### DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA E GRAU DE CURA NO PROCESSO DE PULTRUSÃO UTILIZANDO UM MODELO TRIDIMENSIONAL PARABÓLICO

### Aluisio Viais Pantaleão Cláudia Regina de Andrade Edson Luiz Zaparoli

Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Departamento de Energia, Pça Marechal Eduardo Gomes, 50, Vila das Acácias, São José dos Campos, SP, Brasil. E-mail: zaparoli@mec.ita.br **Francisco M.C. Dias** 

Cenic, Avenida Marginal B, 1648, Chácaras Reunidas, São José dos Campos, SP, Brasil. E-mail: cenicfra@iconet.com.br

### Resumo

O processo de pultrusão tem sido utilizado nas indústrias para reforçar fibras de vidro e carbono, devido ao seu baixo custo de implementação e vasta aplicação. Consiste basicamente de um sistema de tracionamento a velocidade constante, onde a fibra é impregnada em um banho de resina passando posteriormente por um molde aquecido. Neste trabalho simula-se numericamente o processo de pultrusão de fibras de vidro reforçadas com resina éster-vinil, utilizando moldes de seção transversal retangular. As equações de energia e cinética de cura do material composto, simplificadas em um modelo parabólico, são resolvidas pelo método de elementos finitos de Galerkin. O sistema de equações diferenciais é discretizado utilizando uma malha triangular não-estruturada sendo que as equações algébricas resultantes são resolvidas iterativamente. Analisou-se o efeito da velocidade de tração da barra no grau de cura final do material composto. Verificou-se que para a utilização de velocidades mais altas necessita-se de maiores temperaturas e/ou maior extensão do molde.

Palavras-chave: Pultrusão, Material Composto, Fibra de Vidro, Resina Éster-Vinil

### 1. INTRODUÇÃO

O processo de pultrusão é uma das muitas técnicas de manufatura de materiais compostos cujo interesse industrial vem crescendo devido ao seu baixo custo de implementação e sua alta taxa de produtividade, além do vasto campo de aplicação tecnológica. Este processo, ilustrado pela figura 1, permite a produção de componentes estruturais de seção transversal constante obtidos através de um sistema de tracionamento a velocidade uniforme, onde a fibra é impregnada em um banho de resina passando posteriormente por um molde aquecido que fornece energia térmica para ativação de reações químicas exotérmicas que provocam a polimerização do material composto. Este processo é aplicado para a fabricação de materiais compostos dos tipos termofixos e termoplásticos.

O estudo e o controle dos parâmetros da pultrusão é uma parte fundamental do processo. A velocidade de pultrusão, a fração em volume das fibras, o perfil axial de temperatura do molde, o tipo e a qualidade das fibras e resinas, as propriedades térmicas do composto e os dados da reação química de polimerização da resina são importantes parâmetros que determinam a qualidade e performance do produto final. Existem vários estudos sobre pultrusão na literatura, incluindo tanto modelos matemáticos como ensaios experimentais. Podemos destacar entre os trabalhos teóricos o estudo computacional de Gorthala et al. (1994) que utilizaram a técnica de diferenças finitas para analisar um processo de pultrusão, considerando um modelo bidimensional em regime estacionário, com o objetivo de produzir materiais compostos de seção transversal cilíndrica.



Figura 1. Representação esquemática do processo de pultrusão.

O trabalho de Suratno et al. (1998) trata da simulação numérica do processo de pultrusão de fibras de carbono reforçadas com resina epóxi, utilizando uma solução baseada no método de elementos finitos. Foram obtidos perfis de temperatura e grau de cura na linha de centro do material composto.

Chachad et al. (1996) realizaram uma simulação do processo de pultrusão calculando a distribuição de temperatura e do grau de cura em regime não permanente. As equações foram resolvidas pela técnica de volumes finitos.

O processo de pultrusão de compostos termofixos foi modelado por Kim et al. (1997) para calcular a distribuição de temperatura e grau de cura no interior da barra pultrusada através do método de elementos finitos. Paralelamente, a força necessária para tracionar a barra através do molde foi avaliada por um modelo proposto por estes autores.

No presente trabalho estuda-se, com um modelo tri-dimensional parabólico, o processo de pultrusão de uma barra de seção transversal retangular para a fabricação de materiais compostos de fibra de vidro e resina da família éster-vinil. Na figura 2 é representado um esquema da seção transversal da barra e do domínio computacional (área hachurada).



Figura 2. Seção transversal da barra retangular.

O modelo matemático é constituído por uma equação da energia (transferência de calor) e uma equação relativa à cinética da reação química de cura (polimerização). Foram obtidas as variações da temperatura e grau de cura ao longo do eixo e da seção transversal da barra, permitindo o dimensionamento do molde e das características do sistema de aquecimento.

# 2. FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

#### 2.1 Modelo de cinética de cura para a resina éster-vinil

Durante o processo de pultrusão, a cinética das reações químicas de cura da resina envolve fenômenos relativamente complexos. Para a simulação desse processo são utilizados modelos aproximados. Neste trabalho são adotadas as seguintes hipóteses simplificadoras:

1- Todas as propriedades do material (calor específico, densidade e condutividade térmica) são constantes durante o processo, independente do estado de cura e da temperatura;

2- Supõe-se regime permanente;

3- A convecção devido ao escoamento da resina é desconsiderada.

4- A condução na direção axial é desconsiderada, que reduz o modelo elíptico a um modelo parabólico.

A cinética de cura (taxa de cura igual a variação do grau de cura com o tempo) é calculada por um modelo apropriado para a resina em estudo. Os modelos empregados nos trabalhos sobre pultrusão utilizam uma equação de Arhenius de primeira ordem para calcular a taxa de cura. O grau de cura alfa ( $\alpha$ ) é definido com a razão entre a energia liberada pela reação até um instante de tempo (t) e a energia total liberada em toda a reação de cura.

A taxa de calor liberada pela reação de cura ( $\dot{q}$ ) é dada por:

$$\dot{q} = \rho_r \left( 1 - FV \right) \Delta H \frac{D\alpha}{Dt} \tag{1}$$

onde:

 $\rho_r$  é a densidade da resina; *FV* é a fração em volume da fibra;  $\Delta H$  é a energia total de reacão;

$$\frac{D(\ )}{Dt} = u \frac{\partial(\ )}{\partial x};$$

u é a velocidade na direção axial (x);

A variação do grau de cura com o tempo é calculada por:

$$\frac{D\alpha}{Dt} = C \frac{D\beta}{Dt}$$
(2)

$$\begin{array}{l} \operatorname{com} \quad C = C_0 + C_1 T \,, \qquad \operatorname{para} T \le 480 \, K \,; \\ C = 1 \qquad \qquad \operatorname{para} T > 480 \, K \,. \\ \\ \frac{D\beta}{Dt} = \left[ A_1 \exp\left(\frac{E_1}{T}\right) + A_2 \, \exp\left(\frac{E_2}{T}\right) (\beta)^m \right] \, (1 - \beta)^n \end{array} \tag{3}$$

sendo

 $A_1 e A_2$  - coeficientes pré-exponenciais;  $E_1 e E_2$  - energias de ativação;  $m, n, C_0 e C_1$  - parâmetros da equação de cinética de cura;  $\beta$  - grau de cura isotérmico.

Os coeficientes das Eqs. (2) e (3) acima, referentes à reação de cinética de cura dos compostos, são obtidos através de medidas experimentais realizadas com calorímetros diferenciais (DSC-*Differential Scanning Calorimetry*) como discutido em Dusi et al. (1987).

#### 2.2 Modelo para a transferência de calor

fração em volume da fibra (FV) utilizada:

O processo de transferência de calor que ocorre no interior do material composto (seção aquecida do molde, módulo C da Fig. 1) foi modelado de acordo com a expressão:

$$\rho Cp \frac{DT}{Dt} - k \nabla^2 T = \dot{q} \tag{4}$$

onde 
$$\nabla^2() = \frac{\partial^2()}{\partial y^2} + \frac{\partial^2()}{\partial z^2}$$

com as seguintes condições de contorno:em x = 0 (entrada do molde)  $\Rightarrow T = Te$ na superfície externa da barra T = Tw(x)onde  $\rho$  é a densidade média do composto calculada pela equação abaixo, que leva em conta a

$$\rho = \frac{1}{\frac{M_f}{\rho_f} + \frac{M_r}{\rho_r}}, \quad \text{com} \quad M_f = \frac{FV}{FV + \left(\frac{\rho_r}{\rho_f}(1 - FV)\right)}$$
(5)

onde  $M_f$  é a fração em massa da fibra,  $M_r$  é a fração em massa da resina e  $\rho_f$  é a densidade da fibra. De maneira análoga, tem-se uma condutividade térmica média (*k*) expressa por:

$$k = \frac{1}{\frac{M_f}{k_f} + \frac{M_r}{k_r}}$$
(6)

onde  $k_f$  e  $k_r$  são as condutividades térmicas da fibra e da resina, respectivamente.

Utilizando a fração em volume da fibra (FV) determinou-se o calor específico médio Cp da seguinte forma:

$$Cp = FVCp_f + (1 - FV)Cp_r \tag{7}$$

onde  $Cp_f \in Cp_r$  são os calores específicos da fibra e da resina, respectivamente.

# 3. METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

A solução do problema de pultrusão esquematizado na Fig. 1 foi obtida por meio de simulações numéricas, utilizando um sistema de coordenadas cartesianas. O sistema de equações diferenciais parciais foi discretizado no plano transversal aplicando a técnica de elementos finitos de Galerkin, com uma malha triangular não-estruturada de seis nós por elemento utilizando polinômios de interpolação do  $2^0$  grau. O sistema resultante de equações algébricas foi resolvido iterativamente de uma forma acoplada (não-segregada) combinando os métodos do Gradiente Conjugado e Newton-Raphson (Ferziger, 1981). Utilizou-se também um procedimento de refinamento adaptativo da malha computacional, nas regiões de maiores gradientes das variáveis que estão sendo calculadas. O processo de solução parte da posição x = 0 e evolui até o final do molde, x = L.

Na Fig. 3 é apresentada uma malha computacional intermediária do processo de solução, aplicada à área hachurada da seção transversal em uma posição axial x. Foi simulada apenas a região do material composto (módulo C - resina+fibra) que está sendo aquecido à temperatura Tw e tracionado à velocidade constante u. É importante lembrar que Tw (temperatura na interface molde e material composto) é variável ao longo da direção axial.



Figura 3. Malha computacional intermediária do processo de solução.

### **4- RESULTADOS**

Neste trabalho todas as simulações do processo de pultrusão estudado foram realizadas com FV = 0,7. Os parâmetros indicados na Tabela 1 referem-se aos coeficientes que aparecem na Eq. 3 enquanto na Tabela 2 são indicadas as propriedades da fibra e da resina utilizadas.

$C_0$	-8,8466
$C_1$	0,02639 (1/K)
$A_1$	$2,805 \cdot 10^8$ (1/s)
$A_2$	3,406·10 <sup>9</sup> (1/s)
$E_1$	$-1,0484\cdot10^{4}$ (K)
$E_2$	$-9,50558\cdot10^{3}$ (K)
m	0,693
n	1,327
$\Delta H$	$2,79 \cdot 10^5  (J/kg)$

Tabela 1. Parâmetros da cinética de cura para a resina éster-vinil

Tabela 2. Valores numéricos utilizados para as propriedades da fibra e resina

	fibra de vidro	resina éster-vinil
$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	1030	2540
$k (w/m \cdot K)$	0,76	0,193
Cp (J/kg·K)	835	1900

Para efeito de validação do modelo utilizado, foram comparados os resultados numéricos obtidos para o perfil de temperatura e grau de cura na linha de centro com os dados do trabalho de Kim et al. (1997), apresentando uma boa concordância (Figs. 4 e 5). Verificou-se, tanto nos resultados experimentais quanto nos numéricos, a presença de um pico no valor da temperatura. Este fato deve-se ao comportamento da reação de cinética da resina utilizada. Notou-se no intervalo 0,2 m < x < 0,4 m uma rápida ativação da reação exotérmica provocando um valor da temperatura na linha de centro superior à temperatura na interface com o molde (linha tracejada da Fig. 4). Neste intervalo também ocorreu um crescimento muito acentuado do grau de cura na linha de centro, como apresentado na Fig. 5, liberando energia na região central da barra, o que provoca temperaturas mais elevadas no interior da barra.





**Figura 5.** Grau de cura na linha de centro da barra pultrusada com  $u = 0,29/60 \text{ [m} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$ 

Os resultados obtidos no presente trabalho também permitiram um conhecimento mais detalhado do processo. Na Fig. 6 são apresentadas as isotérmicas em uma seção transversal da barra pultrusada (correspondente à área hachurada da Fig. 2).

A análise das isotérmicas permite prever as regiões onde o processo de cura termicamente ativado será mais rápido ou mais lento, dependendo dos níveis de temperatura. Os contornos do grau de cura na seção transversais da barra são mostrados na Fig. 5, permitindo avaliar se os níveis desejados de cura foram atingidos através da evolução do processo de polimerização em todo o domínio.



Figura 6. Distribuição de temperatura na seção transversal da barra.



Figura 7. Distribuição do grau de cura na seção transversal da barra.

Como exemplo, nas Figs 8 e 9 analisa-se o efeito da velocidade de tração axial nos perfis de temperatura e no grau de cura na linha de centro da barra.





**Figura 8.** Perfil de temperatura na linha de centro da barra em função da velocidade de tração com FV = 0.7

**Figura 9.** Grau de cura na linha de centro da barra em função da velocidade de tração com FV = 0.7

Com o aumento da velocidade verifica-se um retardamento nos picos de temperatura e na posição em que ocorre o"salto" no grau de cura. Este comportamento mostra que, fixando-se os demais parâmetros, o dimensionamento do molde depende do grau de cura desejado na saída e da velocidade de tração.

### **5. CONCLUSÃO**

Neste trabalho, o processo de fabricação de materiais compostos de fibra de vidro com resina da família éster-vinil em barras de seção transversal retangular foi simulado numericamente utilizando um modelo tri-dimensional parabólico. Na comparação com os resultados disponíveis na literatura obteve-se uma boa concordância. Mostrou-se que a velocidade de tração é um dos parâmetros importantes que controlam o grau de cura e influenciam na qualidade do produto fabricado. A metodologia adotada mostrou-se adequada para analisar o efeito desses parâmetros, podendo inclusive ser aplicada para outras fibras e diferentes resinas, permitindo assim, um melhor dimensionamento dos equipamentos térmicos envolvidos no processo de pultrusão de materiais compostos.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – processo nº 99/03471-5) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – processo nº 146405/1999-4) pelo apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Chachad, Y. R., Roux, J.A., Vaughan, J.G. e Arafat, E. S, 1996, "Thermal Model for Three Dimensional Irregular Shaped Pultruded Fiberglass Composities", Journal of Composities Materials, 30(6): 692-721.
- Dusi, M. R., Lee, W. I., Ciriscioli, P. R. e Springer, G. S., 1987, "Cure Kinetics and Viscosity of Fiberite 976 Resin", Journal of Composities Materials, 21: 243-261.
- Ferziger, J.H., 1981, "Numerical Methods for Engineering Application", John Wiley & Sons.
- Gorthala, R., Roux, J.A. e Vaughan, J.G., 1994, "Resin Flow, Cure and Heat Transfer Analysis for Pultrusion Process", Journal of Composities Materials, 28(6): 486-506.
- Kim, D. W., Han, P. G., Jin, G. H. e Lee, W. I., 1997, "A Model for Thermosetting Composite Pultrusion Process", Journal of Composities Materials, 31: 2105-2122.
- Suratno, R. B., Ye, L. e Mai, Y. W. 1998, "Simulation of Temperature and Curing *Profiles in Pultruded Composities Rods*", Composities Science and Technology, 58: 191-197.