

ESTUDO DO PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS A PARTIR DE PRÉ-IMPREGNADOS PEEK/FIBRA DE CARBONO POR MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE

Fransérgio de Alcântara Santana¹ (fran_alcsant@yahoo.com.br)

Evandro Luís Nohara¹ (enohara@uol.com.br)

¹UNITAU - Engenharia Mecânica, R. Daniel Danelli, s/n, Jardim Morumbi, 12060-440, Taubaté/SP

Resumo. Os compósitos termoplásticos apresentam maiores valores de resistência ao impacto e de temperatura de serviço, menores custos de processamento, transporte e de estocagem, menor absorção de umidade, facilidade na execução de reparos, maiores possibilidades de integração e reciclagem. A moldagem por compressão a quente vem sendo muito utilizada, dentre os processos de conformação disponíveis para compósitos termoplásticos, devido ao seu baixo custo e elevada produtividade. Entretanto, nesta técnica de processamento, o ciclo térmico e as cargas mecânicas aplicadas podem resultar em uma má distribuição da resina da matriz em relação às fibras e ocasionar o surgimento de vazios, devido à baixa viscosidade da matriz durante o processamento ou a um excesso de compactação que pode expulsar a resina por sobre a matriz, podendo afetar as propriedades mecânicas finais do laminado. O objetivo deste trabalho é avaliar a temperatura de processamento por moldagem por compressão a quente, a influência da pressão de consolidação nas propriedades mecânicas (resistência ao cisalhamento interlaminar) e da cristalinidade de compósitos de PEEK/Carbono obtidos a partir do tecido pré-impregnado fornecido pela empresa Hexcel. A técnica de moldagem por compressão a quente foi utilizada com um molde plano metálico. Os resultados mostram a importância de se estudar o comportamento térmico da matriz termoplástica, visando o seu processamento. Pelas técnicas de DSC e TGA determinou-se que a faixa de temperatura mais adequada para o processamento do PEEK se encontra entre 380°C e 440°C, a partir do tecido pré-impregnado TowFlex® CPEEK-101. Para os mesmos tecido préimpregnado e processo de fabricação, usando-se pressão variável de consolidação de 10 a 5MPa resultou em laminados com valores médios de ILSS de 19,4MPa, enquanto usando-se a pressão constante de consolidação de 5MPa, os valores médios obtidos foram de 14,7MPa.

Palavras-Chave: PEEK, termoplástico, análises térmicas, prensagem a quente, MOLP.

1. INTRODUÇÃO

O polímero poli (éter-éter-cetona) (Polyether ether ketone - PEEK), com estrutura química mostrada na Fig. (1), é um polímero termoplástico aromático e semicristalino que possui elevadas temperaturas de transição vítrea e de fusão, 143°C e 345°C, respectivamente, e possui propriedades de alto desempenho como boa estabilidade térmica, podendo operar em até 250°C por um longo período ou à 300°C durante um curto período, alta resistência química e excelentes propriedades mecânicas. Essas características fazem do PEEK um material bastante atrativo para uso como matriz polimérica em compósitos reforçados com fibras de carbono (Hansmann, 2003, Chawla et al., 1998).

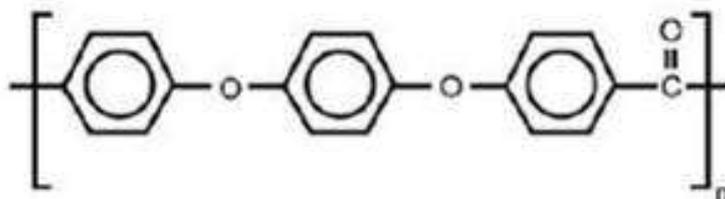


Figura 1. Estrutura química do PEEK.

Propriedades como resistência mecânica, estabilidade térmica e química dos polímeros semicristalinos, como o PEEK, dependem do grau de cristalinidade e da morfologia da estrutura polimérica. Numerosos trabalhos têm sido feitos para investigar a estrutura cristalina, a morfologia, a estabilidade térmica e a cinética de cristalização do PEEK (Lu et al., 1995, Mehmet-Alkan et al., 1992).

A cristalização do PEEK é complexa e dependente de parâmetros tais como: história térmica, massa molar e a presença de sítios de nucleação (Chawla et al., 1998). Segundo a norma ASTM D3418-82 (1982), aquecendo preliminarmente a amostra de 50°C abaixo até 30°C acima da temperatura de fusão, elimina-se a história térmica prévia do polímero (), ou seja, as tensões acumuladas na amostra como resultado de processamento ou tratamento térmico são liberadas quando o material é novamente aquecido (Canevarolo, 2007). Alterações nas condições de cristalização são conhecidas por resultar em diferentes morfologias do cristal que, por sua vez, influenciam nas propriedades químicas e físicas do polímero (Nohara, 2005). Os parâmetros de processamento de um compósito, baseados em matrizes termoplásticas, necessitam ser bem controlados, principalmente a taxa de resfriamento, para evitar alterações relevantes no grau e na morfologia de cristalização do material e, conseqüentemente, nas suas propriedades mecânicas. Mudanças nas propriedades originais dos laminados podem acarretar agravantes estruturais, visto que os cálculos estruturais são realizados baseados nas propriedades mecânicas da matéria-prima (Costa, 2006).

É de fundamental importância ao processamento de um compósito termoplástico conhecer a temperatura mais adequada, que seja intermediária entre as temperaturas de fusão (adquirida por DSC) e a temperatura de degradação (obtida por análises de TGA). Esta temperatura, ou zonas de temperaturas de processamento, é dada como a mais adequada para se aplicar pressão, quando da fabricação do compósito; uma temperatura abaixo dessa “janela de processamento” faria com que as fibras não fossem bem “molhadas”, resultando em um compósito de interface fibra/matriz muito pobre, enquanto que uma temperatura acima dessa, provocaria o início da degradação do polímero (Nohara, 2005).

Quando se deseja avaliar compósitos para aplicações estruturais, é necessário determinar a resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) do mesmo. No trabalho publicado por (Nohara, 2005) foi obtido o valor médio de 71,2MPa de ILSS em compósitos consolidados pelo processo de moldagem por compressão a quente, utilizando PEEK em pó (Victrex 450G) espalhado na proporção de 50:50 (v/v) sobre o tecido de fibra de carbono, do tipo *plain wave* (cabos com 3000 filamentos de ~7µm de diâmetro cada), e pressão de consolidação de 10MPa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado neste trabalho o tecido pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono, de nome comercial TowFlex® CPEEK-101, fornecido pela empresa norte-americana Hexcel. Sua descrição comercial é TFF – CPEEK-101; AS4 507 : 2x2 / PEEK; 40%; 24in; P/N 213046, lote nº 856.

O tecido de fibra de carbono é do tipo *twill weave*, na disposição 2x2, composto por cabos constituídos de 12000 filamentos de 7,1 µm de diâmetro cada. A relação de matriz:reforço do tecido pré-impregnado como recebido é de 40:60 (v/v). Conforme fornecido pelo fabricante, o rolo do préimpregnado possui uma largura de 24 polegadas e comprimento total de 1 jarda.

Na Figura (2-a) pode ser visto a imagem do tecido pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono, conforme recebido do fabricante, utilizado como matéria-prima no processamento dos compósitos termoplásticos. Na Figura (2-b) é mostrada a imagem de microscopia óptica de um cabo extraído a partir do tecido pré-impregnado. É possível visualizar na Fig. (2-b) a presença da matriz de PEEK envolvendo o cabo de fibras de carbono.

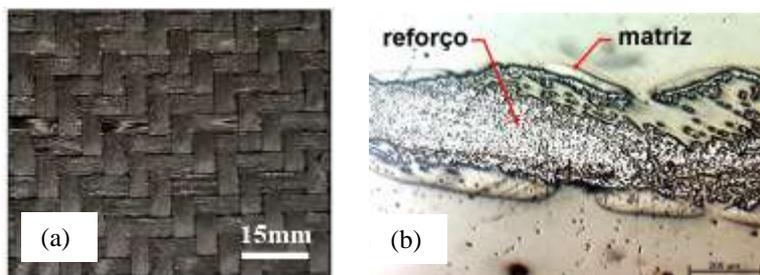


Figura 2. a) Imagem do tecido pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono e b) microscopia óptica do cabo extraído a partir do tecido pré-impregnado.

2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Amostras de PEEK, obtidas em forma granular a partir da raspagem do tecido pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono, foram submetidas à análise de calorimetria exploratória diferencial seguindo a norma ASTM D 3418-82 (1982), em um equipamento DSC Perkin Elmer – Pyris I, calibrado com índio, sob fluxo constante de N₂ (20mL/min), na faixa de temperatura entre 25 e 400°C.

2.2. Termogravimetria (TGA)

Amostras de PEEK foram submetidas em um analisador termogravimétrico Perkin Elmer – TGA 7, com varredura realizada na faixa de temperatura entre 25 e 1000°C, com o objetivo de medir a variação de massa da amostra em função da temperatura, para avaliação da degradação térmica.

2.3. Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

A morfologia da amostra de PEEK foi monitorada por meio de um microscópio óptico de luz polarizada LEICA - DMLS, acoplado a uma platina de aquecimento Linkam THMS600, com razões de aquecimento e resfriamento controladas e precisão de 0,1°C. A platina de aquecimento consiste em um forno com fluxo de nitrogênio, que cria uma atmosfera inerte ao redor da amostra. As micrografias foram obtidas com aumento de 200x. Para as análises foram produzidos filmes finos, pelo aquecimento de uma pequena quantidade do polímero entre duas lamínulas de vidro na faixa de temperatura entre 25 e 400°C, visando reproduzir as condições utilizadas no ensaio de DSC.

2.4. Moldagem por Compressão à Quente

No processamento dos compósitos foi utilizado um conjunto de moldes com dimensão 250x250x15mm fabricados em aço carbono, conforme mostrado nas Fig. (3-a) e (3-b), sendo que, antes do processamento, foram previamente tratados com desmoldante de alta temperatura. A parte inferior do molde contém alojamentos de dimensão de 50x50x5mm capazes de produzir quatro corpos-de-prova simultaneamente. A espessura do compósito consolidado variou em função da quantidade de camadas de pré-impregnado e da pressão de consolidação utilizadas.

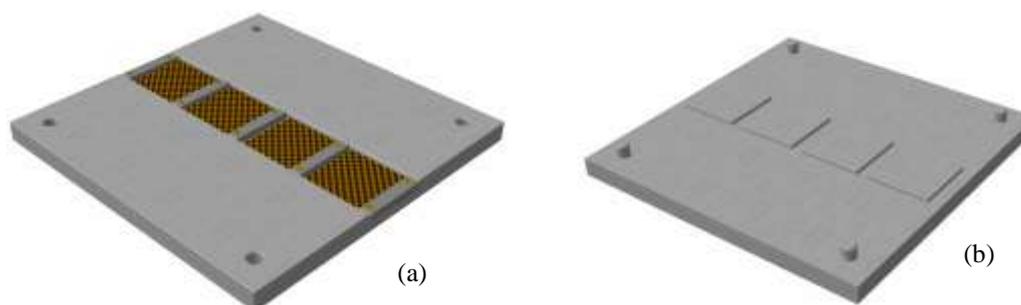


Figura 3. Moldes utilizados para a consolidação dos compósitos processados a partir do processo de moldagem por compressão a quente: a) parte inferior - fêmea (com compósito consolidado) e b) parte superior - macho.

A moldagem por compressão a quente foi realizada utilizando uma prensa hidráulica, com capacidade de 60 toneladas, ilustrada pela Fig. (4-a). A prensa hidráulica foi adaptada com moldes superiores e inferiores de aço carbono, ambos dotados com aquecimento resistivo com controle eletrônico, isolados termicamente com uma manta térmica, conforme Fig. (4-b). A prensa hidráulica possuía capacidade de aquecimento, com prensagem simultânea, de até 400°C.

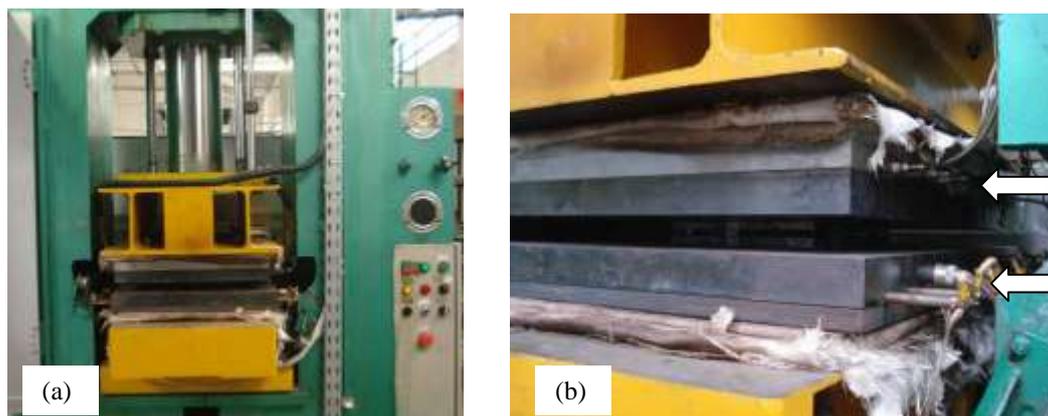


Figura 4. a) Vista geral da prensa hidráulica adaptada com moldes dotados com aquecimento controlado e b) detalhe dos moldes de aço carbono com aquecimento resistivo controlado (setas).

Foram realizados dois processamentos, alterando-se a pressão de consolidação e o número de camadas de pré-impregnado, para a obtenção do compósito de PEEK/fibra de carbono. O primeiro processamento, denominado como Processamento (I), foi obtido utilizando 16 camadas de tecido pré-impregnado e aplicação de pressão variável máxima de 10MPa sobre os moldes, com subsequente decaimento de pressão a taxa de 1MPa/min até atingir pressão limite inferior de 5MPa. Foram aplicadas posteriores repetições do ciclo de pressão máxima de 10MPa com decaimento de pressão até 5MPa durante o resfriamento na faixa de temperatura de 400 a 320°C, conforme pode ser visto pela Fig. (5-a). O ciclo de pressão foi empregado com o objetivo de promover uma adequada compactação ao compósito. A reaplicação de pressão foi interrompida durante o resfriamento abaixo de 320°C, para assegurar que não fosse aplicado esforço mecânico sobre o compósito quando o polímero apresentar fase sólida, com o intuito dos cristais sólidos não causarem dano ou rompimento nas fibras de reforço durante a consolidação. A temperatura de início de cristalização do PEEK a partir da fusão é identificada na literatura (Nohara, 2005) como sendo 300°C, com taxa de resfriamento de 10°C/min. No processamento (I) foi obtido um lote de laminados de espessura média de 4,6mm.

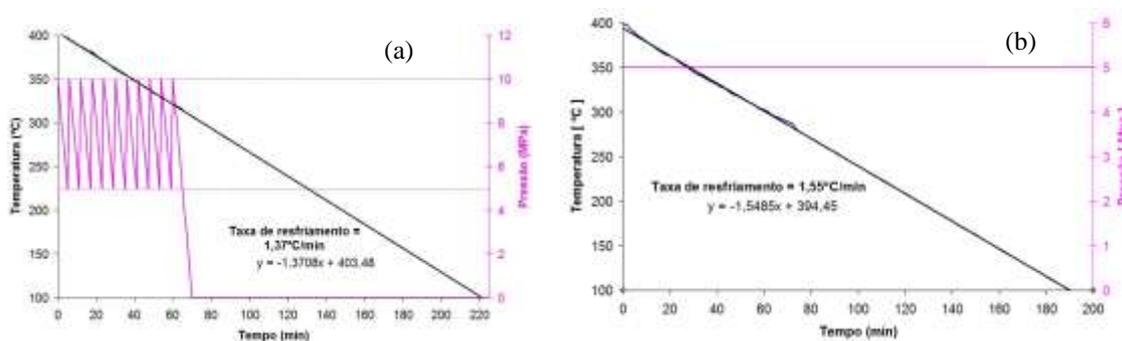


Figura 5. Curva de resfriamento do conjunto molde de compressão / prensa hidráulica durante: a) Processamento (I) e b) Processamento (II).

O segundo processamento, denominado como Processamento (II), foi obtido com a utilização de 12 camadas de tecido pré-impregnado com aplicação de pressão constante nos moldes de 5MPa durante o resfriamento até a temperatura ambiente, conforme demonstrado pela Fig. (5-b), que resultou em um lote de laminados de espessura média de 3,4mm.

A Figura (6) ilustra o ciclo térmico utilizado no processamento dos corpos-de-prova. Partindo da temperatura ambiente foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5°C/min até atingir 400°C. Os compósitos permaneceram durante 30 minutos em 400°C, sem aplicação de pressão, com o intuito da matriz polimérica fundida se espalhar e molhar todo o reforço. Em seguida, manteve-se a temperatura de 400°C e então foi aplicada pressão conforme os dois processamentos realizados: Processamento (I) - pressão variável de 10 a 5MPa, conforme demonstrado pela Fig. (5-a) e Processamento (II) - pressão constante de 5MPa sobre o molde aquecido, Fig. (5-b). A partir do início da aplicação da pressão, os compósitos

permaneceram mais 30 minutos em 400°C. Após conclusão destas etapas, foi desligado o aquecimento resistivo dos moldes, fazendo com que os compósitos obtidos pelo Processamento (I) e (II) fossem resfriados naturalmente a taxas de resfriamento de 1,37 e 1,55°C/min, respectivamente.

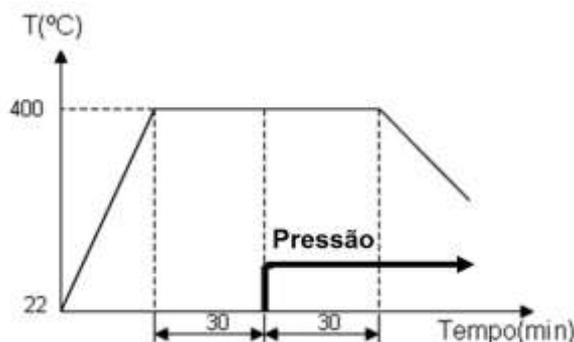


Figura 6. Ciclo térmico utilizado na consolidação dos compósitos na prensa hidráulica.

2.5. Ensaio de Resistência Interlaminar – Short Beam (ILSS)

O ensaio de ILSS foi realizado de acordo com a norma ASTM D 2344-84 (1984) em uma máquina de ensaios mecânicos universal PANAMBRA, modelo VERSAT 2000, à velocidade de 1mm/min com uma célula de carga de 5 toneladas, acoplada a um computador que processa graficamente as curvas de carga versus deslocamento. Foram utilizados quatro corpos-de-prova para cada tipo de compósito manufaturado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura (7) apresenta a análise de DSC de aquecimento (2º varredura) e resfriamento, realizada na matriz polimérica de PEEK, extraída a partir do tecido pré-impregnado, com o intuito de se verificar, previamente ao processamento, as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e cristalização (T_c) do PEEK resfriado a partir da fusão. Pode ser observado na Fig. (7) que as temperaturas encontradas por DSC de transição vítrea, fusão e cristalização foram de 128,4°C, 341,3°C e 293,5°C, respectivamente.

Foram realizadas análises de Microscopia Óptica de Luz Polarizada na amostra de PEEK extraído a partir do pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono. Os resultados são apresentados pelas Fig.(8-a), (8-b) e (8-c) que demonstram as micrografias obtidas por MOLP do início da fusão em 360°C, do polímero totalmente fundido em 380°C e do polímero parcialmente cristalizado em 309°C resfriado a partir da fusão, respectivamente. É possível notar pela Fig. (8-a) as marcas e a orientação das fibras de carbono impressas na resina de PEEK, que foi extraída a partir do tecido pré-impregnado.

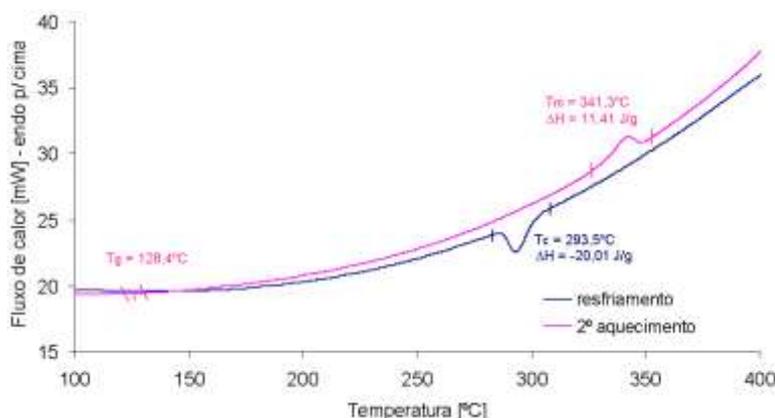


Figura 7. Curva DSC da matriz polimérica de PEEK extraída a partir da raspagem do tecido préimpregnado.

Observando a Figura (8-a) (início da fusão em 360°C) pode-se concluir que após 15°C acima da temperatura de fusão da literatura (345°C) e 18,7°C acima da temperatura de fusão teórica (341,3°C – temperatura identificada no DSC) a amostra ainda está no processo de fusão, adquirindo mobilidade. Isto mostra que, nesta temperatura (360°C) o polímero ainda não possui uma viscosidade ótima, capaz de promover a molhabilidade do reforço, na preparação de compósitos. Se um compósito fosse fabricado nesta condição, ao aplicar pressão, provocaria a quebra das fibras, interferindo nas propriedades mecânicas finais do material. Portanto, ao se analisar os resultados obtidos a partir de MOLP, constata-se que a temperatura adequada de processamento seria a partir de 380°C, devido à fusão total do polímero, conforme visto pela Fig. (8-b). Pode-se verificar pela Fig. (8-c) o polímero parcialmente cristalizado em 309°C, durante o resfriamento a partir da fusão.

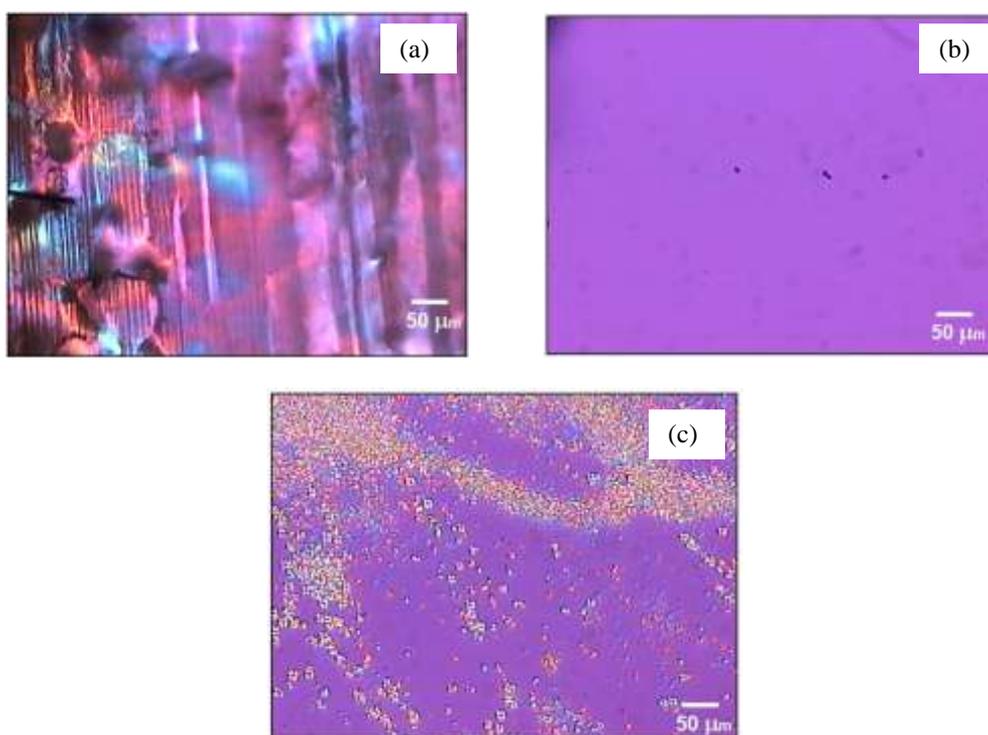


Figura 8. MOLP do polímero PEEK: a) Início da fusão - 360°C; b) Polímero totalmente fundido – 380°C e c) Polímero iniciando a cristalização em 309°C (resfriado a partir da fusão).

Na Figura (9) é apresentada a curva TGA da amostra de PEEK obtida do pré-impregnado realizada com o intuito de se conhecer a temperatura de estabilidade térmica do polímero. Nesta figura pode-se verificar que a temperatura inicial da decomposição térmica da amostra de PEEK, exposta em ar sintético, é aproximadamente 440°C (ponto a). Já a temperatura inicial de decomposição térmica da amostra, quando exposta em nitrogênio, é de 500°C (ponto a'). Estes resultados sugerem que as temperaturas adequadas de processamento não poderiam ultrapassar 440°C em ar atmosférico e 500°C em atmosfera com nitrogênio, pois estas seriam as temperaturas limites onde a amostra mantém sua massa inalterada. De acordo com a literatura (Canevarolo, 2007), a partir destas temperaturas, o polímero inicia a liberação dos produtos voláteis devido a processos físicos ou químicos, tais como a desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, entre outros.

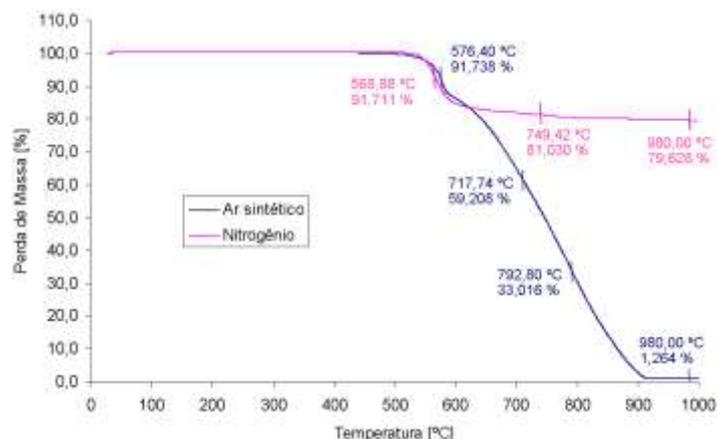


Figura 9. Curva TGA da amostra de PEEK.

A partir dos resultados encontrados nas análises de MOLP, DSC e TGA, foi adotada a temperatura de 400°C como sendo a mais adequada para a realização do processamento do compósito de PEEK/fibra de carbono a partir do tecido pré-impregnado, pois atenderia aos seguintes requisitos: fusão completa do polímero durante a compactação do compósito (acima de 380°C, conforme indicado por MOLP) e não promover degradação térmica da matriz ocasionada por excesso de temperatura durante o processamento (abaixo de 440°C, exposto em ar atmosférico, conforme indicado por TGA).

Foram realizados dois processamentos de compósitos de PEEK/fibra de carbono via moldagem por compressão a quente. O que difere o primeiro do segundo processamento são basicamente o número de camadas de pré-impregnado utilizado e o ciclo de pressão de consolidação do compósito. O primeiro processamento, denominado Processamento (I), foi realizado com 16 camadas de pré-impregnado e pressão variável de consolidação entre 10 e 5MPa durante o resfriamento, conforme ilustrado pela Fig. (5-a). Conforme pode ser visto na Tab. (1), o valor médio obtido de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) do Processamento (I) foi de 19,4MPa. No segundo processamento, denominado Processamento (II), utilizou-se 12 camadas de préimpregnado e pressão de consolidação constante de 5MPa. Conforme resultados da Tab. (1), o valor médio da resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) obtido foi de 14,7MPa.

Tabela 1. Resultados experimentais da resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos processados em moldagem por compressão a quente. Valores médios obtidos em 4 ensaios.

Ensaio Mecânico	Processamento (I) (10 a 5MPa / 16 camadas)	Processamento (II) (5MPa / 12 camadas)
Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (MPa)	19,4 ± 5,4	14,7 ± 2,4

De acordo com a literatura (Denault et al, 1993), em seu trabalho envolvendo processamento por moldagem por compressão a quente a partir de tecido pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono, é afirmado que ao ocorrer uma suficiente distribuição e molhagem das fibras pela resina durante o processamento, o valor mínimo de ILSS obtido deve ser em torno de 42MPa. O referido autor utilizou *tape* pré-impregnado APC-2/AS4 na configuração [0,90]S, fornecido pela empresa “Cytec Industries Inc.”, composto de resina PEEK APC-2®, fornecido pela empresa “Cytec” e impregnado sobre fibras de carbono AS4, fornecidos pela empresa “ICI”.

Não foi localizada na literatura qualquer publicação de trabalho a partir do tecido préimpregnado TowFlex® CPEEK-101, fabricado pela empresa Hexcel. Como esse tecido préimpregnado não é mais produzido pela empresa, seus dados de referência não foram divulgados. Sendo assim, não foi possível estabelecer comparações diretas dos resultados obtidos neste trabalho.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostram a importância de se estudar o comportamento térmico de matrizes termoplásticas, visando o seu processamento. Ao combinar as técnicas de DSC e MOLP pôde-se verificar

que é recomendável realizar o processamento de compósitos de PEEK/fibra de carbono acima da temperatura de 380°C, a partir do pré-impregnado estudado, em função das micrografias obtidas pela técnica de MOLP apresentarem que a matriz se encontra totalmente fundida a partir desta temperatura, sendo capaz de prover uma adequada viscosidade proporcionando melhor molhabilidade do reforço, sem causar danos ao reforço durante a compactação no processamento. O processamento por moldagem por compressão a quente em temperaturas muito superiores a 380°C, além de resultar em maiores custos de processamento e equipamentos, poderia causar a degradação térmica do PEEK. A maior estabilidade térmica do polímero PEEK ocorre quando este é aquecido imerso em atmosfera de nitrogênio, devido à proteção contra oxidação. Foi indicado pelo ensaio de TGA, realizado no pré-impregnado, que o polímero inicia a decomposição térmica a partir de 440°C, quando exposto em ar atmosférico. No entanto, durante o processamento do compósito, ao se combinar elevadas temperaturas com altas pressões de processamento, não se torna possível descartar a ocorrência da decomposição do polímero durante o processamento. Seria necessária a utilização de técnicas complementares como exemplo a digestão ácida, que aplicada ao tecido préimpregnado e no compósito obtido, seria possível uma comparação da proporção em massa de fibra/matriz antes e após o processamento.

Devido à diferença da quantidade de camadas empregada nos dois processamentos, não foi possível estabelecer uma comparação direta entre os valores obtidos de ILSS para os dois compósitos obtidos porque a proporção de fibra/matriz não foi mantida constante. Desta forma, os efeitos da alteração do ciclo de pressão aplicado durante o processo de resfriamento não puderam ser comparados.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à ALLTEC Indústria de Componentes em Materiais Compósitos Ltda, por cederem a prensa hidráulica com aquecimento controlado, ao Centro Técnico Aeroespacial (CTA) por meio da Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), por ter concedido as análises térmicas presentes neste trabalho e à empresa Hexcel pela doação do tecido pré-impregnado.

6. REFERÊNCIAS

- ASTM D 2344-84 (1984) Standard test method for apparent interlaminar shear strength of parallel fiber composites by short-beam method. Philadelphia, American Society for Testing and Materials.
- ASTM D 3418-82 (1982) Standard test method for transition temperatures of polymers by thermal analysis. Philadelphia, American Society for Testing and Materials.
- Canevarolo Jr. S. V. (2007) Técnicas de Caracterização de Polímeros. Artliber Editora Ltda.
- Chawla K. K. (1998) Composite materials. Science and Engineering. 2nd. Ed. New York: Springer Verlag.
- Costa G. G. (2006) Avaliação da Influência dos ciclos térmicos nas propriedades dos compósitos termoplásticos de PPS e PEI com fibras de carbono e vidro conformados por prensagem a quente. Tese de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, p. 28.
- Denault J., Vu-Khanh T. (1993) Interfacial strength in PEEK/carbon composite. ICCM/9 Composites Behaviour, volume 5, p. 177-184.
- Hansmann H. (2003) Compendium Composites. Thermoplastic resins - ASM International Handbook extraction, p. 10-11.
- Lu S. X., Cebe P., Capel M. (1996) Thermal stability and thermal expansion studies of PEEK and related polyimides. Polymer, volume 37, p. 2999-3009.
- Mehmet-Alkan A. A., Hay J. N. (1992) The crystallinity of poly(ether ether ketone). Polymer, volume 33, p. 3527-3530.
- Nohara L. B. (2005) Estudo da interface de compósitos termoplásticos estruturais processados a partir de moldagem por compressão a quente e suspensões poliméricas. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, p. 19-20.
- Vigo T. L., Kinzig B. J. (1992) Composite applications – the hole of matrix, fiber and interface. New York: VCH Publishers, Inc.

DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído neste trabalho.