

3

Comportamento dos materiais compósitos em exposição a altas temperaturas

3.1

Considerações Gerais

Uma das grandes desvantagens de muitos materiais compósitos é o baixo desempenho em condições de elevada temperatura e em exposição ao fogo. Matrizes poliméricas sujeitas à temperatura elevada se decompõem, podendo liberar calor, fumaça e gases tóxicos. Além disso, os materiais quando aquecidos a temperaturas moderadas (em torno de 100 a 200 °C) apresentam perda de propriedades mecânicas. Este comportamento tem sido estudado há anos de forma a reduzir os riscos relacionados à aplicação de compósitos em um cenário com presença de temperatura elevada e fogo, como em um incêndio. Além disso, grande parte dos fragmentos da decomposição térmica desses polímeros são hidrocarbonetos voláteis altamente inflamáveis que, em exposição ao fogo ou à elevada temperatura, podem atuar como fonte de combustível (hidrocarboneto), sustentando o fogo (MOURITZ e GIBSON, 2006).

A estabilidade térmica de um material compósito está relacionada à energia de ligação dos átomos que formam a cadeia polimérica. Ligações carbono-carbono em estruturas aromáticas exigem energia muito mais alta para rompimento do que a mesma ligação em uma estrutura alifática (MANO, 1991). Assim, materiais compósitos formados por polímeros com anéis aromáticos apresentam maior estabilidade térmica.

A resistência ao fogo de um material compósito é conceituada como a habilidade do material em impedir a propagação da chama e reter integridade estrutural e propriedades mecânicas quando exposto ao fogo e também após o fogo ter sido extinto (MOURITZ e GIBSON, 2006).

3.2

Decomposição térmica de polímeros e compósitos de matriz polimérica

Materiais poliméricos, ao serem expostos ao calor irradiado a partir de um incêndio, sofrem um processo de decomposição térmica gerando gases

voláteis, partículas sólidas carbonizadas (fuligem) e fumaça. A parcela volátil é formada por uma variedade de vapores e gases, combustíveis (monóxido de carbono, formaldeído e metano) e não-combustíveis (vapor d'água e dióxido de carbono). Estes materiais se difundem na chama e a parte combustível reage com o oxigênio, sustentando o fogo, liberando mais calor e levando à formação dos produtos finais da combustão, o que poderá desencadear em um aumento do incêndio, mesmo após a extinção da fonte original (MOURITZ e GIBSON, 2006). A Figura 12 mostra o ciclo de combustão de um material polimérico orgânico.

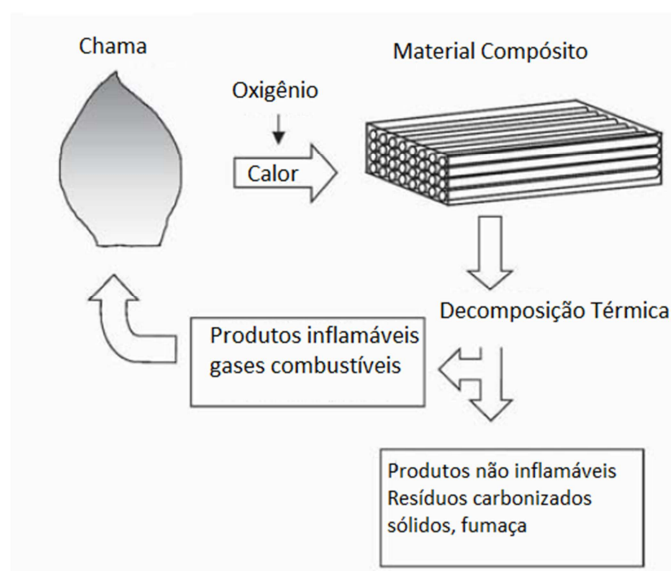


Figura 12 - Ciclo de combustão de materiais poliméricos (FONTE: adaptado de MOURITZ e GIBSON, 2006).

A elevação da temperatura desencadeará o início do processo de decomposição e poderá levar à ignição do material compósito. Este mecanismo de decomposição térmica irá depender da composição química e da estrutura molecular do polímero. São três os principais mecanismos de decomposição de materiais poliméricos: quebra aleatória da cadeia polimérica (*Random-Chain Scission*), extração de átomos (*Chain-Stripping*) e cisão de monômeros no final da cadeia ou despolimerização (*End-Chain Scission*). Todos estes processos têm como consequência a redução do peso molecular do material. Cabe destacar que a decomposição de um material polimérico frequentemente envolve mais de um dos mecanismos citados (MOURITZ e GIBSON, 2006).

Em adição aos processos de decomposição descritos acima, dois outros tipos podem estar associados à exposição do material polimérico à alta temperatura, mas que, ao invés de promoverem a redução do peso molecular levam a um aumento do peso molecular. O primeiro desses mecanismos engloba a formação de ligações cruzadas, conhecido como o processo de pós-cura que ocorre nos termorrígidos, e que precede o mecanismo de decomposição térmica, que ocorrerá a temperaturas mais elevadas. A cura completa do material raramente é atingida durante o processo de fabricação por pultrusão e esta pós-cura é normalmente desejável, pois aumenta a temperatura de transição vítrea e melhora as propriedades mecânicas e de resistência química.

O outro processo é a condensação, importante para a formação de resíduos carbonizados. Conforme indicado por MOURITZ e GIBSON (2006), resíduos carbonizados produzidos pela queima de material polimérico são materiais altamente porosos, compostos por elevados teores de carbono, em maior quantidade que no polímero original não degradado (85 a 98 %), com traços de compostos alifáticos, aromáticos e frequentemente com a presença de um heteroátomo (O, N, P, S).

A formação de subproduto carbonizado irá depender do processo químico que governará a decomposição térmica do polímero e estes materiais podem ser categorizados em três classes distintas em função deste processo principal. O processo de degradação da primeira classe de materiais poliméricos é caracterizado pela quebra aleatória da cadeia, já citada anteriormente, onde quase toda estrutura molecular se torna fragmentada, resultando em uma grande quantidade de gases voláteis e uma quantidade desprezível de material carbonizado. Esta categoria engloba, por exemplo, o polipropileno, polietileno, poliestireno e poli-metil-metacrilato.

O segundo grupo está sujeito aos três mecanismos de redução de peso molecular (quebra aleatória da cadeia, quebra de monômeros no final da cadeia e extração de átomos na cadeia), que leva à perda de átomos de hidrogênio e outros grupos orgânicos de baixo peso molecular da cadeia principal. Estes polímeros produzem uma pequena quantidade de produto carbonizado, tipicamente entre 5-20 % da massa original, e incluem as resinas poliéster, vinil-éster, epóxi e o PVC.

O outro grupo de polímeros é caracterizado pela presença de um alto teor de anéis aromáticos que, em exposição a temperaturas elevadas se decompõem em

fragmentos que queimam via reação de condensação, produzindo quantidades maiores de produto carbonizado. Os anéis aromáticos são os elementos básicos de formação de produto carbonizado, com isso, quanto maior o teor de aromáticos no material, maior será a produção de material carbonizado. Segundo MOURITZ e GIBSON (2006), o melhor material polimérico do ponto de vista de formação de produtos carbonizados é a resina fenólica, com 40 a 60 % da massa convertida em material carbonizado pela queima.

3.2.1

Decomposição térmica de resinas poliésteres

Resinas poliésteres insaturadas são largamente empregadas por conta de suas boas propriedades mecânicas e durabilidade aliadas a um custo moderado. Entretanto, esta matriz se degrada rapidamente a temperaturas acima de 300°C. Além disso, nestas condições pode gerar grande quantidade de fumaça. Por esta razão, resinas poliésteres são normalmente aditivadas com compostos para retardo de chama, como a alumina tri hidratada.

O comportamento das resinas poliéster insaturadas à elevação de temperatura é, em seu estágio inicial, governado pela cisão das ligações cruzadas de poliestireno, com a formação de radicais livres que, em seguida, promovem uma decomposição adicional, incluindo alguma cisão da cadeia principal do material polimérico, tendo como resultado uma série de materiais voláteis de baixo peso molecular. A Figura 13 ilustra curvas de análise termogravimétrica para diferentes tipos de resinas poliésteres. Para decomposição das resinas foi utilizada uma taxa de 25 graus Celsius por minuto, em uma atmosfera de nitrogênio. Pode-se observar que cerca de 90 a 95% da massa original é decomposta em materiais voláteis, com baixa produção de material carbonizado (MOURITZ e GIBSON, 2006).

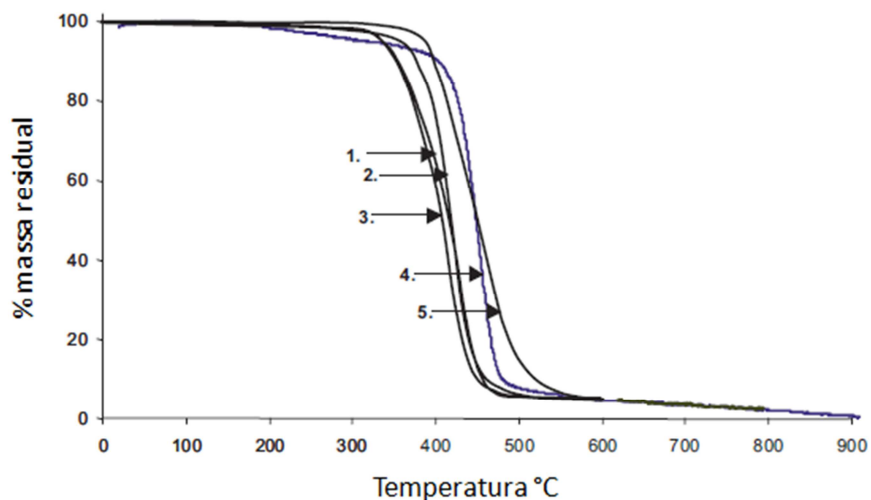


Figura 13 - Curvas da análise termogravimétrica para resina poliéster. 1. Ortoftálica; 2. Isoftálica; 3. Halogenada (ácido HET); 4. Estervinílica e 5. Bisfenol A (Fonte: adaptado de MOURITZ e GIBSON, 2006).

3.2.2

Decomposição térmica de resinas fenólicas

As resinas fenólicas são muito utilizadas como matriz em materiais compósitos quando existe requisito de alta temperatura. Essas resinas apresentam elevada resistência ao calor, não sofrem ignição espontânea, não propagam chamas e têm baixos índices de emissão de fumaça e gases tóxicos. Por esta razão, o comportamento deste material frente ao calor e seu mecanismo de decomposição térmica têm sido intensivamente estudados. Segundo descrito no trabalho de BORGES (2004), a grande maioria das propriedades mecânicas das resinas fenólicas se conserva sob ação de temperaturas até aproximadamente 250° C, o que não é esperado para outros materiais poliméricos. Neste mesmo estudo é apresentada a variação da resistência à tração, compressão e flexão de resinas fenólicas em função da temperatura, conforme o gráfico mostrado na Figura 14.

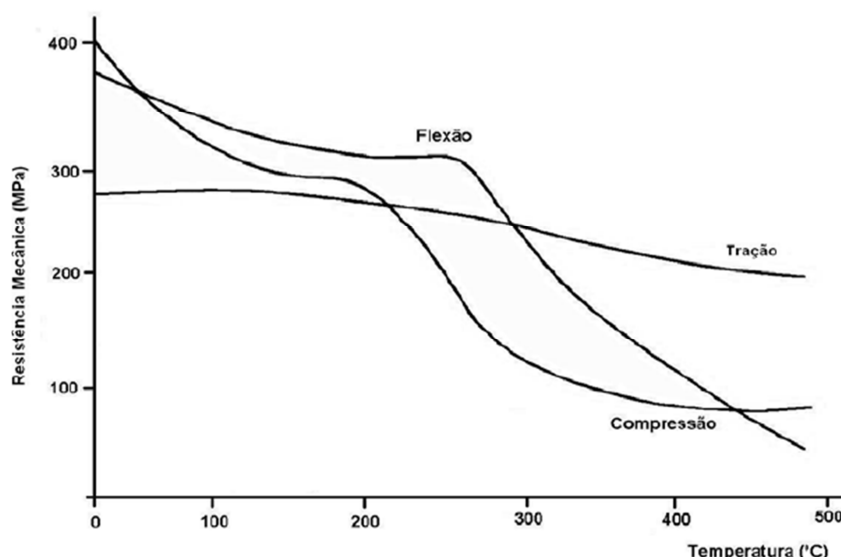


Figura 14 - Variação da resistência a tração, compressão e flexão da resina fenólica em função da temperatura (FONTE: BORGES, 2004).

Além da manutenção das propriedades mecânicas frente à exposição a altas temperaturas, outra característica fundamental das resinas fenólicas é a sua capacidade de não propagar a chama e emitir fumaça tóxica. Para estas resinas, a geração de fumaça é muito pequena, viabilizando a sua aplicação em locais onde existe a possibilidade de ocorrência de incêndios, como plataformas de exploração e produção de petróleo. A Figura 15, disponível em BORGES (2004), apresenta uma comparação, conforme a norma ASTM E662 (ASTM, 1995), entre a densidade óptica da fumaça, em função do tempo, para as resinas fenólicas, epóxi e poliéster.

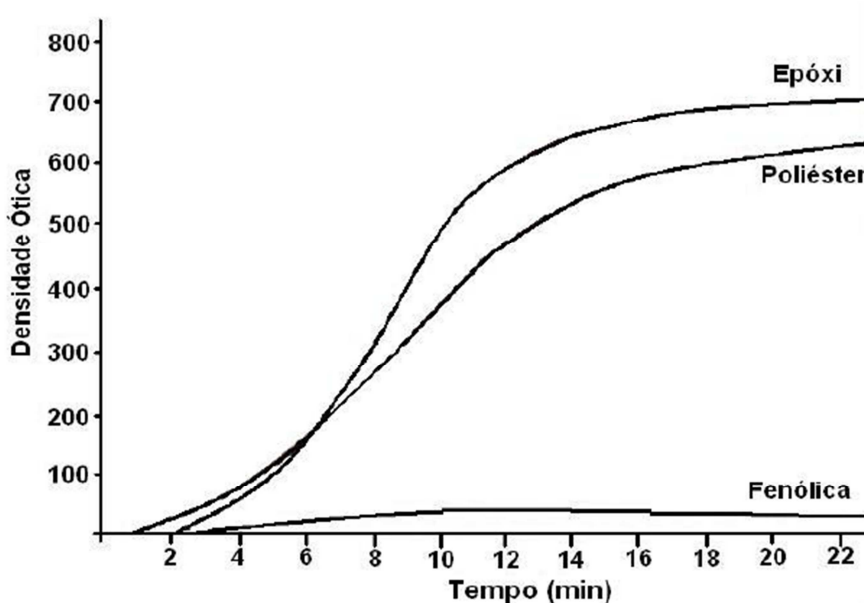


Figura 15 - Comparação entre a densidade óptica da fumaça para as resinas fenólica, epóxi e poliéster em função do tempo (FONTE: BORGES, 2004).

O mecanismo de decomposição térmica das resinas fenólicas ocorre em múltiplos estágios. Em um primeiro momento, numa faixa de temperatura entre 100 e 300 °C, apenas uma pequena perda de massa é observada e está relacionada à vaporização de água e volatilização de fenol, formaldeído e monômeros que não reagiram. Durante este primeiro estágio, a cadeia polimérica permanece praticamente intacta. O estágio seguinte de decomposição, em temperaturas acima de 300°C, é caracterizado principalmente por reações de cisão da cadeia com eliminação de produtos voláteis. Estas reações são de natureza parcialmente oxidativa, com a resina atuando como uma fonte de oxigênio. Neste estágio, a taxa de reação atinge seu máximo, com produção de uma variedade de gases voláteis, tais como CO, metano, fenol, cresóis e xilenóis.

A Figura 16 ilustra uma curva de análise termogravimétrica de um compósito de fibra de vidro com resina fenólica (resol), em atmosfera inerte de nitrogênio, com taxa de aquecimento igual a 25 graus Celsius por minuto. Diferente do esperado para outros sistemas termofixos, na decomposição térmica da resina fenólica, grande parte do material aromático de elevado peso molecular, que se conserva após as reações de cisão da cadeia está disponível para formação de material sólido carbonizado (MOURITZ e GIBSON, 2006).

O terceiro estágio de decomposição térmica das resinas fenólicas compreende a fusão dos anéis aromáticos em resíduo carbonizado, adicionada a alguma volatilização. Conforme descrito por MOURITZ e GIBSON (2006), como consequência do alto teor de aromáticos das resinas fenólicas, cerca de 40 a 60 % de massa residual carbonizada é esperada após a análise termogravimétrica.

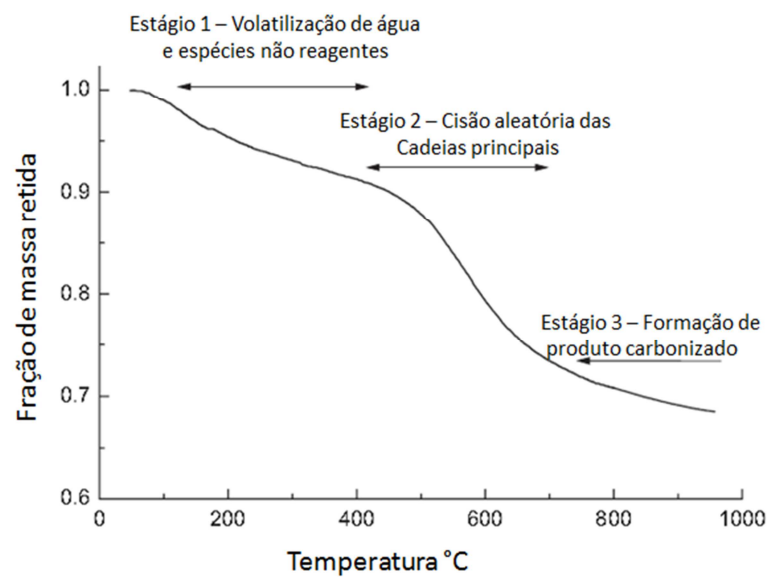


Figura 16 - Curva de análise termogravimétrica para um compósito de resina fenólica reforçado com fibra de vidro (FONTE: adaptado de MOURITZ e GIBSON, 2006).