

CURA DE MATRIZES POLIMÉRICAS UTILIZANDO FEIXE DE ELÉTRONS

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

1- Centro Tecnológico da Marinha

Av. Prof. Lineu Prestes, 2468- 05508-900-São Paulo/SP

2 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - São Paulo/SP

3 - Instituto de Estudos Avançados/CTA - São José dos Campos/SP

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 que pode reduzir o tempo de cura, que apresenta forte impacto na cadeia produtiva do compósito, é a utilização de cura por radiação ionizante, tais como feixe de elétrons e raios X. A radiação ionizante promove a cura em tempo bastante reduzido, em alguns casos chegando a apenas alguns minutos.

O objetivo desse trabalho foi o de avaliar o comportamento de sistemas poliméricos que empregam resina epoxídica quando curados por radiação ionizante visando ao processo de bobinamento filamentar (filament winding), de modo a obter propriedades mecânicas similares e temperaturas de transição vítrea (T_g) iguais ou superiores aos sistemas curados pelo processo térmico.

Nesta pesquisa, foram utilizadas matrizes de resinas epoxídicas e iniciadores catiônicos comerciais. As resinas epoxídicas foram irradiadas por 20 minutos, com uma dose total de até 150 kGy. A temperatura de transição vítrea determinada através da análise termo dinâmico-mecânica (DMA) foi de 149°C. As mesmas resinas epoxídicas curadas pelo processo térmico, a 130°C por um período de 12 horas, com um endurecedor à base de anidrido, resultaram temperaturas de transição vítrea de 119°C.

Ensaio de tração em corpos-de-prova, fabricados pelo processo de cura térmica e pelo processo de cura por feixe de elétrons, mostraram que a resistência mecânica e a deformação são maiores para o primeiro, enquanto que o módulo de elasticidade é maior para o segundo.

Palavras-Chave: feixe de elétrons, compósito, matriz polimérica, ensaio de tração.

delmo@ctmsp.mar.mil.br

marinuci@ipen.br

cecilia@ieav.cta.br

lgasilva@ipen.br

INTRODUÇÃO

A competição entre as empresas no atual cenário de globalização tem exigido sistemáticas reduções de custos sem provocar prejuízo na qualidade dos produtos fabricados. Esse fato tem levado à aplicação de novas tecnologias no processo produtivo, inclusive de compósitos poliméricos, para garantir competitividade.

Na cadeia produtiva de compósitos poliméricos estruturais, as matérias-primas, os moldes, o alto consumo de energia elétrica e a mão-de-obra são fatores que geram um forte impacto no custo da produção.

Esses materiais, curados pelos processos térmicos que utilizam estufa e autoclave, são exemplos que demandam longos ciclos de cura da matriz, despendendo um tempo excessivo na fabricação e provocando um elevado consumo de energia elétrica. Nos sistemas que utilizam resinas epoxídicas e endurecedores à base de anidridos, por exemplo, no processo de bobinamento filamentar, há a necessidade de um ciclo de cura longo, que pode chegar a 24 horas.

Uma alternativa para a redução de tempo e consumo de energia pode ser a utilização de radiação ionizante para a cura de matrizes poliméricas termofixas, como o feixe de elétrons (electron beam, ou simplesmente EB), que é um processo realizado em temperatura ambiente.

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

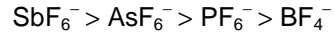
O propósito desse trabalho é comparar as propriedades mecânicas e térmicas entre os processos de cura por feixe de elétrons e a cura térmica de sistemas de resinas epoxídicas.

FUNDAMENTO TEÓRICO DO MECANISMO DE CURA POR FEIXE DE ELÉTRONS

As resinas epoxídicas comerciais, éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA), éter diglicídico de bisfenol F (DGEBF), cicloalifáticas e éter glicídico de novolac fenólico (NOVOLAC), podem ser curadas quando expostas ao feixe de elétrons (Crivello, 1999; Ohamad, & McLaughlin, 1996), 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 1 a 3% em massa de um iniciador catiônico em peso em relação à massa de resina, alta energia fornecida pelo irradiador, com taxas de doses controladas para iniciar a polimerização e a formação de ligações cruzadas. Este processo é realizado à 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 à

nucleofilicidade do ânion. Dentro de uma dada família de iniciadores catiônicos, a reatividade do ânion, no processo de cura, segue a seguinte ordem:



Na etapa da ativação do iniciador catiônico pelo feixe de elétrons, conforme figura 1, ocorre a formação de um ácido forte (ácido de Bronsted) responsável pela iniciação da polimerização, conforme mostrado na figura 2. As etapas seguintes da polimerização, propagação da cadeia, transferência da cadeia e terminação, são indicadas pelas figuras 3, 4 e 5 respectivamente.

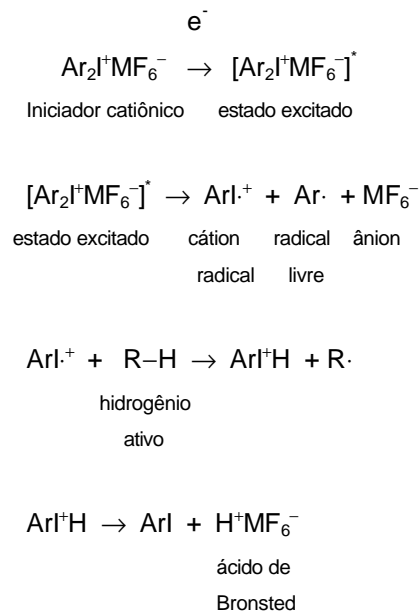


Figura 1. Ativação do iniciador catiônico

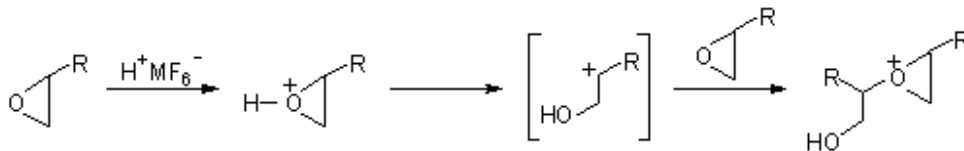


Figura 2. Iniciação

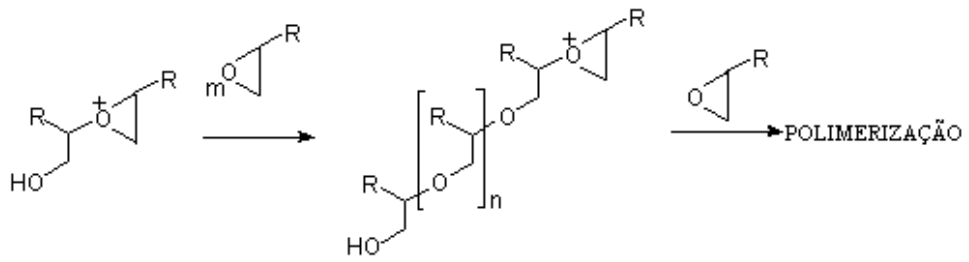


Figura 3. Propagação da cadeia

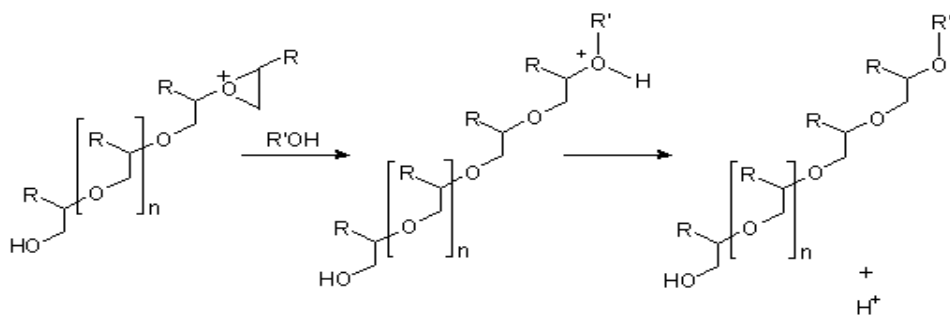


Figura 4. Transferência da cadeia

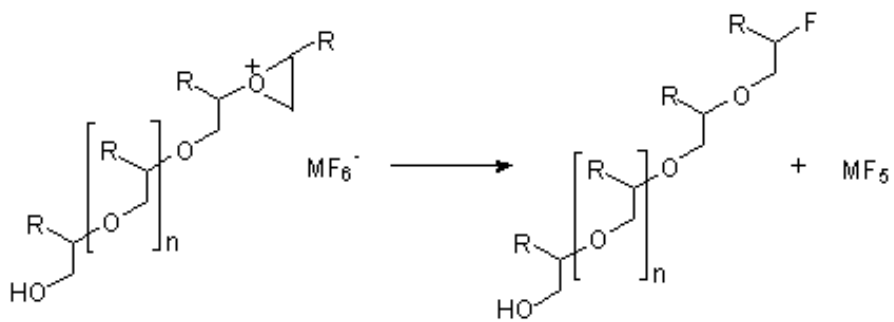


Figura 5. Terminação

A presença de substâncias básicas, umidade e alta umidade relativa do ar inibem a reação de cura da matriz.

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma das principais vantagens do processo de cura de matrizes poliméricas por feixe de elétrons, é obter um ciclo de cura rápido e único em temperatura ambiente, evitando ciclos intermediários (Crivello et al, 1997). Esse processo requer minutos, enquanto que o processo térmico necessita de algumas horas com ciclos de cura em temperaturas entre 100 a 250°C.

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

- Menor contração, de 2 a 4%, comparada ao processo térmico que varia de 4 a 6%;
- Aumento da temperatura de transição vítrea utilizando a mesma resina;
- Redução das tensões internas, pois este processo é realizado em temperatura ambiente;
- Redução da geração de voláteis devido à eliminação 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, desde que protegida da radiação ultravioleta e umidade no seu armazenamento.

As irradiações das amostras do presente trabalho foram feitas em um acelerador de elétrons Dynamitron JOB 188, de energia que varia de 0,5 a 1,5 MeV, corrente elétrica de 0,1 a 25 mA, potência de 37,5 kW e com varredura de feixe que varia de 60 a 120 cm, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN em São Paulo. A figura 6 mostra uma vista parcial do acelerador, onde no primeiro plano pode ser visto o sistema de varredura do feixe de elétrons.

A dose de irradiação é a quantidade de energia absorvida por unidade de massa do material irradiado, ou também dose absorvida de radiação. A unidade que expressa a dose absorvida é o Rad ou Gray. A taxa de dose é a quantidade de energia absorvida por unidade de tempo e depende da energia e principalmente da corrente do feixe. Esse parâmetro é o que controla a velocidade da cura e portanto está intimamente ligado ao tempo necessário para a cura do material polimérico.

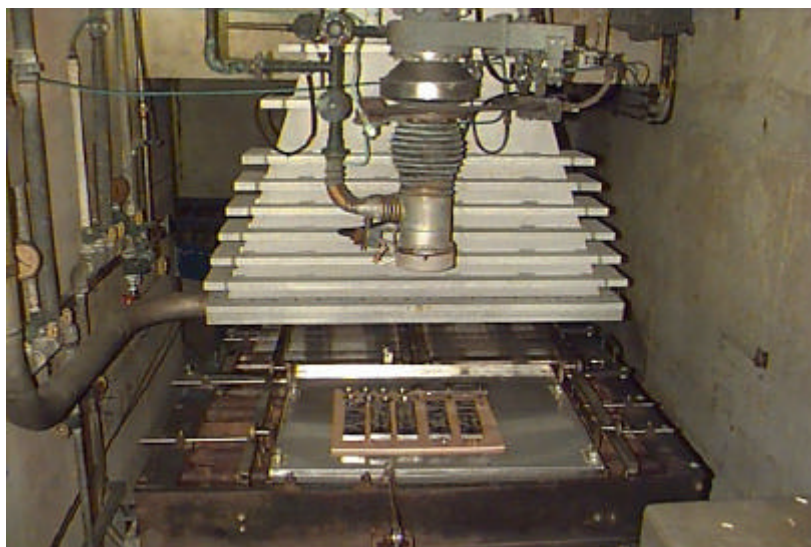


Figura 6. Corpos-de-prova no acelerador de elétrons, mostrando no primeiro plano o sistema de varredura do feixe de elétrons.

O processo de fabricação de compósitos estruturais pelo processo de bobinamento filamental (filament winding) necessita de matrizes poliméricas que apresentem baixa viscosidade e tempo de trabalho (pot life) de pelo menos 2 horas. Dentre as resinas comerciais disponíveis, optou-se neste estudo pelo uso de uma resina epoxídica líquida do tipo DGEBA, com viscosidade de 12000 a 16000 mPa.s a 25°C. A estrutura molecular dessa resina é mostrada na figura 7.

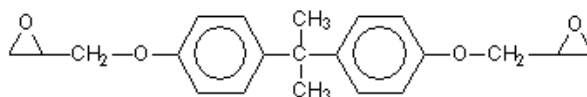


Figura 7. Estrutura molecular da resina epoxídica DGEBA.

Embora seja possível utilizar oligômeros epoxídicos contendo acrilatos e metacrilatos, que são amplamente utilizados como revestimentos e adesivos, aspectos negativos como baixa temperatura de transição vítrea, baixa resistência à fratura e alta contração quando curadas em camadas espessas, contribuem para que sistemas formulados com essas resinas inviabilizem a fabricação de compósitos estruturais.

Neste estudo, 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 300 nm ou ao aquecimento em 140°C. A estrutura molecular desse composto é mostrada na figura 8.

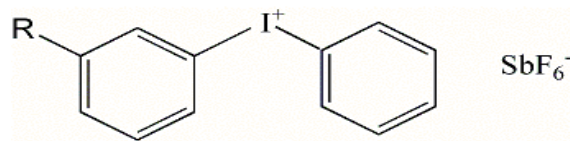


Figura 8. Estrutura molecular do hexafluoroantimonato de diariliodônio.

Para a cura por feixe de elétrons, foram preparados dois tipos de corpos-de-prova, sendo um grupo na forma de barras medindo 2 X 4 X 50 mm, respectivamente espessura, largura e comprimento, e outro grupo com a geometria de acordo com a norma ASTM D638 (Ensaio de Tração). Nos exemplares do primeiro grupo, foram determinadas as temperaturas de transição vítrea através da técnica de análise termo dinâmico-mecânica (DMTA), conforme a norma ASTM E 1640-99 e analisados com uma taxa de aquecimento de 2°C/min e uma frequência de 1 Hz. O segundo grupo de corpos-de-prova foi preparado segundo a norma ASTM D638 e ensaiados em tração a uma velocidade de 2 mm.min⁻¹. A figura 9 mostra os corpos-de-prova na bandeja do acelerador de feixe de elétrons.



Figura 9. Corpos-de-prova irradiados

Na formulação para a cura de feixe de elétrons, utilizou-se o iniciador catiônico hexafluoroantimonato de diariliodônio, com uma concentração de 2,5% em peso, em relação à resina epoxídica (DGEBA). A formulação foi homogeneizada em uma temperatura de 70°C e irradiada com doses de até 150 kGy em moldes de aço à temperatura ambiente. O tempo total do ciclo de cura foi de 20 minutos.

Para o processo térmico foi utilizada a mesma resina epoxídica (DGEBA), com um endurecedor a base de anidrido (metiltetrahidroftálico) e um acelerador (benzildimetilamina). As proporções de resina,

endurecedor e acelerador para a formulação da matriz foram respectivamente de 100, 88 e 0,5 partes em peso. Essa formulação foi curada em uma estufa com ar circulante, com o ciclo de cura de: 90°C por 4 horas, incremento da temperatura de 90 a 130°C em 4 horas e manutenção no patamar de 130°C por 12 horas, totalizando 20 horas, mais o tempo de resfriamento. A exemplo da cura por feixe de elétrons, os mesmos corpos-de-prova para análise no DMTA e ensaio de tração foram preparados para a cura térmica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos pelos dois processos de cura desse estudo. A temperatura de transição vítrea foi obtida pelo amortecimento ou tangente de perda ($\tan \delta$). Segundo a definição, este valor é a relação entre os módulos de perda (E'') e estocagem (E'). As figuras 10 e 11 mostram as curvas do DMA do módulo de estocagem e amortecimento das matrizes curadas pelo processo térmico e por feixe de elétrons respectivamente.

O pico secundário da $\tan \delta$ na figura 11, na temperatura de 81°C, indica uma reação incompleta 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 (Fengmei et al, 2002).

A relação da altura do pico secundário pela altura do pico primário da $\tan \delta$ na curava do DMA indica a fração não curada da matriz. Compósitos curados através de feixe de elétrons com a relação maior que 0,30 poderiam ter o desempenho comprometido, conforme estabelece Lopata (1998). Assim, a relação de 0,26 obtida no presente estudo mostra que a matriz formulada para cura por EB poderia ser empregada na fabricação de compósitos de modo a garantir 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 amostras, formuladas na proporção de 2,5% em massa de iniciador catiônico em relação à massa de resina epoxídica, foram irradiadas no acelerador de elétrons com dose total de 150 kGy à temperatura ambiente. O tempo total do ciclo de cura foi de 20 minutos. Como o processo de cura por feixe de elétrons é realizado à temperatura ambiente, a matriz polimérica apresenta baixa contração. Esse benefício produz uma redução sensível das tensões internas no material, o que contribui para assegurar um melhor comportamento estrutural.

A temperatura de transição vítrea das amostras irradiadas foi superior a das amostras curadas pelo processo térmico, conforme os resultados apresentados na tabela 1, devido à formação de alta densidade de ligações cruzadas. A T_g do sistema de cura por irradiação foi de 149°C, cerca de 25% superior ao sistema de cura térmica. Portanto, o sistema de cura EB apresenta propriedades de

resistência térmica mais favoráveis para aplicações que exigem temperaturas mais elevadas. Entretanto a Tg mais elevada proporciona uma matriz polimérica mais rígida (Janke et al, 1996), que pode exigir a adição de modificadores ou agentes tenacificadores, como termoplásticos de engenharia (Bucnall & Partiridg, 1986), ou elastômeros (Riew & Gillham, 1984).

A matriz polimérica para cura por EB foi testada em tração e comparada com o sistema curado termicamente. O módulo de elasticidade do sistema DGEBA/Ar₂SbF₆, conforme tabela 1, é maior, enquanto que a tensão e alongamento na ruptura são menores. A maior rigidez do sistema irradiado pode acarretar uma redução na tenacidade à fratura do material polimérico (Saunders et al, 1994), conforme salientado no parágrafo anterior.

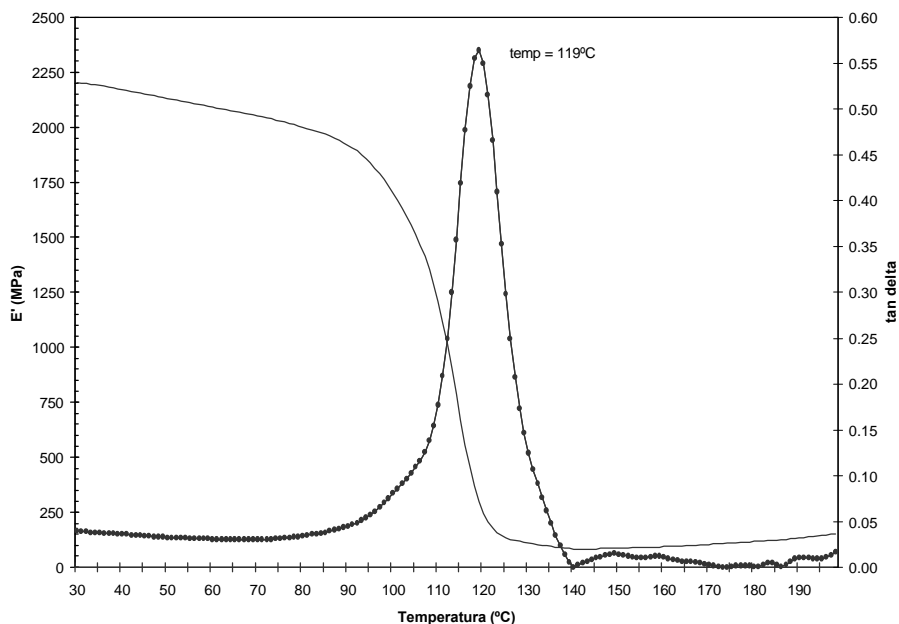


Figura 10. Módulo de estocagem e tangente de perda em função da temperatura da matriz curada pelo processo térmico.

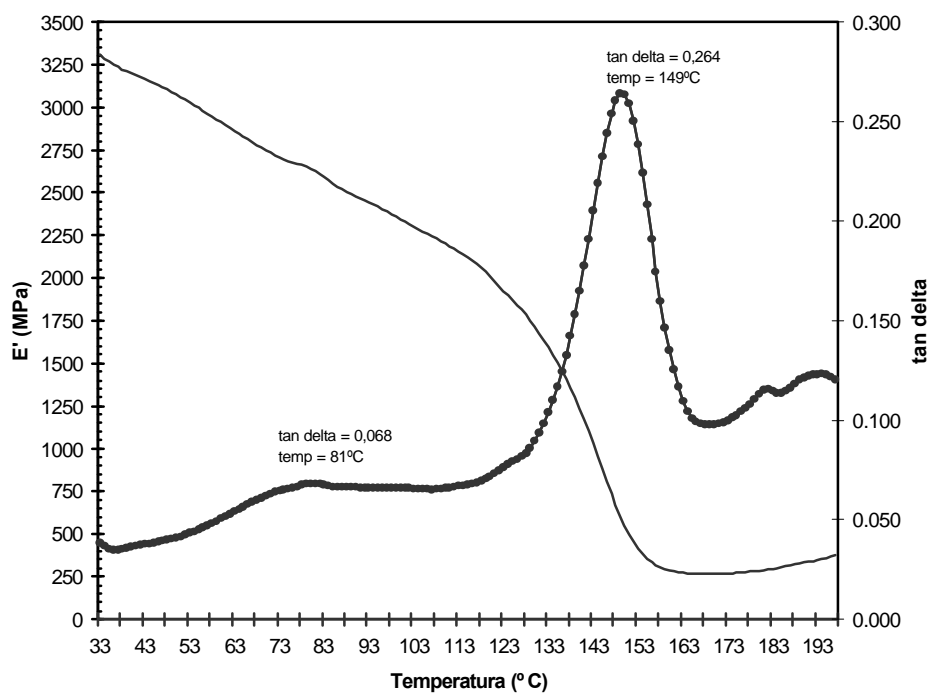


Figura 11. Módulo de estocagem e tangente de perda em função da temperatura da matriz curada por feixe de elétrons.

Tabela 1- Resultados do ensaio de tração e temperatura de transição vítrea

	Feixe de elétrons	Processo térmico
Formulação (partes em peso)	DGEBA+Ar ₂ I/SbF ₆ (100:2,5)	DGEBA+ANIDRIDO+ACELERADOR (100:88:0,5)
Condições de cura	150 kGy	4 h, 90°C + 4 h, 90°C a 130°C + 12 h, 130°C
Temp. de Transição Vítrea (°C)- tan δ	149	119
Tensão na ruptura (MPa)	69	85
Módulo de elasticidade (MPa)	3315	3291
Deformação na ruptura (%)	3,7	4,8

CONCLUSÕES

O processo de cura por feixe de elétrons reduziu em mais de 20 horas o ciclo de cura da matriz polimérica. As propriedades obtidas pelo sistema curado por feixe de elétrons apresentaram uma redução na tensão e no alongamento, ambos na ruptura, e uma elevação no módulo de elasticidade, produzindo um material mais rígido.

Observou-se que a temperatura de transição vítrea do sistema de cura por EB é superior ao sistema de cura térmica. Isso permite que estruturas de compósito com a matriz curada por EB possam ser empregadas em temperaturas mais elevadas que aquelas obtidas por cura térmica, garantindo a integridade estrutural do componente fabricado em compósito.

Matrizes poliméricas curadas por feixe de elétrons apresentam um tempo de armazenamento (shelf life) e de fabricação (pot life) extremamente longos, desde que sejam protegidas da irradiação ultravioleta e umidade no armazenamento. Isto evita 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 pode significar uma redução no custo de fabricação do compósito.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Divisão de Tecnologia de Materiais do Centro Tecnológico da Marinha-CTMSP em São Paulo, ao Centro de Tecnologia da Radiações, pelo uso do acelerador de elétrons e ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, pelo uso do DMTA, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN e a Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial-CTA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Crivello, J. V., "UV and Electron Beam-Induced Cationic Polymerization", **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, B 151, p 8-21, 1999.
2. Ohamad, A.; McLaughlin, W. L., "On the Mechanisms of Radiation-Induced Curing of Epoxy-Fiber Composites", **Radiation. Physics. Chemistry.**, v. 48, p 201-206, 1996.
3. Crivello, J. V., Walton T. C., Malink R., "Fabrication of Epoxy Matrix Composites by Electron Beam Induced Cationic Polymerization", **Chemistry. Materials.**, v. 9, p 1273-1284, 1997.
4. Janke, C. J., Dorsey, G. F., Havens, S. J., Lopata, V. J., "Toughened Epoxy Resins Cured by Electron Beam Radiation". In: 28 th International SAMPE Technical Conference. **Proceedings**, Estados Unidos, 1996
5. Bucnall, C. B., Partiridge, I. K., "Phase Separation in Crosslinked Resins Containing Polymeric Modifiers", **Polymer Engineering na Science**, v. 26, p 54-62, 1986.

6. Riew, C. K., Gillham, J., *Advances in Chemistry Series: "Rubber Modified Thermoset Resins"*, **American Chemical Society**, v 28, 1984.
7. Saunders, C. B. ; Lopata, V. J. ; Kremers, W. ; McDouglas, T. E. ; Chung, M.; Barnard, J., "Electron and X-Ray Curing of Thick Composite Structures". In: 39th International SAMPE Symposium. **Proceedings**, Anaheim, CA: Estados Unidos, 1994.
8. Lopata, V. J., Sidwell, D. R., Fidgeon, E., Wilson, F., Bernier, D, Loutit, R. and Loutit, W., "Preliminary Test Results for a Type-Trial Repair on Air Canada Airbus Aircraft Fleet", In: 43 th International SAMPE Technical Conference, **Proceedings**, Anaheim, CA: Estados Unidos, 1998.
9. Fengmei L., Jianwen, B., Xiangbao, C, Huaying, B and Huiliang, W., "Factors Influencing EB Curing of Epoxy Matrix", **Radiation. Physics. Chemistry.**, v. 63, p 557-561, 2002.
10. ASTM D638-99 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
11. ASTM E1640-99 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Dynamic Mechanical Analysis.

POLYMERIC MATRIX CURED BY ELECTRON BEAM

ABSTRACT

Polymeric matrix composites (PMC) have been used in engineering applications replacing metals, since some years ago, due to their corrosion resistance and excellent relationships tensile strength/density and elastic modulus/density. However, PMC materials cured by thermal processes require high temperature and their fabrication are time-consuming. Electron beam curing technology allows curing to be carried out at ambient temperature and at reduced curing times. This feature represents, consequently, the main advantage of this technology over the thermal ones.

The aim of this work was to investigate electron beam curable epoxy formulations to be used in filament winding processes to produce composite materials with similar or better properties than the ones thermally cured. The study was developed with commercial epoxy resins and cationic initiators. Epoxy resin specimens were irradiated for 20 minutes, with a total dose of 150 kGy. Glass transition temperatures (T_g) were determined by dynamic mechanical analyzer (DMA) and the results obtained were 149°C. The same epoxy resin, with an anhydride as curing agent, was submitted to thermal curing process at a temperature of 130°C for 12 hours. The T_g for these specimens was 119°C.

Tensile tests in specimens manufactured by the thermal process and electron beam process, showed that the strength and strain are higher for the first process, while the elastic modulus is higher for the second process.

Keywords: electron beam, composite, polymeric matrix, tensile tests.