

Utilização de fibras moídas no fabrico de ferramentas de matriz polimérica

Pedro V. Vasconcelos¹, F. Jorge Lino², Rui J. L. Neto³

¹ESTG/ IPVC - Instituto Politécnico de Viana do Castelo, Ap. 574, 4900-908 Viana do Castelo, Portugal, Tel: 258819700, pedrovasco@cinformatica.web.pt

²FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, DEMEGI – Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal. Tel: 225081704 (42), falves@fe.up.pt

³INEGI – Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, CETECOFF – Unidade de Fundição e Novas tecnologias, Rua do Barroco, 174-214, 4465-591 Leça do Balio, Porto, Portugal. Tel: 229578714, cetecoff@fe.up.pt
*falves@fe.up.pt

RESUMO

Partindo de uma matriz de base epoxídica adequada para altas temperaturas, procura-se, neste trabalho, seleccionar fases dispersas que permitam talhar as propriedades de uma ferramenta de acordo com os requisitos exigidos e específicos dos moldes de injeção de plásticos. Pretende-se assim aplicar um processo de design e optimização que visa maximizar o campo de aplicação de sistemas de matriz polimérica no âmbito das tecnologias de Rapid Tooling.

As cargas metálicas permitem melhorar substancialmente a condutividade térmica das resinas. Neste trabalho foi possível demonstrar que pequenas concentrações de fibra moída permitem também aumentar significativamente a resistência ao desgaste, com pequeno prejuízo da facilidade de processamento e da concentração de alumínio. Com a adição de fibras moídas, propriedades mecânicas como a resistência estática e a resiliência sofrem pequenas melhorias. Como a condutividade térmica e a resistência ao desgaste são parâmetros críticos para a durabilidade de um molde, a fabricação de moldes nestes materiais parece ser uma alternativa para tornar estas tecnologias mais competitivas, designadamente em indústrias exigentes como a indústria automóvel.

Palavras-chave: Resinas epoxy carregadas, Compósitos, Fibras moídas, Fabrico Rápido de Ferramentas (Rapid Tooling), Moldes de injeção.

1. INTRODUÇÃO

As resinas líquidas epoxídicas apresentam uma boa capacidade de mistura com outros materiais de reforço, na forma granular ou fibras. Resultam destas misturas materiais compósito com propriedades intermédias que resultam da acção combinada dos constituintes.

As resinas carregadas com carga metálica são frequentemente utilizadas no fabrico de moldes para a produção de pequenas séries de peças em plástico, designadamente no âmbito da Prototipagem Rápida (RP) e no Fabrico Rápido de Ferramentas (Rapid Tooling, RT) [1-3].

Na indústria automóvel, em que a injeção de polímeros reforçados com fibras se encontra em expansão, os moldes realizados com resinas carregadas com cargas metálicas [4-6] apresentam uma durabilidade muito reduzida, desaconselhando o seu emprego. No âmbito deste projecto procura-se investigar novas formulações com propriedades mais ajustadas às actuais exigências da indústria de moldes actual.

2. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a matriz utilizou-se um sistema constituído por uma resina epoxídica de alta temperatura e um agente de cura baseado em poliaminas cicloalifáticas. O componente epoxídico principal é N, N, N', N'- tetraglicidil – 4, 4'-diaminodifenilmetano (TGDDM), que é um tetraepóxido baseado em aminas diglicídicas aromáticas de elevado peso molecular [7-9]. O outro componente é um diepóxido com a função de diluente. A baixa viscosidade e a consequente boa capacidade molhante desta matriz que assegura elevadas cargas de aditivos e materiais de reforço, reside principalmente no agente de cura que apresenta uma viscosidade bastante reduzida, e é misturado em elevada percentagem (50% do peso dos componentes epoxídicos). O elevado pot life deste sistema assegura operações de preparação das misturas e técnicas de processamento diversificadas e complexas. O factor determinante deste pot life elevado é a natureza do sistema epoxídico e o respectivo processo de cura, caracterizados por uma pronunciada ciclização a curta distância que origina uma gelificação mais lenta quando comparada com a das redes baseadas em éteres diglicídicos de bisfenol A (DGEBA) [10].

A carga de alumínio (liga com 96% de alumínio e 3.3% de zinco) apresenta um diâmetro médio de 46 µm e uma distribuição de tamanhos indicada na Figura 1.

A Tabela 1 mostra as principais características das fibras moídas de vidro e de carbono que foram utilizadas.

O processamento típico de resinas com cargas metálicas envolve as seguintes etapas:

- 1º Mistura dos constituintes do sistema de resina;
- 2º Adição e mistura da carga metálica e fibras moídas;
- 3º Desgasificação em vácuo;
- 4º Vazamento sobre o modelo, em vácuo;
- 5º Tratamento de cura a baixa temperatura;
- 6º Desmoldação;
- 7º Tratamento de pós cura a alta temperatura (em estufa programável).

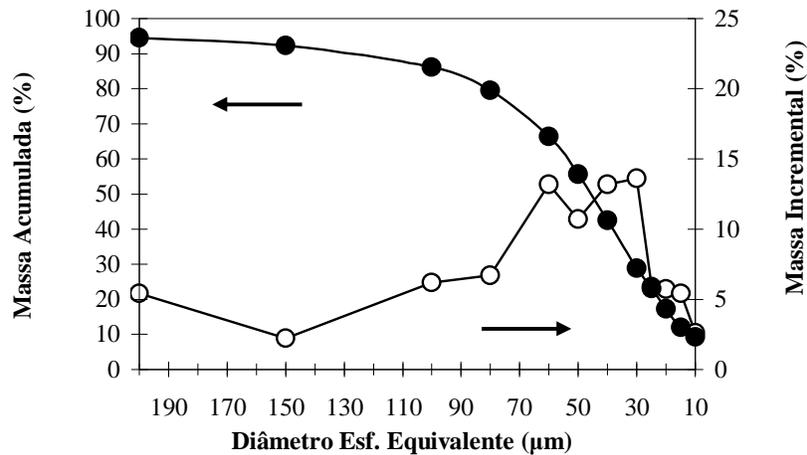


Figura 1 – Distribuição granulométrica das partículas de alumínio usadas nas cargas metálicas do sistema epoxídico.

| Tipo de fibra | Tamanho Médio L/D* (µm) | Revestimento superficial ("Sizing") | Condutividade térmica | Preço |
|---------------|-------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------------|
| Vidro E Moído | 150/14 = 10.7 | Acetato de polivinil com silano | 1 (W/m ² K) | 6 euros/ Kg |
| Carbono Moído | 130/7 = 18.5 | 1% epoxy | 7 (W/m ² K) | 89 euros/ Kg |

* L/D – comprimento/ diâmetro

Tabela 1 – Características técnicas das fibras moídas estudadas.

A condutividade térmica está estreitamente relacionada com a carga de alumínio do compacto. Dado que a adição de fibras moídas diminui a capacidade de carga de alumínio, utilizaram-se apenas baixas concentrações de fibras, 5, 10 e 15 phr ("phr" significa as partes de alumínio, em peso, por 100 partes de resina) de modo a evitar uma grande redução da condutividade térmica. Nas formulações sem fibras moídas utilizaram-se cargas de alumínio de 165 phr e de 200 phr nas misturas com e sem fibras, respectivamente.

3. RESULTADOS

3.1 PROCESSABILIDADE E EMPACOTAMENTO

A mistura de fibras com resinas requer cuidados especiais e as cargas máximas possíveis são muito inferiores às obtidas com materiais na forma granular [11, 12]. Para cargas médias obtêm-se, em geral, uma consistência pastosa, a qual exige da parte do operador uma certa habilidade e experiência a fim de obter um bom processamento e um material curado com um nível de porosidade aceitável. A retenção do ar constitui um dos maiores problemas de processamento

das resinas carregadas com fibras. As dificuldades de processamento aumentam com a percentagem de carga de fibras, com o aumento do respectivo comprimento e com a sua relação comprimento/diâmetro. Os ensaios com fibras de vidro e carbono com comprimentos de 1 e 3 mm mostraram que o processamento é difícil, provocando consistências pastosas mesmo para baixas concentrações, pelo que esta classe de fibras foi posta de parte. Neste contexto a investigação foi dirigida para as formulações com fibras moídas (ver Figura 2). Em relação à fibra de vidro, a fibra de carbono apresenta um processamento mais difícil. Uma razão possível é o facto da sua relação L/D (comprimento/diâmetro) ser mais elevada do que a das fibras de vidro e o acabamento superficial das fibras ser diferente. Outro facto que deve ser assinalado é o reduzido preço das fibras de vidro relativamente às fibras de carbono.

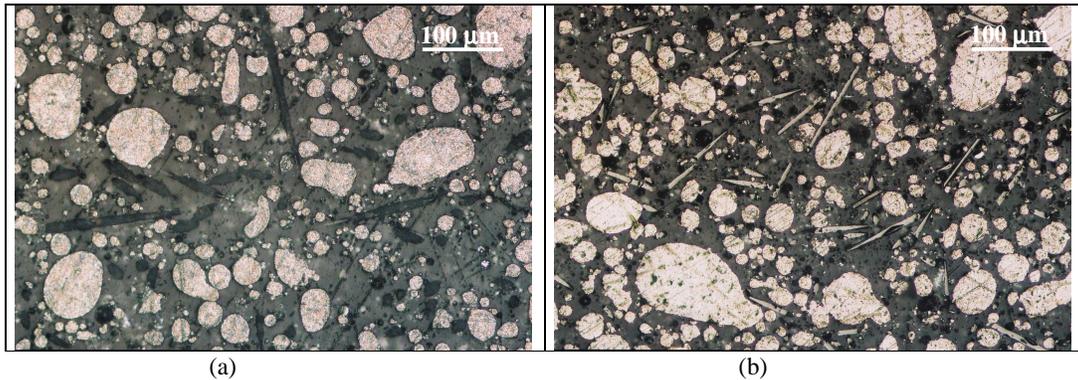


Figura 2 – Resinas epoxídicas reforçadas com (a) alumínio e fibra de vidro moída e (b) alumínio e fibra de carbono moída. Em ambas as formulações a concentração de alumínio é de 165 phr e a de fibras é de 15 phr.

3.2. COMPORTAMENTO MECÂNICO E TÉRMICO

Para concentrações baixas (cerca de 5%) o uso das fibras moídas afecta, em geral, negativamente as propriedades mecânicas do material de base polimérica (Fig. 3), exceptuando a resistência ao desgaste que regista uma clara melhoria (Figura 4a). Este comportamento pode estar relacionado com uma deficiente distribuição das fibras na matriz polimérica devido à sua baixa concentração.

Para concentrações de 10 e 15%, os compósitos com fibras de vidro registam ganhos apreciáveis. As fibras de carbono, neste intervalo, exibem ganhos mais modestos e isto deve-se à dificuldade que caracteriza o processamento destas fibras. Concentrações de carbono iguais ou superiores a 15%, originam viscosidades elevadas e muita retenção de ar.

Para as mesmas concentrações, pode afirmar-se que as fibras de vidro superam significativamente as fibras de carbono na resistência ao desgaste (Figura 4a), provavelmente devido à elevada dureza do vidro. Por outro lado, as fibras de carbono superam as suas concorrentes na resistência, alongamento à ruptura por flexão e resistência ao impacto (Figuras 3a, 3b e 4b). O factor L/D que nas fibras de carbono é cerca de 50% mais elevado, poderá ser um factor decisivo neste comportamento.

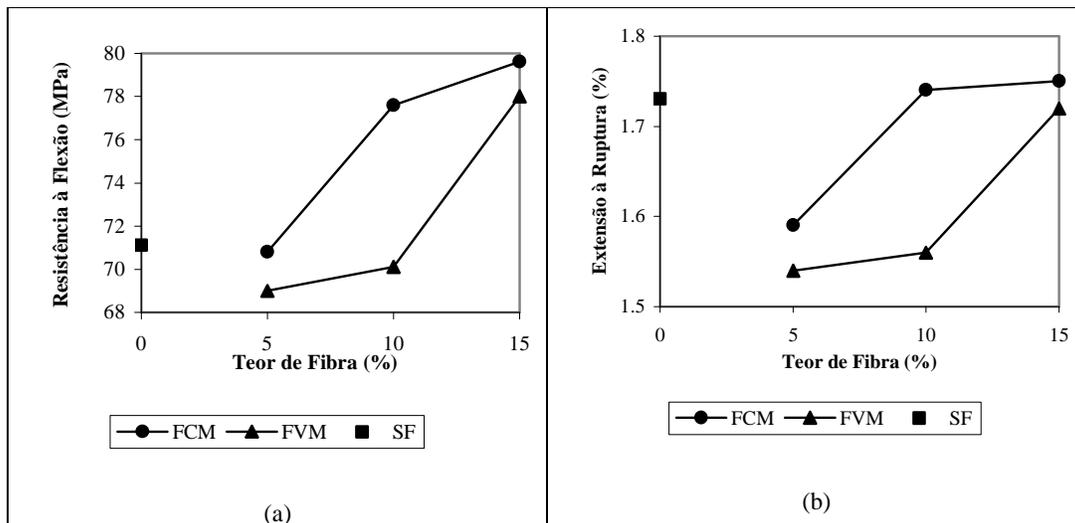
As características mecânicas de um compósito estão estreitamente relacionadas com a natureza e qualidade da interface entre as fibras e a matriz. Os mecanismos de adesão das fibras às resinas epoxy dependem de uma complexa combinação de interações físicas, mecânicas e químicas na interface fibra-matriz.

O reduzido comprimento das fibras moídas faz com que a sua contribuição de reforço não se possa cumprir integralmente, pois os comprimentos situam-se abaixo dos valores críticos indicados na literatura. Define-se o comprimento crítico da fibra, L_c , como o mínimo comprimento que permite que a tensão de corte interfacial se transmita integralmente à fibra, igualando a sua resistência à tracção. É dado pela seguinte expressão:

$$L_c = \sigma_f \cdot d / 2 \tau_c \quad (1)$$

sendo: σ_f - tensão normal na fibra; τ_c - tensão de corte superficial; d – diâmetro da fibra.

A expressão anterior mostra a dependência do comprimento crítico da tensão interfacial de corte, que é confirmada pelos valores reduzidos obtidos em resinas com boas características de adesão como, por exemplo, as resinas epoxídicas.



SF – sem fibras; FCM – fibras de carbono moídas; FVM – fibras de vidro moídas

Figura 3 – Efeito das fibras de vidro e das fibras de carbono moídas sobre (a) a resistência à flexão e (b) a extensão à ruptura. A concentração de alumínio é de 200 phr nas formulações sem fibras e de 165 phr nas formulações com fibras.

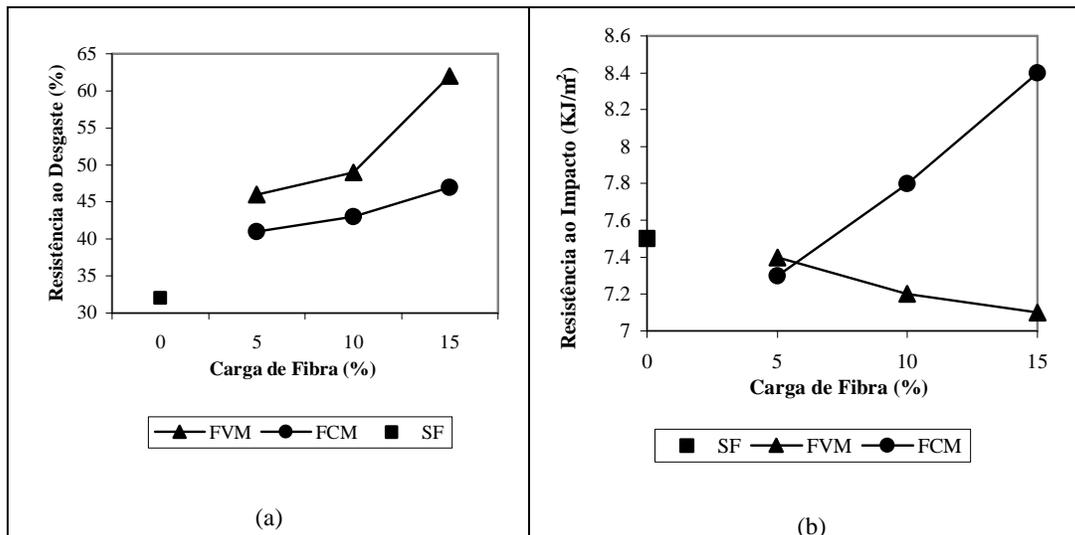


Figura 4 - Efeito das fibras de vidro e das fibras de carbono moídas sobre (a) a resistência ao desgaste e (b) a resistência ao impacto. A concentração de alumínio é de 200 phr nas formulações sem fibras e de 165 phr nas formulações com fibras.

A zona de transição entre a fibra e a matriz designa-se por interfase. Esta região apresenta uma natureza complexa e características diferentes da fibra e da matriz. Com o fim de promover uma boa adesão ou assegurar a compatibilidade com o polímero da matriz, aplicam-se às fibras tratamentos e revestimentos conhecidos por “sizing”, procurando-se otimizar o grau de eficiência desta interfase.

Com base nestas considerações poderá deduzir-se que a justificação dada apenas baseada em factores geométricos poderá ainda não ser suficiente para um completo esclarecimento dos resultados, pelo que se impõe realizar análises mais diversificadas em futuros estudos.

A redução da condutividade térmica introduzida pela adição de fibras moídas é insignificante. O gráfico da Figura 5 apresenta este efeito para uma concentração de 15 phr. Apesar das fibras de carbono apresentarem valores de condutividade térmica mais elevados (ver Tabela 1) que as fibras de vidro, a adição destas últimas afecta negativamente, mas em menor extensão, esta propriedade térmica. Este facto parece estar relacionado com as dificuldades de incorporação destas fibras na resina. A molhagem destas fibras pela resina é muito mais difícil do que com as fibras de carbono, o que faz com que se dê maior retenção de ar na mistura. Deste facto resulta que o efeito de

isolamento térmico do ar retido se sobrepõe à boa condutividade das fibras de carbono, diminuindo a condutividade térmica do compósito resultante.

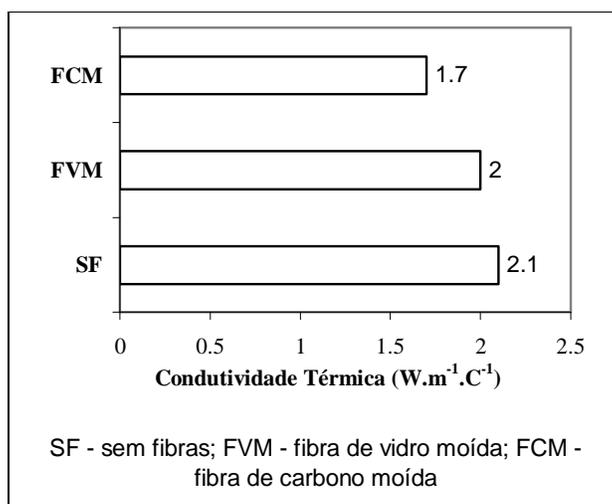


Figura 5 – Efeito da adição de fibras sobre a condutividade térmica do compósito. A concentração de alumínio é de 200 phr nas formulações sem fibras e de 165 phr nas formulações com fibras. A concentração de fibras moídas é de 15 phr.

Estes resultados são bastante promissores para utilização destes materiais no fabrico rápido indirecto de moldes para obtenção de protótipos e pré-séries de peças em plástico injectados. O trabalho futuro a realizar compreende ensaios dos moldes executados nestes compósitos em máquinas de injeção de plásticos para testar a respectiva performance mecânica e térmica. O estudo do papel da interface matriz/ fibra e a sua influência nas propriedades macroscópicas do compósito será outra área a aprofundar.

4. CONCLUSÕES

A relativa facilidade de processamento de compósitos híbridos baseados numa matriz polimérica permite formular uma ampla gama de materiais com capacidade de resposta aos requisitos exigidos para aplicações na indústria de moldes. Os polímeros, quando comparados com os materiais metálicos, apresentam limitações mecânicas e térmicas que desaconselham o seu emprego no fabrico de moldes. No entanto, seleccionando adequadamente a matriz polimérica e adicionando fases dispersas, tais como cargas de alumínio e fibras moídas, é possível melhorar significativamente as performances destes materiais. Tendo em conta este facto, estes materiais podem constituir soluções atractivas para o fabrico de moldes no âmbito das tecnologias de Rapid Tooling, uma vez que exigem o fabrico de baixo número de peças em tempos muito curtos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro do FEDER concedido no âmbito do projecto POCTI/EME/41199/2001, “Development of an Indirect Rapid Tooling Process Based in Polymeric Matrix Composites”, aprovado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) e POCTI.

REFERÊNCIAS

- [1] P. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto, “The Importance of Rapid Tooling in Product Development”, *Materiais 2001- 1st International Materials Symposium, SPM, Coimbra, Portugal, 9 - 11 Abril 2001, Materials Science Forum, 169-172, 2002.*
- [2] P. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto, *O Fabrico Rápido de Ferramentas ao Serviço da Engenharia Concorrente, Tecnometal, 136, 17-21, 2001.*
- [3] F. Jorge Lino, F. Braga, M. Simão, Rui Neto e T. Duarte, *Protoclick – Prototipagem Rápida, Protoclick, Porto, Portugal, Fevereiro, 2001, ISBN 1-85233-360-X.*
- [4] S. K. Bhattacharya, *Metal-Filled Polymers (Marcel Dekker, Inc, USA), 1986.*
- [5] U. Baraldi and C. Emmerchts, *CRIF 94, Low Cost Tooling for Injection Moulding, Composites Tooling III Proceedings, Elsevier Science Ltd., 27-42, 1994.*

- [6] P. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto, *Fabrico Rápido de Ferramentas Utilizando Resinas Carregadas*, Proceedings das 1st Jornadas Politécnicas de Engenharia Mecânica, Leiria, Portugal, 2001.
- [7] D. Doskocilova, L. Matejka, S. Pokorny, et al., "Curing of Epoxy-Resins - Configurational Structure and Reactivity of Stereoisomers in the Model Reaction of Diglycidylaniline with N-Methylaniline", *Polym Bull* 14 (2): 123-129, 1985.
- [8] D. Reyx, B. Costes, L. Matejka, et al., "Spectroscopic Characterization of 1,5-Diphenyl-3,7-Dihydroxy-1,5-Diazacyclooctane (8c Ring Compound) Formed in N,N-Diglycidylaniline Aniline Curing Systems", *Polym Bull* 19 (3): 269-274, 1988.
- [9] B. A. Rozenberg, "Kinetics, Thermodynamics and Mechanism of Reactions of Epoxy Oligomers with Amines", *Adv. Polym. Sci.*, 75, 113-165, 1986.
- [10] L. Matejka, "Amine Cured Epoxide Networks: Formation, Structure, and Properties", *Macromolecules*, 33, 3611-3619, 2000.
- [11] G. D. Sims and W. R. Broughton, *Glass Fibre Reinforced Plastics – Properties*, in: *Comprehensive Composite Materials*, Vol. 2, eds. Anthony Kelly and Carl Zweben, Elsevier, England, 151-197, 2000.
- [12] P. A. Smith, *Carbon Fibre Reinforced Plastics – Properties*, in: *Comprehensive Composite Materials*, Vol. 2, eds. Anthony Kelly and Carl Zweben, Elsevier, England, 107-150, 2000.