



CARACTERIZAÇÃO DE PRÉ-IMPREGNADO DE CURA RÁPIDA DE EPÓXI/FIBRA DE CARBONO APLICADA À INDÚSTRIA AUTOMOTIVA

Celson L. H. M. Junior^{1*}, Edson C. Botelho¹ e Michelle L. Costa¹⁻²

1 - Departamento de Materiais e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333 - Pedregulho, Guaratinguetá - SP,

CEP 12516-410 *celson.mello@unesp.br

2 - Laboratório de Estruturas Leves, Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), São José dos Campos, SP.

RESUMO

Atualmente os compósitos poliméricos são comumente utilizados na indústria aeronáutica devido às suas boas propriedades aliadas à redução de massa nas estruturas fabricadas com tais materiais. Entretanto, o uso deles na indústria automotiva ainda encontra obstáculos em função de o seu processamento ser lento quando comparado aos metais. Neste contexto, os pré-impregnados (*prepreg*) de cura rápida se apresentam como uma opção para reduzir essa diferença na velocidade de processamento dos materiais tornando o uso dos compósitos uma alternativa viável para indústria automotiva. Tradicionalmente os compósitos termorrígidos aeronáuticos são processados em autoclave, porém os *prepregs* de cura rápida podem ser processados por moldagem por compressão a quente, aproximando, assim, o processamento de alta cadência com a realidade da indústria automotiva. Assim, o conhecimento adequado dos parâmetros de processamento tais como a temperatura de processo, tempo de aquecimento, de resfriamento e pressão, é extremamente importante para se obter as propriedades desejadas no material final. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo conhecer o comportamento térmico e mecânico do *prepreg* comercial de epóxi da Toray denominado E732. Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas para se conhecer a temperatura e o tempo de cura de tal pré-impregnado bem como a termogravimetria (TGA) foi utilizada para se avaliar a temperatura de degradação térmica do material curado. Em posse desses dados o material foi submetido ao processamento via moldagem por compressão a quente e, após finalizado, foram realizados ensaios mecânicos de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS). O tempo de processamento do *prepreg* foi de 13 minutos mostrando-se adequado a aplicação automotiva bem como os valores de ILSS foram satisfatórios para tal aplicação.

Palavras-chave: *Pré-impregnado de cura rápida, Caracterização, DSC, TGA, ILSS.*

INTRODUÇÃO

Uma das dificuldades encontradas para o uso de compósitos poliméricos^(1,2) na indústria automotiva, se deve ao fato de seu processamento ser lento em comparação aos metais. A fim de sanar essa demanda, pesquisas sobre pré-impregnados (*prepregs*) termorrígidos de cura rápida têm sido desenvolvidas para tornar viável a produção em alta cadência⁽³⁾. O processo de

cura de *prepregs* tem impacto direto nas propriedades finais do material e normalmente esse processamento se dá em autoclave, estufa ou moldagem por compressão a quente. No caso de epóxi de cura a quente, primeiramente, a matriz polimérica se encontra na forma de pequenas moléculas líquidas ou semissólidas e depois com aquecimento passa pelo estado de gel e depois pela vitrificação, formando cadeias ramificadas com boas resistências química, física e mecânica. Portanto, obter o conhecimento adequado dos parâmetros de processamento tais como a temperatura de processo, tempo de aquecimento e pressão, é extremamente importante para se obter as propriedades desejadas no produto final^(4,5).

Desta forma, este trabalho tem como objetivo apresentar os comportamentos térmicos e mecânicos de um *prepreg* comercial de epóxi reforçado com fibras de carbono contínuas, utilizando das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de termogravimetria (TGA) para encontrar os melhores parâmetros de processamento e, assim, submeter o material ao processo de moldagem por compressão, avaliando o compósito obtido por meio do ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS).

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para realização deste trabalho, os materiais utilizados foram pré-impregnados de fibra de carbono e resina epóxi (Toray E732), fabricados pela empresa *Toray Advanced Composites*. Todos os ensaios foram realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia da UNESP (FEG/UNESP), Campus de Guaratinguetá.

Termogravimetria (TGA)

As análises de TGA foram realizadas com intuito de verificar as temperaturas de degradação do compósito obtido, e para tal foi utilizado o equipamento da marca SII *Nanotechnology*, modelo TG/DTG 6200. Foram realizados ensaios em duas atmosferas diferentes, sendo elas ar sintético e nitrogênio, com massa de 17,8 mg e 13,7 mg, respectivamente, ambos com cadinho de platina e fluxo de 100 mL/min, faixa de temperatura de 30°C até 1000°C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas a fim de encontrar os melhores parâmetros de tempo e temperatura de cura para os pré-impregnados e para tanto foi utilizado o equipamento TA *Instrument*, série Q20. Foram realizados dois tipos de ensaios, sendo eles dinâmico e isotérmico. Para ambos os ensaios foram utilizados porta amostras herméticos de alumínio, fluxo de nitrogênio de 40 mL/min massa de 8 a 10 mg. O ensaio dinâmico foi realizado com três diferentes taxas de aquecimento, sendo elas 5, 10 e 20 °C/min e na faixa de temperatura de 30°C até 300°C. As temperaturas utilizadas nas análises isotérmicas foram de 120°C, 130°C, 140°C e 150°C, o tempo das análises foi entre 8 e 19 minutos.

Processamento via moldagem por compressão a quente

Utilizando os dados que foram obtidos a partir das análises de DSC e dos valores das análises reológicas obtidas através dos dados técnicos disponibilizados pelo fabricante⁽⁶⁾, para encontrar a temperatura de viscosidade mínima (90-100°C), foi definido o ciclo de cura do *prepreg*.

Primeiramente os *prepregs* foram cortados em lâminas de (300 x 300) mm e empilhados em cinco camadas e, assim, submetidos ao processamento via moldagem por compressão a quente, que, por sua vez, foi realizado na prensa Carver modelo CMG100H-15-X, além do uso de dois moldes de aço de (400 x 400) mm. Filme de PTFE poli(tetra flúor etileno) foi utilizado como desmoldante e para evitar o escoamento da resina tanto no molde quanto na prensa. Primeiramente os moldes foram aquecidos até 90°C e ao atingir tal temperatura, o laminado foi introduzido entre os moldes de aço e então submetido a uma força de 1tf por 3 minutos. Em seguida, foi programado para que a prensa aquecesse até 140°C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e então o laminado permaneceu nessa temperatura por 5 minutos com aplicação de uma força de 3tf.

Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

Em posse dos laminados consolidados foram então realizados os ensaios ILSS, utilizando 12 corpos de prova com aproximadamente 20mm de comprimento, 7mm de largura e 3,5mm de espessura, conforme prevê a norma ASTM D2344-16, que também apresenta o cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar (σ), utilizando os dados de espessura (h), largura (w) e a força F aplicada pela carga no centro superior do corpo de prova, como pode ser visto na equação (A). O equipamento utilizado foi o de ensaio mecânico universal da Shimadzu, modelo AG-X, com célula de carga de 50kN e velocidade de 1 mm/min.

$$\sigma = \frac{0,75 \times F}{w \times h} (MPa) \quad (A)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TGA

A Figura 1 apresenta as curvas de TGA/DTG do compósito obtido ensaiado tanto em ar sintético como em nitrogênio. Pode-se observar pelo menos um evento de decomposição térmica para o ensaio em nitrogênio (comprovado pela presença de um pico na DTG) e pelo menos três eventos térmicos para o ensaio em ar sintético. O compósito apresentou estabilidade térmica até 300°C em ambas as atmosferas. Para a análise em nitrogênio, verifica-se uma perda total de massa de 29,4% (decomposição térmica da matriz polimérica) com um resíduo final de 70,6% de reforço (observou-se que apenas as fibras de carbono permaneceram no cadinho). Já em ar sintético, verifica-se uma primeira perda de 20,3%, seguida de 20,9% para segunda perda e para terceira uma perda de 57,1%, com um resíduo final 1,7% (correspondente a cinzas geradas pelo conteúdo fixo de carbono da matriz polimérica somadas as fibras de carbono que são oxidadas).

DSC

A Figura 2 apresenta as curvas de DSC dinâmicas relativas ao *prepreg* de cura rápida analisadas a 5, 10 e 20 °C/min. Como reportado na literatura, quanto maior a taxa de aquecimento, observa-se um deslocamento dos eventos térmicos para temperaturas mais elevadas. Para as taxas de aquecimento a 5, 10 e 20 °C/min foram encontrados picos de cura em, 138; 149 e 159°C, respectivamente.

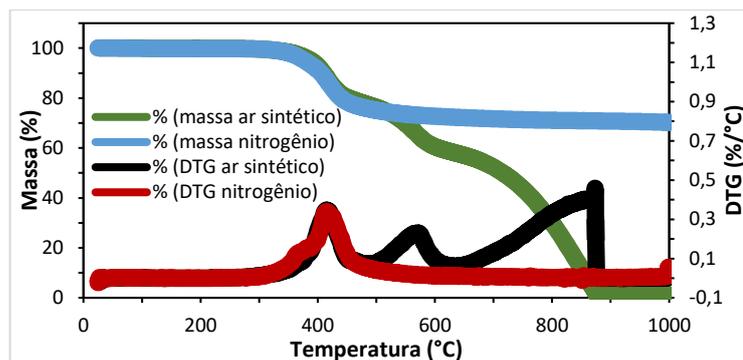


Figura 1: Curvas TGA/DTG em nitrogênio e ar sintético do compósito de resina epóxi com fibras de carbono.

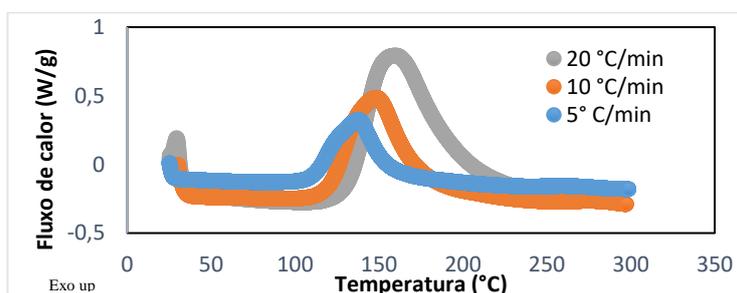


Figura 2: Curvas de DSC dinâmicas do pré-impregnado de resina epóxi reforçado com fibras de carbono.

As curvas dinâmicas foram reproduzidas para entender o comportamento do material em diferentes taxas de aquecimento, para assim, determinar a taxa mais adequada para o processamento. Verifica-se que a taxa mais adequada foi a de 10° C/min, uma vez que em 5°C/min o tempo total de processamento é de 60 min o que não condiz com o intuito do trabalho. Já 20 °C/min, é uma taxa muito rápida para que o conjunto prepreg/molde/prensa atinjam a mesma temperatura, devido a inércia térmica existente entre os materiais. Assim, foram escolhidas quatro temperaturas entre o início e o fim do pico de cura, da taxa de aquecimento de 10°C/min, para serem realizados os ensaios isotérmicos. As análises isotérmicas podem ser observadas na Figura 3. Como esperado, quanto maior a temperatura, menor o tempo de cura do *prepreg*, onde para temperatura de 120°C a cura ocorreu em 16min50s; para 130°C em 13 min; para 140°C em 10min19s e 8min15s para 150°C. A temperatura escolhida para realizar o processamento via moldagem por compressão a quente foi a de 140°C.

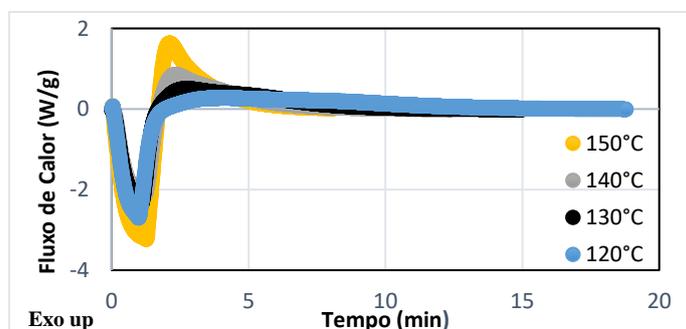


Figura 3: Curvas de DSC isotérmicas do *prepreg* de epóxi reforçado com fibra de carbono.

Em posse dos dados obtidos a partir das análises térmicas de TGA e DSC, foi iniciado o processamento via moldagem por compressão a quente do *prepreg*, como pode ser visto na Figura 4.

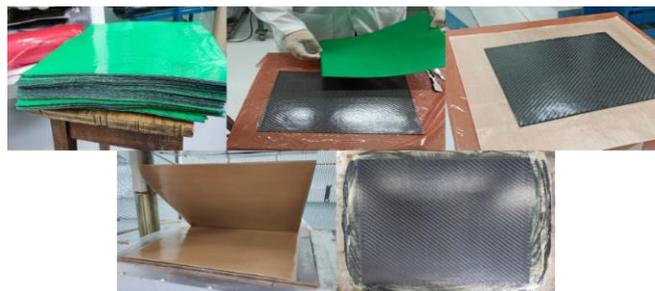


Figura 4: Esquemática do processo de moldagem por compressão a quente. Em cima da esquerda para direita, as lâminas de *prepreg* cortados em (300x300) mm; empilhamento das lâminas; revestimento com filme de PTFE e laminado consolidado.

Resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

A Figura 5 apresenta as curvas de força (kN) por deslocamento (mm) do ensaio de ILSS, e utilizando da equação (A) foi possível calcular a resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito. O valor médio obtido foi de $(42,53 \pm 2,43)$ MPa, o que está próximo dos valores fornecidos no *datasheet* do material (59,2MPa)⁽⁶⁾.

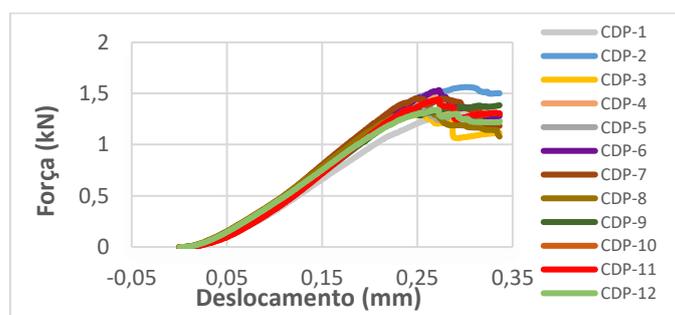


Figura 5: Curvas ILSS do compósito epóxi/fibra de carbono após processamento via moldagem por compressão a quente.

CONCLUSÕES

A partir das análises de DSC foi possível estabelecer o ciclo de cura adequado para o processamento do *prepreg* de cura rápida, sendo este composto por: aquecimento do molde até 90°C (temperatura de viscosidade mínima), aquecimento a 10°C/min até 140°C, 140°C por 10min. As análises de TGA demonstraram que o material possui estabilidade térmica até 300°C. Os valores obtidos para o ensaio de ILSS ($42,53 \pm 2,43$) MPa) apresentaram-se próximos aos valores indicados no *datasheet* do fabricante do *prepreg* indicando que o processamento via moldagem por compressão a quente foi satisfatório. Porém, melhorias no ciclo de processamento ainda podem ser realizadas para se obter valores mais elevados de ILSS.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa ‘Rota 2030’ intitulado “Desenvolvimento de Competências para Projeto e Fabricação de Ferramental para Peças em Compósitos” n° 27194.03.03/2020.01-00 pelo apoio financeiro; ao LEL/IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo); a FIPT (Fundação de Apoio do IPT), a FUNDEP (Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa), ao CNPq (304876/2020-8e 306576/2020-1) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

1. Patel M, Pardhi B, Chopara S, Pal M. Lightweight Composite Materials for Automotive - A Review. *Concepts J Appl Res*. 2018;3(7):1–9.
2. Rafique I, Kausar A, Anwar Z, Muhammad B. Exploration of Epoxy Resins, Hardening Systems, and Epoxy/Carbon Nanotube Composite Designed for High Performance Materials: A Review. *Polym - Plast Technol Eng*. 2016;55(3):312–333. doi:10.1080/03602559.2015.1070874.
3. Khan MA, Reynolds N, Williams G, Kendall KN. Processing of thermoset prepregs for high-volume applications and their numerical analysis using superimposed finite elements. *Compos Struct*. 2015;131:917–926. doi:10.1016/j.compstruct.2015.06.056.
4. Estridge CE. The effects of competitive primary and secondary amine reactivity on the structural evolution and properties of an epoxy thermoset resin during cure: A molecular dynamics study. *Polymer (Guildf)*. 2018;141:12–20. doi:10.1016/j.polymer.2018.02.062.
5. Xie L, Liu H, Wu W, Abliz D, Duan Y, Li D. Fusion bonding of thermosets composite structures with thermoplastic binder co-cure and prepreg interlayer in electrical resistance welding. *Mater Des*. 2016;98:143–149. doi:10.1016/j.matdes.2016.03.020.
6. Toray Advanced Composites - Product Description. Disponível em: <https://www.toraytac.com/product-explorer/products/5tEd/E732>. Acesso em 10 de ago. 2022.

CHARACTERIZATION OF FAST CURING EPOXY/CARBON FIBER PREPREG APPLIED TO THE AUTOMOTIVE INDUSTRY

ABSTRACT

Currently, polymeric composites are commonly used in the aeronautical industry due to their good properties combined with the reduction of mass in structures manufactured with such materials. However, their use in the automotive industry is still hindered by the fact that they are slow to be processed when compared to metals. In this context, fast curing prepregs are presented as an option to reduce this difference in the speed of processing materials, making the use of composites a viable alternative for the automotive industry. Traditionally the aeronautical thermoset composites are processed in autoclave, but the fast-curing prepregs can be processed by hot compression molding, thus bringing the high cadence processing closer to the reality of the automotive industry. Thus, knowing and understanding the curing cycle of such prepreg is of utmost importance since it directly impacts the final properties of the material. Thus, the adequate knowledge of the processing parameters such as process temperature, heating time, cooling time and pressure, is extremely important to obtain the desired properties in the final material. So, the present work aims to know the thermal and mechanical behavior of Toray E732 commercial epoxy prepreg. Thus, DSC analysis was performed to determine the temperature and curing time of the prepreg, and TGA was used to evaluate the thermal degradation temperature of cured material. With this data, the material was processed via hot compression molding and then ILSS was performed. The processing time of the prepreg was 13 minutes, showing to be adequate for automotive application as well as the ILSS values were satisfactory for such application.

Keywords: *Fast curing prepreg, Characterization, TGA, DSC, ILSS.*