

# Estudo do comportamento térmico de laminados carbono/epóxi submetidos a múltiplos ciclos térmicos

## Study of the thermal behavior of carbon/epoxy laminates exposed to multiple thermal cycles

Christiane Sales Reis de Souza<sup>1,2\*</sup>, José Maria Fernandes Marlet<sup>2</sup>, Andreza de Moura Cardoso<sup>3</sup> e Mirabel Cerqueira Rezende<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos, SP, Brasil

<sup>2</sup>EMBRAER S.A., São José dos Campos, SP, Brasil

<sup>3</sup>Divisão de Materiais, Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE, São José dos Campos, SP, Brasil

<sup>4</sup>Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP, São José dos Campos, SP, Brasil

\*christiane.reis@embraer.com.br

### Resumo

Este trabalho apresenta um estudo comparativo dos comportamentos térmicos de três famílias de laminados de fibra de carbono/resina epóxi, submetidas a múltiplos ciclos térmicos, via análises termogravimétricas e dinâmico-mecânicas. Este estudo procura aliar a possibilidade de utilização de retalhos de pré-impregnados de fibra de carbono com resina epóxi - um material nobre na indústria aeronáutica, por meio da comparação do comportamento térmico de um laminado preparado com retalhos de pré-impregnados (laminado R), com outros dois laminados, sendo um manufaturado com prepreg comercial (laminado A) e um terceiro obtido por impregnação manual de reforço seco de fibra de carbono com resina epóxi (laminado B). Os laminados curados a 180 °C foram submetidos a múltiplos ciclos térmicos, totalizando 40, 100 e 300 h de exposição na temperatura máxima de 180 °C. As análises termogravimétricas mostram que os laminados submetidos às múltiplas ciclagens apresentam estabilidade térmica na temperatura de 180 °C, com perda de massa relativa à umidade absorvida pelos laminados. As análises dinâmico-mecânicas evidenciam que as múltiplas ciclagens térmicas afetam pouco ou até aumentam as temperaturas de transição vítrea dos sistemas de resinas epóxis estudados. A partir dos resultados obtidos pode-se afirmar que os laminados submetidos às múltiplas ciclagens térmicas apresentam estabilidade térmica suficiente para serem utilizados, por exemplo, em ferramentais de cura de componentes aeronáuticos.

**Palavras-chave:** resina epóxi, compósito carbono/epóxi, ciclagem térmica, TGA, DMA.

### Abstract

In this study, the thermal behavior of three families of carbon fiber/epoxy resin laminates, exposed to multiple thermal cycles, were evaluated. Thermogravimetric (TGA) and dynamic mechanical (DMA) analyses were used. This paper aims to consider the use of carbon fiber/epoxy prepreg scraps - a noble material in the aircraft industry, by comparing the thermal behavior of one laminate manufactured with prepreg scraps (laminate R), a laminate manufactured with commercial prepreg (Laminate A) and a third one produced with wet hand lay-up materials (Laminate B). The cured laminates were exposed to multiple thermal cycles: 40, 100 and 300 h of exposure at the maximum temperature of 180 °C. TGA results show that laminates exposed to the multiple thermal cycles present thermal stability at 180 °C, with relative mass loss due to humidity absorbed by the laminates. DMA curves show that the multiple thermal cycling has almost no effect on the thermal behavior and even raises the glass transition temperatures of the epoxy resin systems studied. With these results, it can be affirmed that the laminates submitted to multiple thermal cycling have thermal stability enough to be used on composite curing jigs.

**Keywords:** epoxy resin, carbon /epoxy composites, thermal cycling, TGA, DMA.

### 1. Introdução

No desenvolvimento de uma aeronave, a escolha das matérias-primas é direcionada para o uso de materiais com elevado desempenho, baixo peso e elevada rigidez. Isto faz com que compósitos de fibra de carbono com resina epóxi sejam muito utilizados na indústria aeronáutica<sup>[1,2]</sup>.

Atualmente, a demanda mundial por compósitos com fibra de carbono tem expectativa de atingir 140.000 t/ano até 2020<sup>[1]</sup>. Na indústria aeronáutica, aeronaves, como o modelo 787 da Boeing, têm aproximadamente 50% da sua estrutura em peso em materiais compósitos com fibra

de carbono<sup>[2]</sup>. Portanto, volumes de compósitos cada vez maiores vêm sendo utilizados na indústria aeronáutica, com o conseqüente aumento da geração de resíduos durante o processamento de componentes<sup>[3]</sup>.

Esses resíduos são geralmente enviados para incineração, perdendo-se a fibra de carbono, que tem elevado valor de mercado. No entanto, sabe-se que existe um potencial reuso desses retalhos na própria indústria aeronáutica. Assim, a realização deste estudo foi motivada com a possibilidade da reutilização dos retalhos de compósitos com fibra de carbono na indústria aeronáutica, contribuindo com a área produtiva, assim como com a preservação do meio ambiente. Nesse caso, pode-se citar a manufatura de gabaritos em compósitos poliméricos, como as placas estruturantes de ferramentais de cura de componentes aeronáuticos, que são submetidas a múltiplos ciclos térmicos em autoclave, toda vez que um novo lote de componentes em compósitos poliméricos é submetido ao ciclo de cura. O desafio, nesse tipo de aplicação, é o conhecimento da vida útil da placa estruturante em compósito, exposta a múltiplos ciclos térmicos, que podem promover a degradação térmica da matriz polimérica.

Com este foco, este trabalho apresenta um estudo comparativo entre três famílias de laminados de fibra de carbono/resina epóxi submetidas a múltiplos ciclos de cura, avaliando os seus comportamentos térmicos via análises termogravimétricas e dinâmico-mecânicas. Este estudo procura aliar a possibilidade de utilização de retalhos de pré-impregnados de fibra de carbono com resina epóxi, um material nobre na indústria aeronáutica, por meio da comparação do comportamento térmico de um laminado preparado de retalhos com outros dois laminados, sendo um adquirido comercialmente e um terceiro obtido por impregnação manual de reforço seco de fibra de carbono com resina epóxi.

### 1.1 Ciclo de cura

As resinas termorrígidas, mais especificamente as resinas epóxis e fenólicas, são as matrizes poliméricas mais antigas de uso na indústria aeronáutica, por atenderem rígidos requisitos de comportamento mecânico e de inflamabilidade, respectivamente. Essa classe de matriz polimérica sofre transformação irreversível, quando submetida ao calor, com a formação de ligações cruzadas na sua estrutura<sup>[4]</sup>. Essa característica confere a esta classe de material polimérico estabilidade estrutural suficiente, de modo que a mesma possa ser aplicada no processamento de componentes de uso aeronáutico. No caso particular da resina epóxi, a etapa de cura transforma os reagentes epoxídicos de baixa massa molar em um material altamente reticulado, com estrutura tridimensional, que não pode ser mais fundida, a qual envolve segmentos da resina e do agente de cura<sup>[5]</sup>. Em função dessas características, os compósitos com resinas termorrígidas não podem ser reprocessados após a cura e são normalmente curados em moldes na sua configuração final<sup>[6]</sup>.

Quando compósitos poliméricos curados são submetidos a temperaturas próximas às suas temperaturas de transição vítrea, efeitos termomecânicos podem ocorrer<sup>[7]</sup>. A literatura mostra também que a degradação dos polímeros pode estar associada à perda de massa do material, quando sujeito à elevação da temperatura e a diferentes taxas de aquecimento<sup>[7]</sup>. Sabe-se

ainda que, embora as fibras determinem as propriedades mecânicas do compósito, quem estabelece a temperatura máxima de serviço e a durabilidade do compósito é a matriz polimérica<sup>[8]</sup>.

No contexto deste estudo, a revisão da literatura realizada não encontrou trabalhos que correlacionam o comportamento térmico de compósitos aeronáuticos sujeitos a múltiplos ciclos térmicos. Nesse sentido, o presente estudo vem contribuir para o entendimento dos comportamentos térmicos de compósitos poliméricos de fibras de carbono/resina epóxi, sujeitos a múltiplos ciclos térmicos, em temperaturas próximas da temperatura de cura, avaliando três matrizes de resina epóxi de uso aeronáutico.

## 2. Parte Experimental

### 2.1 Materiais

Neste trabalho, foram utilizadas três diferentes famílias de laminados para se avaliar a influência de múltiplos ciclos térmicos nos referidos sistemas de resinas epóxis, que compõem os laminados estudados. Todos os laminados são reforçados com tecido de fibra de carbono, estilo *Plain Weave*, diferindo nos sistemas de resinas epóxis utilizados. Para isto, foram utilizados os seguintes materiais:

- Laminado R: obtido a partir de retalhos de pré-impregnados de resina epóxi reforçados com fibras de carbono pelo processo de laminação manual (HLUP). Estes retalhos são de pré-impregnados curáveis a 120 °C. Porém, neste trabalho, os mesmos foram curados na temperatura nominal de 180 °C e submetidos a repetidas ciclagens térmicas também a 180 °C, para testar ao máximo o potencial técnico destes materiais reciclados.
- Laminado A: obtido a partir de laminados adquiridos comercialmente com resina epóxi e fibra de carbono, usado especificamente para a manufatura de ferramentais em materiais compósitos. Este material é fornecido para suportar múltiplas ciclagens térmicas.
- Laminados B: obtidos a partir de tecido seco de fibra de carbono impregnado manualmente com resina epóxi. Estes materiais são também usados para a manufatura e reparo de ferramentais em materiais compósitos e, à semelhança com o Laminado A, também é preparado para suportar múltiplos ciclos térmicos.

### 2.2 Preparação dos laminados

O laminado R foi obtido pelo empilhamento aleatório de camadas irregulares (retalhos do processamento de componentes aeronáuticos), até atingir a espessura nominal de 20 mm. Este procedimento de empilhamento foi adotado por ser o mais adequado às operações de manufatura.

O laminado B, que utilizou o tecido seco de fibras de carbono impregnado manualmente com resina epóxi, foi também obtido até atingir a espessura nominal de 20 mm.

Após a laminação, os dois laminados preparados neste estudo (laminados R e B) foram curados em autoclave até a temperatura máxima de 177 °C e pressão de 0,7 MPa. Cabe ressaltar que, o laminado de retalhos e o laminado B são

usados em cura a 120 °C. Este procedimento foi utilizado de modo a padronizar todos os ciclos de cura, já que o uso deste material em placas estruturantes de ferramentais de cura prevê a sua utilização em ciclos de cura de até 180 °C. Além disto, este estudo amplia o uso conjunto de retalhos de fibra de carbono impregnados com resinas de cura a 120 °C e 177 °C, em estudos futuros. O laminado A foi adquirido comercialmente, já curado.

Os teores de fibras de carbono dos referidos laminados foram determinados por digestão ácida, em triplicata, de acordo com a norma ASTM D3171-11.

### 2.3 Preparação dos corpos de prova

Neste estudo, a influência dos múltiplos ciclos térmicos nos laminados foi avaliada via análises térmicas por termogravimetria (TGA) e análises dinâmico-mecânicas (DMA). Para as análises de DMA, os corpos de prova foram cortados a partir dos respectivos laminados, nas dimensões de 60 mm × 35 mm × 20 mm, baseadas na norma ASTM D7028-07. As análises de TGA foram conduzidas de acordo com a norma ASTM E2550-11. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### 2.4 Matriz de ciclos térmicos

Uma matriz de ciclagem térmica foi proposta com o intuito de simular a exposição dos laminados a múltiplos ciclos térmicos, como ocorre nas placas estruturantes durante a sua vida útil. Esta matriz está descrita na Tabela 1.

Para isto, os corpos de prova de TGA e DMA, dos dois laminados curados em autoclave e do adquirido comercialmente, foram condicionados em uma estufa Brasimet CM 5528, estabilizada na temperatura nominal de (180±1)°C, que é a temperatura máxima de trabalho, sob atmosfera de ar, por representar uma atmosfera oxidante, portanto mais severa. Todos os corpos de prova, das três famílias de laminados, foram posicionados na estufa e retirados periodicamente, nos tempos de exposição de 40, 100 e 300 h. Esses períodos de tempo na estufa simulam a exposição dos referidos laminados a diferentes ciclos térmicos, na temperatura máxima de (180±1)°C, correspondendo a: 20, 50 e 150 ciclos térmicos, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 1.

Os corpos de prova denominados R<sub>0</sub>, A<sub>0</sub> e B<sub>0</sub>, obtidos dos laminados R, A e B, são representativos do ciclo de cura em autoclave dos respectivos materiais, ou seja, esses corpos de prova não foram submetidos à ciclagem térmica e são utilizados como amostras de referência neste estudo.

### 2.5 Análises térmicas

Após as ciclagens térmicas, os corpos de prova dos três diferentes laminados foram avaliados via análises térmicas, TGA e DMA, com o objetivo de verificar possíveis alterações na matriz de resina epóxi.

### 2.5.1 Análise dinâmico-mecânica

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em triplicata, em um analisador da TA Instruments, modelo DMA 2980, no módulo multifrequências, usando uma garra *dual-cantilever* (flexão em 3 pontos), frequência de 1 Hz e amplitude de 20 µm. A taxa de aquecimento foi de 3 °C/min, no intervalo de temperaturas de 30 °C a 260 °C, sob atmosfera de ar. Os ensaios seguiram a norma ASTM D7028-07.

### 2.5.2 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram conduzidas em um equipamento da PerkinElmer, modelo TGA série 7HT. As massas iniciais das amostras variaram entre 10 e 15 mg. As condições de ensaio foram: atmosfera de nitrogênio (20 mL/min), aquecimento de 30 °C até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foi utilizada a atmosfera de nitrogênio neste ensaio com o objetivo de se determinar o resíduo de carbono fixo dos sistemas de resinas epóxis estudados. Estas análises seguiram a norma ASTM E2550-11.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Análises dinâmico-mecânicas

A Figura 1 mostra curvas dinâmico-mecânicas representativas dos laminados R, A e B, ou seja, do laminado de referência e dos submetidos à ciclagem térmica com 40, 100 e 300 h de exposição na temperatura máxima de cura (180±1)°C, que correspondem a 20, 50 e 150 ciclos térmicos, respectivamente. Neste estudo, as temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>) são obtidas na inflexão do módulo de armazenamento (E'), em concordância com as orientações do Mil Handbook<sup>[9]</sup>. Os valores obtidos são utilizados para observar possíveis alterações na matriz polimérica. A Tabela 2 sumariza as temperaturas de transição vítrea a partir da inflexão do módulo de armazenamento para os três laminados submetidos aos múltiplos de ciclos térmicos.

A Figura 1a apresenta curvas representativas das análises dinâmico-mecânicas das amostras dos laminados R<sub>0</sub>, A<sub>0</sub> e B<sub>0</sub>, somente curados em autoclave, ou seja, sem ciclagem térmica. O laminado B<sub>0</sub> apresenta uma queda do módulo elástico a partir de 128°C, ou seja, 13 °C abaixo da amostra A<sub>0</sub>, referente ao laminado adquirido comercialmente e 38 °C abaixo da amostra R<sub>0</sub>. A amostra do laminado com retalhos (R<sub>0</sub>) apresenta uma queda no módulo de armazenamento (E') a partir da temperatura de 166 °C e o laminado A a partir de 141 °C. Essas temperaturas obtidas na inflexão da curva de E' correspondem, conforme mencionado anteriormente, às temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>) das referidas matrizes de resinas epóxis dos laminados de referência em estudo.

**Tabela 1.** Ciclos térmicos utilizados no condicionamento das três famílias de laminados.

Laminado de retalhos (R)	Laminado A	Laminado B	Tempo de exposição e ciclos térmicos (Temperatura máxima de 180±1 °C)
R <sub>0</sub>	A <sub>0</sub>	B <sub>0</sub>	Sem ciclagem - Referência
R <sub>20</sub>	A <sub>20</sub>	B <sub>20</sub>	40 h = +20 ciclos térmicos
R <sub>50</sub>	A <sub>50</sub>	B <sub>50</sub>	100 h = +50 ciclos térmicos
R <sub>150</sub>	A <sub>150</sub>	B <sub>150</sub>	300 h = +150 ciclos térmicos

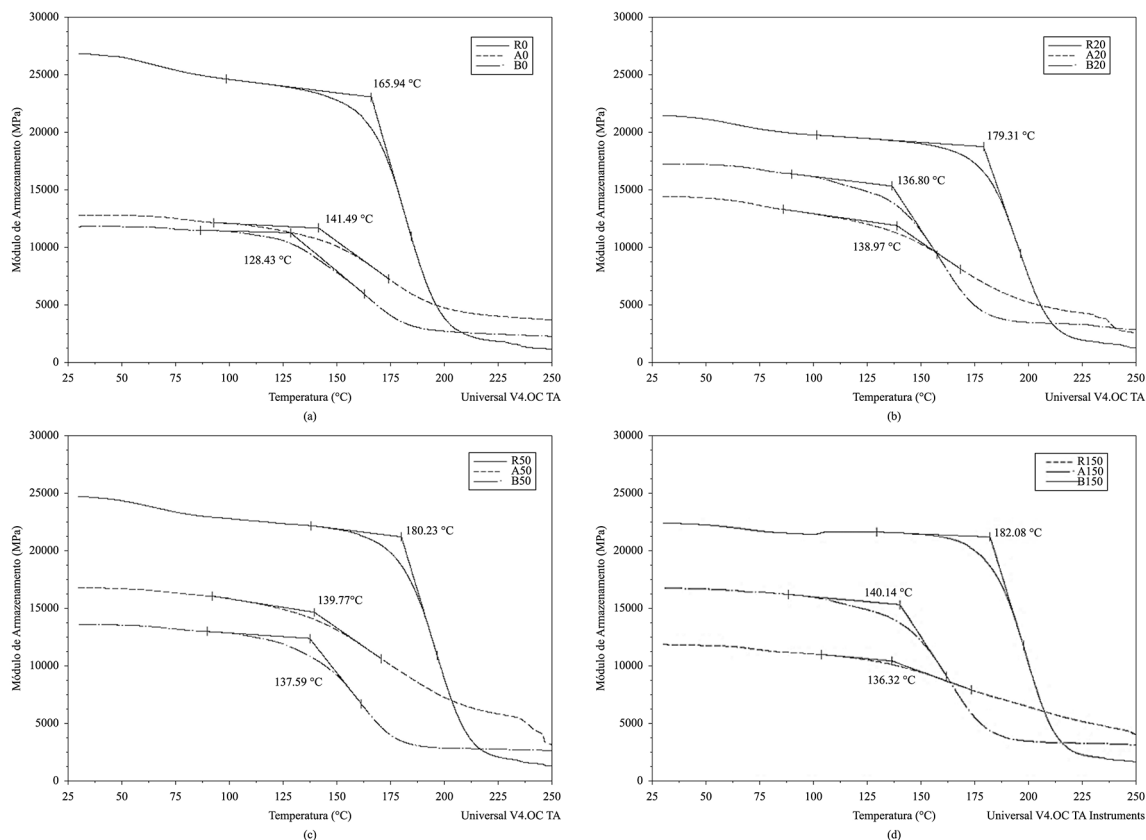


Figura 1. Curvas de DMA dos laminados R, A e B. (a) curado em autoclave – referência e submetidos a ciclagens térmicas com: (b) 20, (c) 50 e (d) 150 ciclos.

Tabela 2. Temperaturas de transição vítrea (a partir de E') para os diferentes laminados submetidos às diferentes ciclagens térmicas.

Laminado de retalhos (R)		Laminado A		Laminado B	
Ciclos de cura	Tg (E') (°C)	Ciclos de cura	Tg (E') (°C)	Ciclos de cura	Tg (E') (°C)
R <sub>0</sub>	166	A <sub>0</sub>	141	B <sub>0</sub>	128
R <sub>20</sub>	179	A <sub>20</sub>	137	B <sub>20</sub>	139
R <sub>50</sub>	180	A <sub>50</sub>	140	B <sub>50</sub>	138
R <sub>150</sub>	182	A <sub>150</sub>	140	B <sub>150</sub>	136

O comportamento dinâmico-mecânico observado é típico de polímeros amorfos, como é o caso da matriz polimérica dos laminados de resinas epóxis em estudo. Nestes casos, a curva de E' apresenta comportamento típico de materiais rígidos antes da região de transição vítrea, onde o módulo pode variar, em média, de 10<sup>3</sup> a 10<sup>4</sup> Pa. Com o aumento da temperatura, o módulo decresce a partir do ponto de inflexão, passando a apresentar comportamento viscoelástico<sup>[10]</sup>. Assim, tem-se nesta região: a diminuição do módulo de armazenamento (E'), o aumento do módulo de perda (E'') e o aumento do amortecimento mecânico ou atrito interno em um sistema viscoelástico (tanσ), que corresponde à relação E''/E'<sup>[11]</sup>.

A Figura 1b mostra curvas dinâmico-mecânicas representativas dos três laminados após 20 ciclos térmicos, correspondendo a 40 h de ciclagem térmica. De maneira similar ao já observado na Figura 1a, o laminado R<sub>20</sub> mostra o melhor desempenho, ou seja, a sua temperatura

de transição vítrea (179 °C) é aproximadamente 20% mais elevada que a dos outros dois laminados, sugerindo uma maior densidade de ligações cruzadas e, conseqüentemente, maior rigidez. Esta suposição é melhor investigada nas análises termogravimétricas, conduzidas sob atmosfera inerte, apresentadas no item pertinente. Observa-se ainda, que após as 40 h de ciclagem, o laminado R<sub>20</sub> tem sua Tg aumentada em relação ao observado na Figura 1a, indicando que o maior tempo de exposição na temperatura máxima favoreceu o aumento da densidade de ligações cruzadas, ou seja, do grau de reticulação da resina epóxi. Comportamento similar é observado para o laminado B<sub>20</sub>. Já o laminado A<sub>20</sub> mostra um pequeno decréscimo na sua Tg, após a ciclagem térmica com 40 h de exposição na temperatura de (180±1)°C. Estes valores podem ser observados na Tabela 2.

A Figura 1c apresenta as curvas típicas dos módulos de armazenamento dos três laminados após 50 ciclos térmicos. Observa-se, neste caso, que o módulo E' da

amostra do material R<sub>50</sub> inicia sua queda a partir de 180 °C, temperatura superior à verificada para os laminados A<sub>50</sub> e B<sub>50</sub>. Isto indica que a exposição do laminado R aos sucessivos ciclos térmicos continuou contribuindo para o aumento do grau de reticulação da resina epóxi. Este comportamento é similar ao observado na Figura 1b, com 20 ciclos. As curvas da Figura 1d mostram comportamentos semelhantes aos observados na Figura 1c.

A comparação das curvas da Figura 1 mostra também que o laminado R é o que apresenta quedas mais abruptas da curva de E', após a inflexão da curva, sugerindo uma maior degradação das propriedades dinâmico-mecânicas desta matriz de resina epóxi acima de sua Tg. Já o laminado A apresenta uma queda mais branda do módulo de elasticidade. Comparativamente, o módulo de armazenamento do laminado R apresenta maior rigidez, apesar de ser preparado com retalhos de pré-impregnado, confirmando a qualidade do sistema de resina epóxi utilizado nos pré-impregnados de uso na manufatura de componentes aeronáuticos.

A comparação dos valores de Tg das amostras R<sub>20</sub>, R<sub>50</sub> e R<sub>150</sub> (Tabela 2) revela que estas temperaturas são muito próximas da temperatura máxima utilizada na ciclagem (180±1)°C. Esta coincidência foi involuntária e acabou expondo esta família de laminado a ciclagens em torno de sua temperatura de transição vítrea. Já os laminados A e B foram expostos a temperaturas de ciclagem superiores às suas respectivas temperaturas de transição vítrea (Tabela 2).

Resumidamente, a análise da Tabela 2 mostra claramente que o laminado R apresenta os maiores valores de Tg. Estes resultados mostram que esta matriz de resina epóxi, de uso em compósitos estruturais, apresenta uma maior densidade de ligações cruzadas das cadeias poliméricas, em relação às outras duas matrizes de resinas epóxis estudadas. Essa característica é acentuada, com o aumento da Tg, mediante a exposição do material aos múltiplos ciclos térmicos. De maneira similar ao observado para o laminado R, o laminado B apresenta um ligeiro aumento de sua Tg com o aumento do tempo de exposição na temperatura

máxima de ciclagem (180±1)°C. Já o laminado A apresenta um pequeno decréscimo, indicando que a exposição deste material aos sucessivos ciclos térmicos pode promover um início de degradação no comportamento térmico desta família de laminado.

### 3.2 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas realizadas permitiram avaliar a estabilidade térmica das diferentes amostras de laminados na temperatura máxima das ciclagens térmicas (180±1)°C, determinar as temperaturas de início de degradação (Tabela 3) e a massa residual das amostras analisadas em atmosfera inerte, nas temperaturas de 180 °C e 1.000 °C (Tabela 4).

A Figura 2 apresenta curvas de TGA típicas das amostras dos laminados de referência R<sub>0</sub>, A<sub>0</sub> e B<sub>0</sub> e dos submetidos a 20, 50 e 150 ciclos térmicos. A análise da Figura 2a mostra que os laminados R<sub>0</sub> e B<sub>0</sub> apresentam comportamentos de perdas de massa semelhantes até a temperatura de início da degradação térmica em 350 °C e 345 °C, respectivamente (Tabela 3). No caso do laminado A<sub>0</sub>, observam-se duas temperaturas de degradação, quais sejam, 263 °C e 378 °C. Este comportamento mostra que este sistema de resina epóxi é formado por duas etapas de perda de massa, atribuídas à presença de mais de um componente, podendo ser a resina epóxi e um outro tipo de polímero. Estas etapas de perdas de massa são melhor observadas nas curvas de DTG da Figura 3, que mostra claramente a presença dos picos das derivadas das temperaturas de degradação. Nesta figura, são também apresentadas as curvas de DTG dos laminados R<sub>0</sub> e B<sub>0</sub>, onde se observa a formação de um pico na derivada, evidenciando que esses laminados se caracterizaram por uma etapa de degradação (Tabela 3, Figura 3).

A partir das temperaturas *onset* (T<sub>ONSET</sub>) de início de perda de massa têm-se quedas abruptas das curvas, referentes à degradação dos três sistemas de resinas epóxis. Em seguida, observa-se uma etapa de perda de massa, atingindo 1.000 °C,

**Tabela 3.** Temperaturas de início de degradação para os diferentes sistemas de resinas epóxis submetidos às diferentes ciclagens térmicas.

Laminado R		Laminado A		Laminado B	
Ciclos de cura	T <sub>onset</sub> (°C)	Ciclos de cura	T <sub>onset</sub> (°C)	Ciclos de cura	T <sub>onset</sub> (°C)
R <sub>0</sub>	350	A <sub>0</sub>	263/378	B <sub>0</sub>	345
R <sub>20</sub>	350	A <sub>20</sub>	261/375	B <sub>20</sub>	350
R <sub>50</sub>	348	A <sub>50</sub>	253/372	B <sub>50</sub>	354
R <sub>150</sub>	352	A <sub>150</sub>	269/379	B <sub>150</sub>	353

**Tabela 4.** Valores percentuais de massa a 180 °C e 1.000 °C obtidos das curvas de TGA, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

Temperatura (°C)	Amostra	Laminado R (%)	Laminado A (%)	Laminado B (%)
180°C	Referência	98,6	99,2	99,3
	R <sub>20</sub>	98,8	99,4	98,9
	R <sub>50</sub>	98,9	98,3	98,7
	R <sub>150</sub>	97,7	98,4	99,1
	Referência	67,8 (60,2±0,3)*	61,3 (61,8±0,2)*	71,5 (58,3±0,1)*
1.000°C	R <sub>20</sub>	69,8	55,0	70,8
	R <sub>50</sub>	69,6	67,1	68,6
	R <sub>150</sub>	71,2	59,0	65,2

\*Teor mássico percentual de fibras de carbono determinado via digestão ácida (ASTM D3171-11).

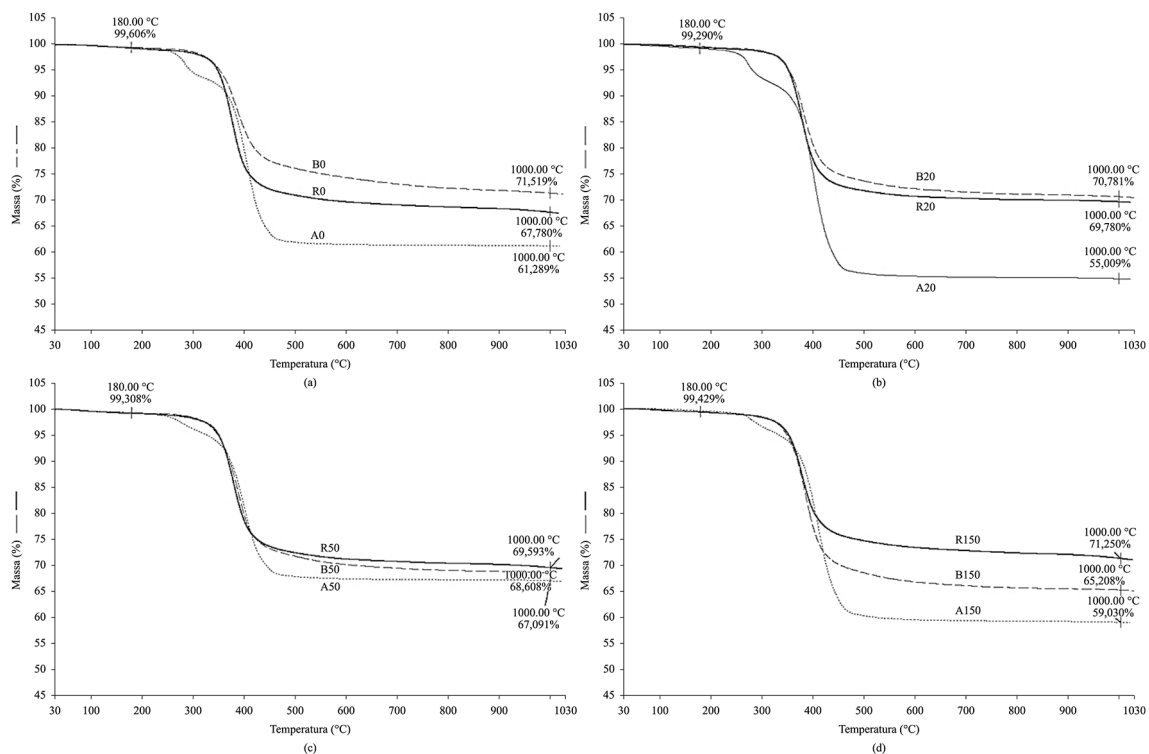


Figura 2. Curvas de TGA das amostras de laminados R, A e B curados em autoclave e submetidos às ciclagens térmicas. (a) R<sub>0</sub>, A<sub>0</sub> e B<sub>0</sub> – referência (sem ciclagem); (b) 20; (c) 50 e (d) 150 ciclos.

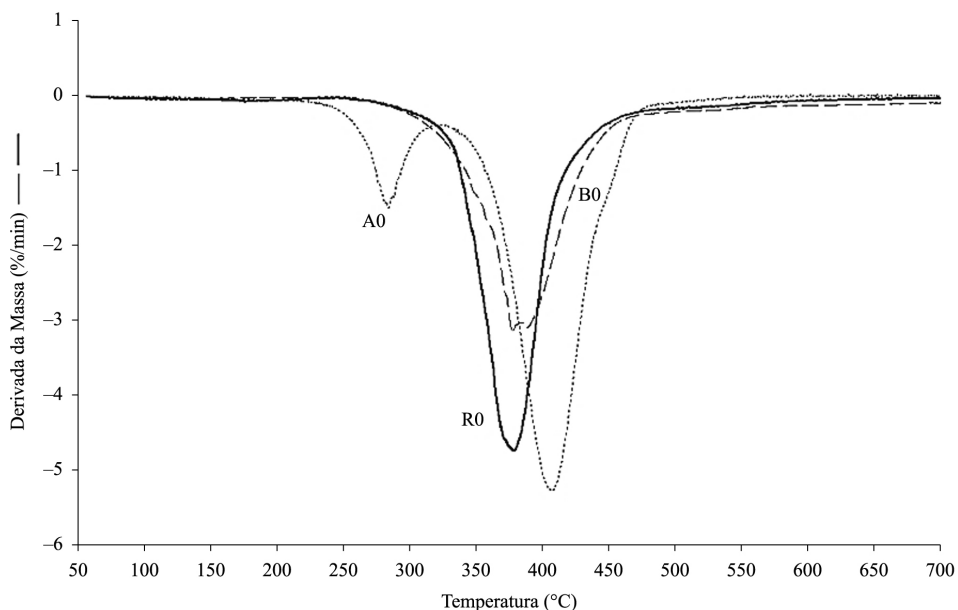


Figura 3. Curvas de DTG dos laminados R<sub>0</sub>, A<sub>0</sub> e B<sub>0</sub>.

com resíduos em torno de 68, 61 e 72% (Tabela 4) para os laminados R<sub>0</sub>, A<sub>0</sub> e B<sub>0</sub>, respectivamente.

As curvas de TGA dos laminados submetidos às diferentes ciclagens térmicas (Figura 2b-d) apresentam comportamentos semelhantes aos observados para os laminados de referência

e os dados extraídos dessas curvas encontram-se sumarizados nas Tabelas 3 e 4.

A Tabela 3 apresenta valores de temperatura de início de degradação ( $T_{ONSET}$ ), extraídos das curvas de TGA de todas as amostras estudadas - referência e as submetidas

às ciclagens térmicas por 40, 100 e 300 h. A análise dos dados desta tabela mostra que o laminado R não apresenta diferenças significativas nas temperaturas de início de degradação térmica, em função dos diferentes tempos de ciclagem térmica. Já o laminado B mostra uma ligeira tendência de aumento na temperatura de início de degradação, em concordância com o comportamento observado para os valores de Tg determinados. O laminado A apresenta um decréscimo na  $T_{ONSET}$  de degradação até 50 ciclos e um aumento deste valor para a amostra  $A_{150}$ . A análise destes dados sugere a degradação do sistema de resina epóxi deste laminado até 50 ciclos térmicos, seguido de um possível aumento do grau de reticulação para as amostras expostas a 150 ciclos. O comportamento observado para o laminado  $A_{150}$  sugere que novos estudos, envolvendo tempos maiores de ciclagem térmica, devem ser realizados, para melhor avaliar este comportamento evidenciado.

A Tabela 4 mostra a porcentagem de massa nas temperaturas de 180 °C e 1.000 °C para os laminados R, A e B, submetidos às diferentes ciclagens térmicas, lembrando que as referidas análises térmicas foram conduzidas sob atmosfera de nitrogênio.

A Tabela 4 mostra a variação de massa até 180 °C para o laminado R submetido às diferentes ciclagens, em relação à massa inicial da amostra, onde se observam variações entre 1,1 e 2,3% (m/m). Os laminados A e B apresentam comportamentos semelhantes, com variações de massa um pouco menores que as determinadas para o laminado R, quais sejam, entre 0,6 e 1,7% (m/m) e 0,7 e 1,3% (m/m), respectivamente. Essas perdas de massa são atribuídas à perda de água adsorvida pelos referidos laminados. A partir destes resultados pode-se considerar que os referidos laminados não tiveram suas estabilidades térmicas afetadas até a temperatura de 180 °C.

De modo a complementar a discussão envolvendo a variação observada nas temperaturas de transição vítrea das amostras (Tabela 2), quando expostas às diferentes ciclagens térmicas, fez-se a correlação desse parâmetro com o teor de carbono fixo das mesmas, já que as análises termogravimétricas foram conduzidas em atmosfera inerte. Vale lembrar que, o aumento do grau de reticulação de polímeros contribui para o aumento do teor de carbono fixo<sup>[12]</sup> e, também, para o aumento de sua transição vítrea<sup>[10,11]</sup>.

No caso das amostras analisadas, vale mencionar que os teores de resíduos determinados têm contribuição do reforço de fibras de carbono e da massa de resina carbonizada, considerando-se que estas análises foram conduzidas sob atmosfera de nitrogênio.

Para isto, fez-se, inicialmente, a determinação do teor de reforço de fibras de carbono nas amostras de referência, pelo uso do método de digestão ácida, de acordo com a ASTM D3171-11. Sabendo-se que, laminados de uso estrutural apresentam, nominalmente, cerca de 60% em massa de fibra de carbono<sup>[12]</sup>. Os valores determinados experimentalmente por digestão ácida, neste estudo, encontram-se entre parênteses na Tabela 4. A análise destes dados mostra que o laminado A apresenta um teor de resíduo um pouco acima do esperado (61,8%) e o laminado B mostra um teor de resíduo inferior (58,3%) ao valor nominal (60%). No caso do laminado B, obtido por laminação manual, tem-se um menor teor de resíduo que o laminado A, este último obtido comercialmente

na condição curada. Este resultado é atribuído à própria limitação da técnica de laminação manual, onde o controle da relação reforço/matriz polimérico é menos preciso. Já o laminado R, oriundo da laminação de pré-impregnado, tem seu teor de carbono fixo (60,2%) próximo do nominal.

Comparando-se os valores de resíduo obtidos por digestão ácida, que considera somente o reforço de fibra de carbono, com os obtidos nas análises termogravimétricas das mesmas amostras, observam-se valores maiores para os laminados  $R_0$  e  $B_0$ . Estes resultados indicam que os sistemas de resinas epóxis presentes nestes laminados apresentam componentes com a característica de formar resíduos de carbono fixo, quando tratados termicamente em atmosfera inerte até 1.000°C. Já o laminado A, adquirido comercialmente, apresenta um teor de resíduo muito próximo do valor nominal esperado (61,3%) e do teor de fibra de carbono determinado via digestão ácida (61,8% em massa). Este resultado obtido para o laminado A mostra que a matriz de resina epóxi foi praticamente toda degradada durante o aquecimento até 1.000 °C, durante a análise termogravimétrica.

Com relação ao laminado R observa-se o aumento de resíduo a 1.000°C com o aumento do número de horas de ciclagem térmica. Considerando-se que, o aumento do grau de reticulação de polímeros contribui para o aumento do teor de carbono fixo<sup>[12]</sup> e, também, para o aumento de sua transição vítrea<sup>[10,11]</sup>, pode-se considerar que a ciclagem térmica do laminado R favoreceu o aumento de seu grau de reticulação e, por consequência, de sua Tg. Esta correlação está em concordância com o comportamento observado para as temperaturas de transição vítrea na Tabela 2.

Com relação ao laminado B também se observa uma boa concordância de comportamentos, onde se verifica inicialmente o aumento da Tg ( $B_{20}$ ), sugerindo o aumento do grau de reticulação, seguido do decréscimo da Tg para  $B_{50}$  e  $B_{150}$ , com o aumento dos tempos de exposição nas ciclagens térmicas. Este mesmo comportamento é verificado nos teores de carbono fixo determinados para este laminado, onde se tem um maior teor para  $B_{20}$  e valores decrescentes, 68,6 e 65,2%, para  $B_{50}$  e  $B_{150}$ , respectivamente.

Já o laminado A mostra valores decrescentes de temperatura de início de degradação para as amostras  $A_{20}$  e  $A_{50}$  (261/375 °C e 253/372 °C, respectivamente - Tabela 3) e o aumento de  $T_{ONSET}$  para o laminado  $A_{150}$  (269/379 °C). Esses valores de temperaturas sugerem que, inicialmente, o sistema de resina epóxi do laminado A foi submetido a um processo de degradação durante as ciclagens de 40 e 100 h. Porém, o laminado  $A_{150}$  mostra o aumento de  $T_{ONSET}$  sugerindo a reticulação do sistema de resina epóxi em questão. A correlação dos dados das Tabelas 2, 3 e 4 para o laminado  $A_{20}$  mostra uma boa coerência, indicando que a ciclagem deste laminado por 40 h levou à degradação do mesmo, evidenciada pelo ligeiro decréscimo de suas Tg e  $T_{ONSET}$  de degradação e pelo menor resíduo de carbono a 1.000 °C, em relação à referência  $A_0$ . A amostra  $A_{150}$  também apresenta uma boa correlação, sugerindo que a ciclagem por 300 h a 180 °C induziu o aumento do grau de reticulação da cadeia, como evidenciam os aumentos da Tg e de  $T_{ONSET}$  de degradação e do teor resíduo (59%), em relação à amostra  $A_{20}$ . Já a amostra  $A_{50}$  apresenta um comportamento anômalo, pois possui menores valores de  $T_{ONSET}$  de degradação e um maior valor de resíduo (67%)

a 1.000 °C. De maneira geral, observa-se que o sistema de resina do laminado A é o que se apresenta mais suscetível aos múltiplos ciclos térmicos.

#### 4. Conclusão

Este estudo avalia o comportamento térmico de compósitos de fibras de carbono impregnados com três diferentes sistemas de resinas epóxis, submetidos a múltiplos ciclos térmicos na temperatura máxima de 180 °C. Em todos os casos estudados, a temperatura máxima de ciclagem térmica foi próxima ou superior às temperaturas de transição vítrea dos três laminados somente curados. Os resultados mostram que as múltiplas ciclagens aumentaram o grau de reticulação dos sistemas de resina denominados de laminados R e B. Este fato é observado pelo aumento das temperaturas de transição vítrea desses sistemas e, também, pelo aumento dos teores de carbono fixo resultantes de análises termogravimétricas até 1.000 °C, na presença de N<sub>2</sub>. No caso do laminado R, submetido a 150 ciclos térmicos, tem-se o valor de carbono fixo igual a 71,2% e Tg de 182°C, em comparação a um valor de resíduo de 67,8% e Tg de 166 °C para o laminado somente curado. O sistema de resina epóxi do laminado A estudado é o que se apresenta mais suscetível aos múltiplos ciclos térmicos, com um ligeiro decréscimo de seus teores de carbono fixo e da temperatura de início de degradação. De maneira geral, as análises termogravimétricas mostram que na temperatura máxima de ciclagem térmica (180 °C), os três sistemas apresentam estabilidade térmica, com perda de massa atribuída à umidade absorvida pelos laminados. Analisando somente os comportamentos térmicos dos laminados estudados pode-se concluir que as múltiplas ciclagens térmicas afetam pouco ou até aumentam as temperaturas de transição vítrea dos sistemas de resinas epóxis estudados. Assim, a partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que os laminados estudados, inclusive o processado a partir de retalhos de processamento, apresentam estabilidades térmicas adequadas para serem utilizados em gabaritos de cura para componentes em compósitos na indústria aeronáutica. Neste caso, o laminado R, obtido a partir de retalhos, foi o que apresentou o melhor comportamento, seguido do laminado B e do laminado A, sucessivamente.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Proc. 303287/2013-6), à Embraer pelo fornecimento dos materiais estudados e à Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço pelo apoio nas análises térmicas.

#### 6. Referências

1. Kamiura, M. (2008). *Toray's strategy for carbon fiber composite materials*. In: *Proceedings of the 3rd IT-2010 Strategy Seminar*. Tokyo: Carbon Fiber Composite Materials.
2. Miller, A. (2007). *The Boeing 787 Dreamliner*. Seattle: American Society for Composites Technical Conference.
3. Witik, R., Teuscher, R., Michaud, V., Ludwig, C., & Manson, J. (2013). Carbon fibre reinforced composite waste: an environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling. *Composites. Part A, Applied Science and Manufacturing*, 49, 89-99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.02.009>.
4. Billmeyer, F. W. (1970). *Textbook of Polymer Science*. New York: John-Wiley.
5. Riegel, I., Freitas, L., & Samios, D. (1999). Envelhecimento físico de sistemas DGEBA/DDM investigado por análise térmica (DSC/DMA). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 9(3), 58-64. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14281999000300011>.
6. Ferrari, V. C. G. M., Lourenço, V. L., Dutra, R. C. L., Diniz, M. F., Azevedo, M. F. P. A., & David, L. H. (2012). Caracterização de um pré-impregnado aeronáutico por FT-IR e análise térmica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 22(4), 369-377. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000048>.
7. Wolfrum, J., Eibl, S., & Lietch, L. (2009). Rapid evaluation of long-term thermal degradation of carbon fibre epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 69(3-4), 523-530. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.11.018>.
8. National Materials Advisory Board. Division on Engineering and Physical Sciences. National Academy of Engineering. (2005). *High performance structural fibers for advanced polymers matrix composites*. Washington: The National Academies Press.
9. American Society for Testing and Materials – ASTM. (2002). *The Composite Materials Handbook-MIL 17: polymer matrix composites: materials properties*. California: ASTM.
10. Hancox, N. L. (1998). Thermal effects on polymer matrix composites: Part 1. Thermal cycling. *Materials & Design*, 19(3), 85-91. [http://dx.doi.org/10.1016/S0261-3069\(98\)00018-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0261-3069(98)00018-1).
11. De Paoli, M. A. (2008). *Degradação e estabilização de polímeros*. São Paulo: Artliber.
12. Rezende, M. C., Costa, M. L., & Botelho, E. C. (2011). *Compósitos estruturais: tecnologia e prática*. São Paulo: Artliber.

Enviado: Maio 27, 2014

Revisado: Nov. 03, 2014

Aceito: Mar. 20, 2015