Ar ₂ ISbF ₆ (100:3)	150kGy	134
DGEBF+ANIDRIDO+ACELERADOR (100:102:0,5)	4 h, 90°C + 4 h, 90°C a 130°C +12 h, 130°C	107

4. CONCLUSÕES

O processo de cura por feixe de elétrons reduziu em mais de 20 horas o ciclo de cura da matriz polimérica.

Observa-se que a temperatura de transição vítrea do sistema de cura por EB é superior ao sistema de cura térmica. Isso permitiria que estruturas de compósito com a matriz curada por EB pudessem ser empregadas em temperaturas mais elevadas que a matriz de cura térmica.

O tempo de trabalho (*pot life*) com a formulação para cura por feixe de elétrons é teoricamente infinito. A formulação deve ser protegida da irradiação ultravioleta e umidade no seu armazenamento. Isto evitaria toda a logística necessária para as matrizes de cura térmica, principalmente quando utilizadas em materiais pré-impregnados.

O processo que utiliza matrizes poliméricas formuladas para cura por irradiação é realizado à temperatura ambiente, o que favorece a redução das tensões internas no compósito e a possibilidade de utilizar materiais para a fabricação dos moldes que não seja o aço, implicando na redução do peso dos mesmos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Tecnologia das Radiações, pelo uso do acelerador de elétrons e ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, pelo uso do DMTA, ambos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. V. Crivello, UV and Electron Beam-Induced Cationic Polymerization, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 151, pp. 8-21, (1999).
2. A. Ohamad, W. L. McLaughlin, On the Mechanisms of Radiation-Induced Curing of Epoxy-Fiber Composites, *Rad. Phys. Chem.*, **Vol.** 48, pp. 201-206, (1996).
3. J. V. Crivello, T. C. Walton, R. Malink, Fabrication of Epoxy Matrix Composites by Electron Beam Induced Cationic Polymerization, *Chemistry Materials*, **Vol.** 9, pp. 1273-1284, (1997).
4. ASTM E1640-99, Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Dynamic Mechanical Analysis.
5. L. Fengmei, B. Jianwen, C. Xiangbao, B. Huaying, W. Huiliang, Factors Influencing EB Curing of Epoxy Matrix, *Rad. Phys. Chem.*, **Vol.** 63, pp. 557-561, (2002).
6. V. J. Lopata, D. R. Sidwell, E. Fidgeon, F. Wilson, D. Bernier, R. Loutit, W. Loutit, Preliminary Test Results for a Type-Trial Repair on Air Canada Airbus Aircraft Fleet, *Proceedings of 43th International SAMPE Technical Conference*, Anaheim, CA: Estados Unidos, (1998).
7. C. J. Janke, G. F. Dorsey, S. J. Havens, V. J. Lopata, Toughened Epoxy Resins Cured by Electron Beam Radiation, *Proceedings of 28th International SAMPE Technical Conference*, Estados Unidos, (1996).
8. C. B. Bucnall, I. K. Partiridge, Phase Separation in Crosslinked Resins Containing Polymeric Modifiers, *Polymer Engineering Science*, **Vol.** 26, pp. 54-62, (1986).
9. C. K. Riew, J. Gillham, Advances in Chemistry Series: Rubber Modified Thermoset Resins, *American Chemical Society*, **Vol.** 28, (1984).