

Novos Desenvolvimentos de Sistemas Epóxi para Pás Eólicas



**Cristina L.Alziati
FEIPLAR FEIPUR 2014**

Dow no mundo

- Presença em 160 países
- 52.000 funcionários
- Vendas anuais de US\$ 60 B



Advanced Materials Division

Electronic & Functional Materials

- **Dow Electronic Materials**

- Semiconductor Technologies
- Interconnect Technologies
- Display Technologies
- Growth Technologies

- **Functional Materials**

- Dow Home & Personal Care
- Dow Microbial Control
- Dow Wolff Cellulosics
- Performance Additives

- *JV: Dow CorningZ*

Coatings & Infrastructure Solutions

- **Dow Building & Construction**

- Dow Building Solutions
- Dow Construction Chemicals
- Dow Solar Solutions

- **Dow Coating Materials**

- Architectural Coatings
- Industrial Coatings

- **Dow Water & Process Solutions**

- **Performance Monomers**

- *JV: Dow Corning*

Agricultural Sciences Division

- **Dow AgroSciences**
 - Seeds, Traits & Oils
 - Ag Chemicals
- *Other: AgroFresh*

Performance Materials Division

- **Amines**
- **Chlorinated Organics**
- **Dow Automotive Systems**
- **Dow Formulated Systems**
- **Dow Plastic Additives**
- **Epoxy**
- **Oxygenated Solvents**
- **Polyglycols, Surfactants & Fluids**
- **Polyurethanes**
 - *Other: Dow Oil & Gas, SAFECHEM*
 - *JV: SCG-Dow*

Performance Plastics Division

- **Dow Elastomers**
- **Dow Electrical & Telecommunications**
- **Dow Packaging & Converting**
- **Polyethylene**
 - *Other: Polypropylene, Plastics Licensing & Catalyst*
 - *JVs: EQUATE, The Kuwait Olefins Company, MEGlobal, SCG-Dow, Univation Technologies*

Feedstocks & Energy Division

- **Chlor-Alkali / Chlor-Vinyl**
- **Energy**
- **Ethylene Oxide / Ethylene Glycol**
- **Hydrocarbons**
 - *JV: Compañía Mega, EQUATE, The Kuwait Olefins Company, MEGlobal, SCG-Dow*

Forte Presença na América Latina

Operamos e servimos clientes em todos os países

- +50 anos de presença
- 26 Sites
- 15 Escritórios
- 5000 Funcionários
- 14 Centros de Pesquisa (8 em sites)

Vendas 2011
US\$ 7.2 B



Brazil

- Aratu
- Capinópolis
- Castro
- Cravinhos
- Franco da Rocha
- Guaíra
- Guarujá
- Indianópolis
- Jacareí
- Janaúba
- Jardinópolis
- Jundiaí
- Luis Eduardo Magalhaes
- Mogi Mirim
- Morro Agudo
- Paracatu
- Pindamonhangaba
- Ribeirão Preto
- Rio de Janeiro
- Rio Verde
- São Paulo
- Sorriso

**Fabrica local de resinas epoxi :
Líquidas, soludas,
em solução**

- **2309 Funcionários**
- **15 Sites**
- **8 Centros de Pesquisa
(4 em sites)**
- **4 Escritórios**



Índice

1 – Introdução – Propriedades das resinas epóxi em materiais compostos

2 – Processo de cura de sistemas epóxi em materiais compostos

3 – Sistemas epóxi para pás eólicas

4 – Novos desenvolvimentos de sistemas epóxi para pás eólicas

Introdução - Propriedades das Resinas Epóxi em Materiais Compostos

Materiais Compostos

A maioria das propriedades de um material composto depende da combinação do reforço e da matriz polimérica.

Porém, para algumas propriedades, o reforço será o fator determinante e a matriz terá uma contribuição limitada, enquanto que para outras propriedades a matriz dominará.

Haverá também situações nas quais alguma propriedade será afetada por ambos os componentes ou quando a interação de ambos será crítica para o desempenho final do material composto.

Matiz (Resina) - Fase contínua



- Protege a fibra do meio ambiente.
 - Calor, solventes, gases, eletricidade, luz, etc
- Responsável pela forma final da estrutura
- Transfere para a fibra a carga imposta à estrutura

Fibra



- Responsável pelas propriedades mecânicas:
 - rigidez, resistências, etc



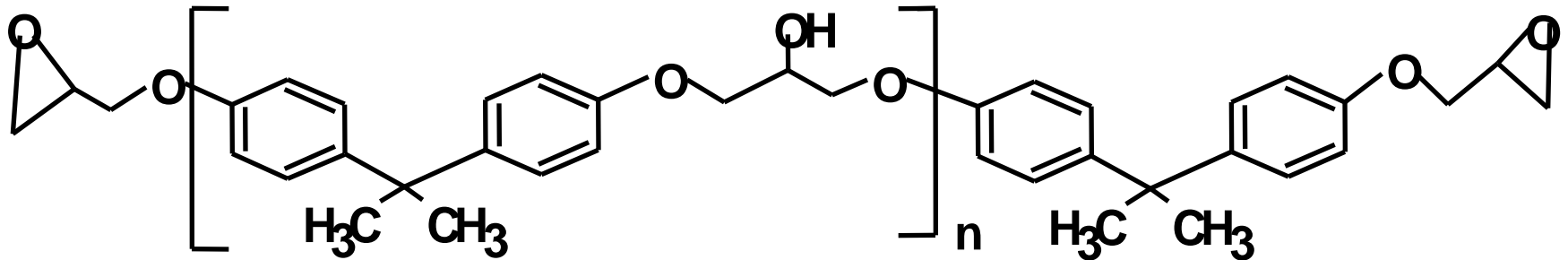
Fibra / resina

Uma forte ligação entre fibra e matriz é necessária para o bom desempenho do material composto

- Tenacidade
- Amortecimento
- etc

Propriedades dominadas pela matriz : Proteção da fibra do ambiente externo

RESINAS EPÓXI



Resistencia a SOLVENTES:

Depende da natureza química da matriz , principalmente de sua **POLARIDADE**

Epóxi :

- Resistente a solventes polares
- Resistente a solventes não polares e não aromáticos

Absorção de ÁGUA :

Epóxi:

- Alta resistência a absorção de água por seu alto teor de aromaticidade
- Presença de grupos OH os quais tem afinidade por água

O balanço destas duas tendências opostas leva a uma moderada absorção de água por parte de compostos epoxi

Propriedades dominadas pela matriz :

Proteção da fibra do ambiente externo

Permeabilidade e resistência a GASES

Interação que causa mudanças químicas

- Valem as mesmas regras de polaridade válidas para solventes
- A mais importante é a interação com o oxigênio – **OXIDAÇÃO**

Permeabilidade :

Definida como a habilidade das moléculas de gás de passarem através do material. Depende da natureza química do polímero e do gás e principalmente **da densidade de entrecruzamento** da matriz polimérica. Quanto maior tal densidade tanto menor a permeabilidade.

Propriedades elétricas

A maioria dos polímeros não conduzem eletricidade e tem alta resistência elétrica

Epóxi:

Excelentes propriedades elétricas devido ao fato que não são usados solventes ou monômeros na sua cura, os quais podem deixar resíduos voláteis que causam um declínio dramático das propriedades elétricas.

Propriedades dominadas pela matriz :

Proteção da fibra do ambiente externo

Resistência a fogo

Depende da natureza química do polímero:

- Polímeros predominantemente alifáticos queimam rapidamente
- Polímeros predominantemente aromáticos queimam com mais dificuldade e lentamente e formam carvão que resiste a uma queima ulterior

Epóxi:

- Tem uma baixa tendência à ignição e baixa taxa de queima
- Resistência ao fogo pode ser ulteriormente aumentada pela adição de átomos de halogênio durante a síntese do polímero (ex resinas epoxi bromadas)

Resistência a luz (UV)

A radiação UV tem a mesma frequência dos elétrons das ligações químicas. Portanto a interação entre UV e estes é muito forte e resulta na quebra da ligação química.

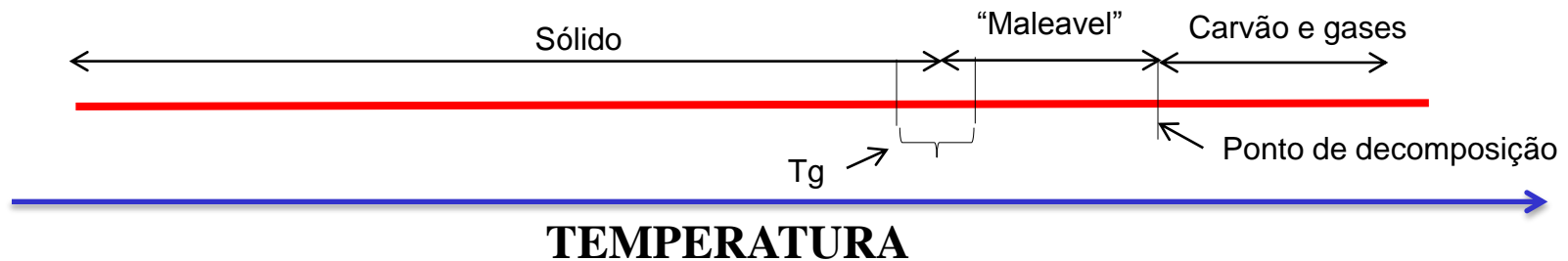
A resistência a UV depende da natureza química do polímero:

- Polímeros aromáticos são mais facilmente degradados do que os alifáticos

Epóxi:

- Pelo alto teor de aromaticidade tem baixa resistência a LUZ
 - Esta pode ser melhorada pela adição de aditivos absorvedores de UV
-

Propriedades dominadas pela matriz : Propriedades térmicas



Fatores que influenciam a estabilidade térmica:

- **Densidade de entrecruzamento:**

Quanto maior tanto mais alta a estabilidade térmica

- **Natureza da resina e endurecedor:**

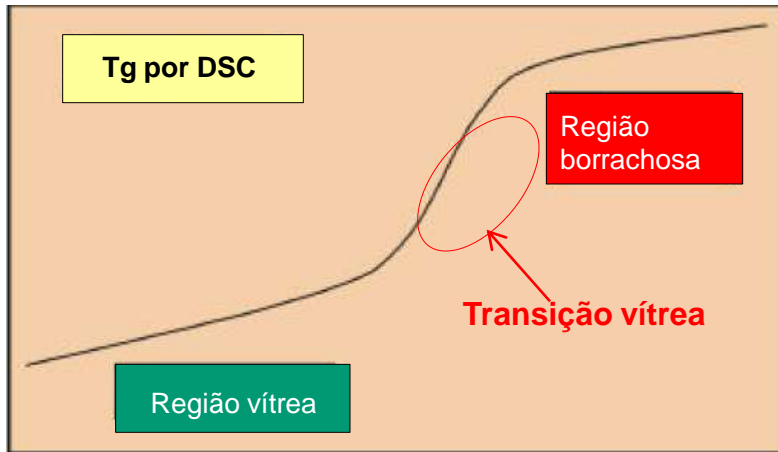
Aromáticos > cicloalifáticos > alifáticos

Cura ácida > cura por aminas

- **Temperatura de degradação:**

Importante nos casos em que ha uma excursão termica que incluye altas temperaturas

Propriedades dominadas pela matriz : Propriedades térmicas



Temperatura de transição vítrea (Tg): temperatura na qual um polímero termofixo passa de um estado vítreo para um estado mais flexível/maleável e amorfo. Esta transformação é reversível. Acima da Tg há uma diminuição das propriedades mecânicas do material.

Acima da Tg as propriedades mecânicas – rigidez, compressão, cisalhamento, etc – bem como resistência a água e estabilidade da cor sofrem um decréscimo significativo. Portanto, quando um material composto é “desenhado” para uma aplicação estrutural é importante assegurar-se que a Tg deste material seja superior à temperatura de trabalho da peça.

Resinas epóxi podem fornecer **Tg num vasto intervalo de valores** (tipicamente de 80°C até > 200°C para materiais compostos) dependendo do endurecedor usado.



Vantagens dos Sistemas Epóxi para Aplicações em Materiais Compostos

- 1 - **Grande amplitude e variedade de propriedades** que as resinas epóxi proporcionam pois reagem com um grande número de endurecedores e podem ser modificadas pela utilização de misturas de resinas e diluentes. Adaptam-se também a uma grande variedade de condições de processos pelo amplo espectro de viscosidade, reologia e velocidade de cura que podem apresentar.
 - 2 - **Contração muito baixa no processo de cura** o que traz uma boa precisão dimensional na fabricação de peças
 - 3 - Sua natureza polar confere **excelente adesão em uma grande variedade de fibras e substratos.**
 - 4 - **Não ha liberação de sub-produtos voláteis** durante a reação de cura que podem causar a formação indesejada de bolhas e vazios.
 - 5- Formam uma **estrutura reticular** que confere excelente resistência a ambientes agressivos tanto aquosos como não aquosos.
-

Resumo

PROPRIEDADE	EPOXI
ADESÃO	Excelente
FORÇA DE CISALHAMENTO	Excelente
RESISTÊNCIA A FADIGA	Excelente
RIGIDEZ	Excelente
TENACIDADE	Pobre a boa
ESTABILIDADE TÉRMICA	Boa
RESISTÊNCIA ELÉTRICA	Excelente
ABSORÇÃO DE ÁGUA	Moderada
RESISTÊNCIA A SOLVENTE	Boa
RESISTÊNCIA A UV	Pobre a moderada
INFALAMABILIDADE	Moderada



Processo de Cura de Sistemas Epóxi em Materiais Compostos

Propriedades Dominadas pela Matriz - Processo

Material Composto



Propriedades importantes para o desempenho final:

- resistência ao fogo
- resistência a luz
- resistência térmica
- resistência química
- etc

Processo

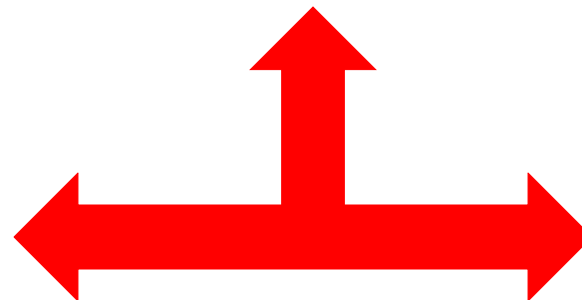


Resina e endurecedor



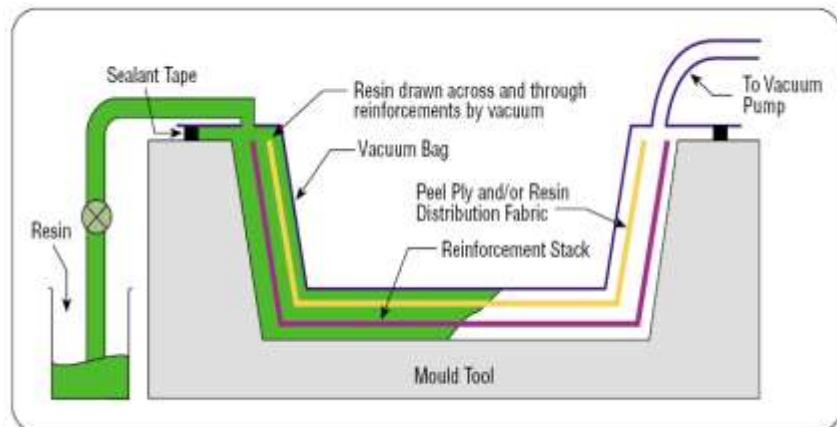
Propriedades importantes para o processo:

- viscosidade
- perfil de cura
- calor de reação
- etc



Processo de Infusão

Other Infusion Processes - SCRIMP, RIFT, VARTM etc.



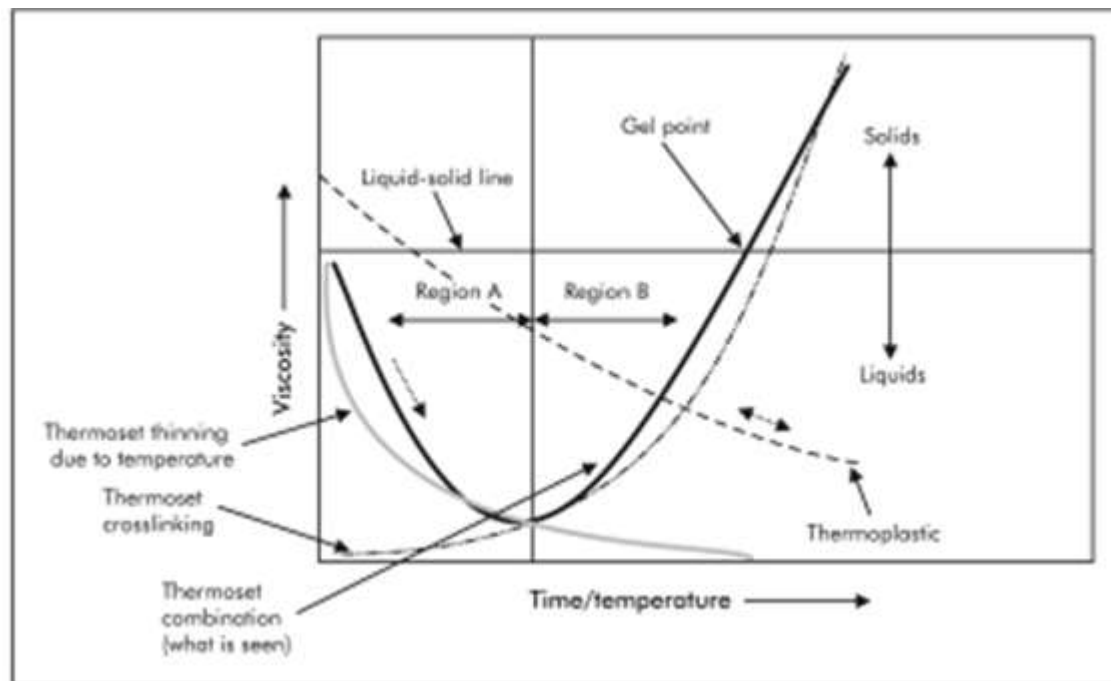
- ✓ O material de reforço é colocado seco no molde
- ✓ O vácuo é aplicado
- ✓ A resina é introduzida no molde pela sucção do vácuo
- ✓ Após preencher o molde o fluxo de resina é interrompido
- ✓ A etapa de cura é iniciada

Parametros da resina	Caracteristicas desejadas
Viscosidade	Viscosidade deve ser baixa o suficiente para molhar rapidamente as fibras. O intervalo de viscosidade desejado é de 50-1.000 cP
Pot life ou Gel time	Deve ser suficiente para permitir que todo o material de reforço seja molhado <ul style="list-style-type: none"> • Muito curto – a resina desacelera e deixa areas secas • Muito longo – o ciclo torna-se desnecessariamente longo
Controle de Temperatura	Temperaturas mais altas podem: <ul style="list-style-type: none"> • Diminuir a viscosidade inicial da resina • Diminuir muito o tempo de infusão • Acelerar a reação de cura Controles de temperatura devem ser colocados <ul style="list-style-type: none"> • na cavidade do molde • nos recipients de mistura da resina • nas linhas de entrada da resina • Eventualmente em todas as acima ou em algumas

Propriedades Dominadas pela Matriz

Uma função crítica da matriz é molhar e unir as fibras e formar uma fase contínua que interconecta todas as partes do material composto

A matriz não alcançará suas propriedades se as fibras não forem totalmente envolvidas pelo polímero. A transferência de carga entre fibras é interrompida se houver a presença de fibras secas.



A **viscosidade** da resina é o fator que mais influencia o processo de molhar as fibras

Viscosidade muito alta

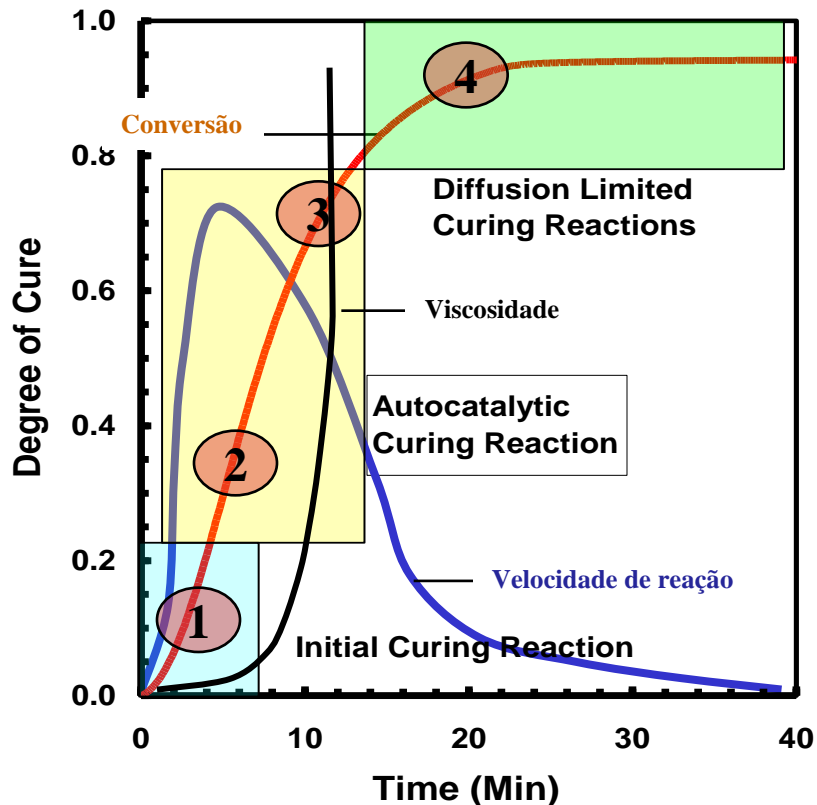


Baixa penetração nos feixes de fibras

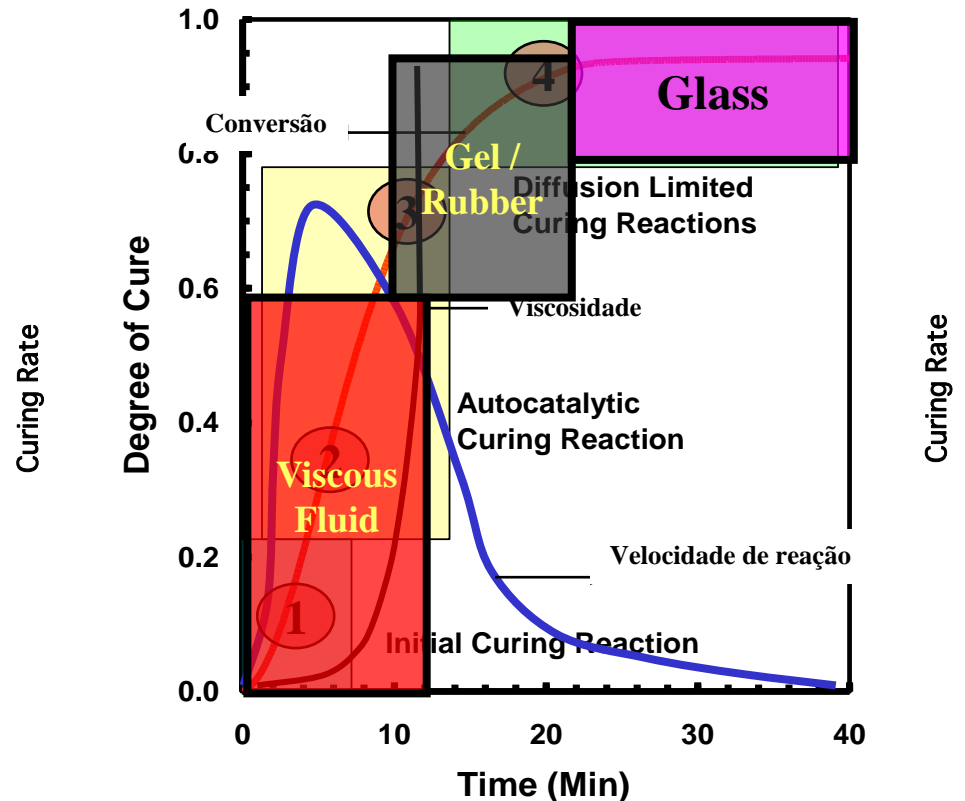
Propriedades Dominadas pela Matriz

Modelo Reo-Cinético

Um perfil típico de cura isotérmica



Um perfil típico das fases de uma cura isotérmica



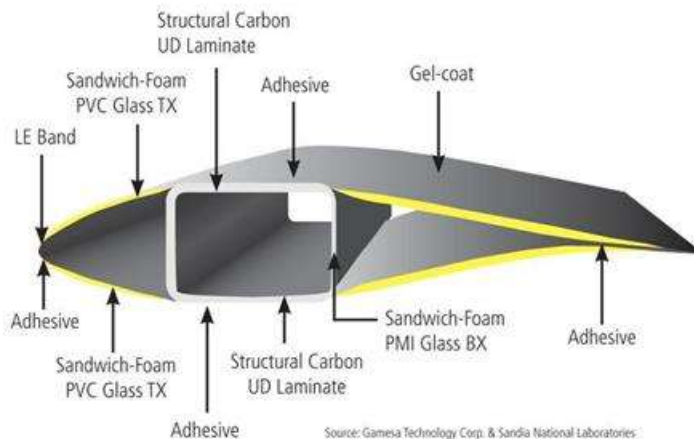
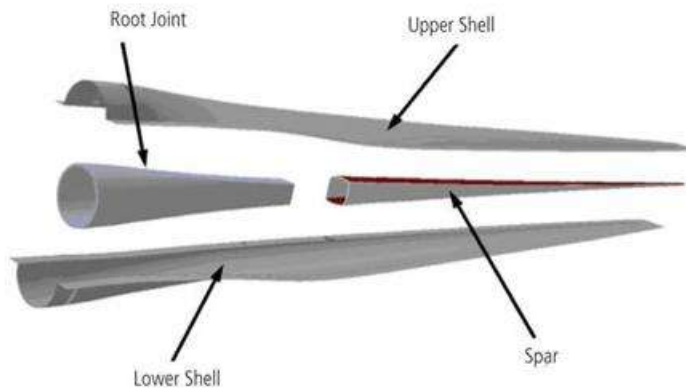
VAMOS INFUNDIR !!!!!



Pás de 80 metros sendo desenvolvidas pela Vestas .



Sistemas Epóxi para Pás Eólicas



Sistemas Epóxi Dow para Pás Eólicas

CASCAS : parte externa da pá

- Material composto epoxi / fibra de vidro
 - Linha Airstone 780
 - Linha Airstone 760

SPAR, ROOT JOINT: partes internas estruturais

- Material composto epoxi / fibra de vidro
 - Linha Airstone 780
 - Linha Airstone 730

ADESIVO : usado na casca e nas partes internas

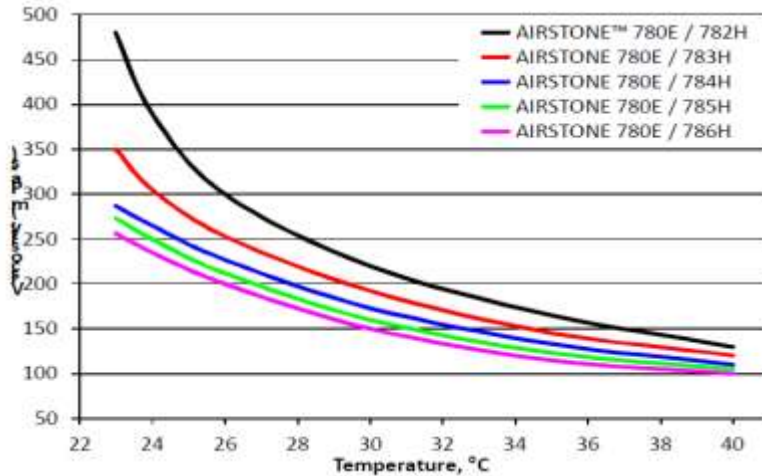
- Sistema epoxi
 - Linha Airstone 770
 - Linha Airstone 770 TE

SISTEMA DE PINTURA :

- Resinas epoxi : primer e gelcoat
- Sistema PU : acabamento

Sistema de Infusão Padrão – Linha *Airstone 780*

Propriedades

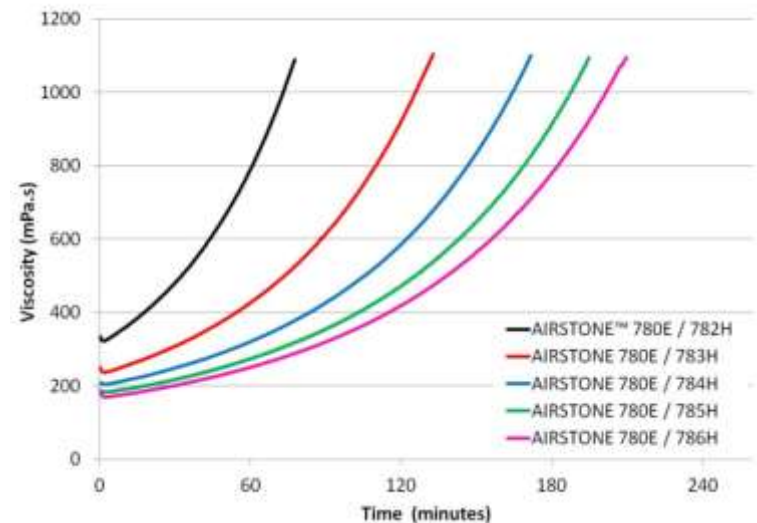


Aumento da viscosidade @ 30°C

**Reometro AR2000
TA Instruments
40mm 2° Cone,
Share Rate 10sec⁻¹**

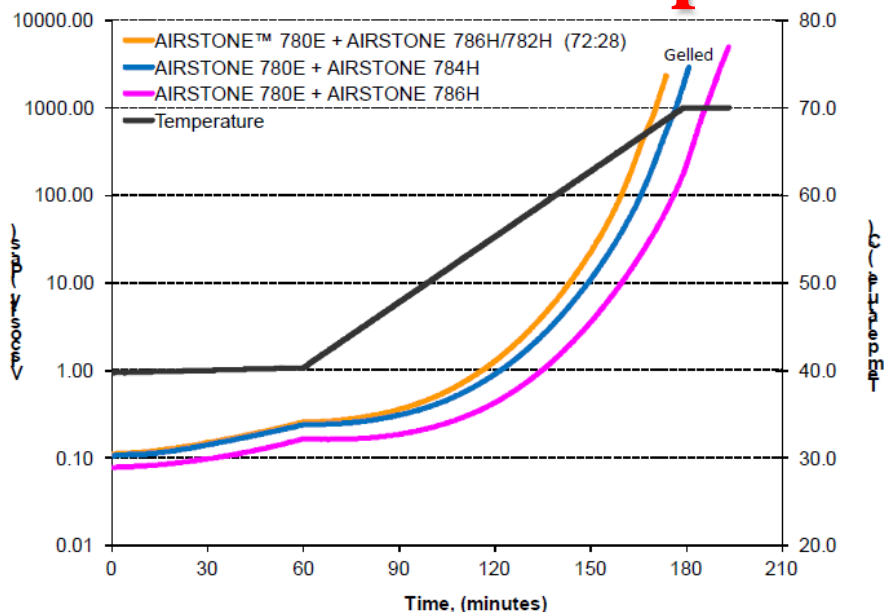
Viscosidade dos sistemas em função de Temperatura

**Viscosímetro Brookfield
LVT Spindle #2**



Sistema de Infusão Padrão – Linha *Airstone 780*

Propriedades



Incremento da Viscosidade em função de Tempo e Temperatura

**Reometro ARES
TA Instruments
Pratos Paralelos**

AIRSTONE 780 E

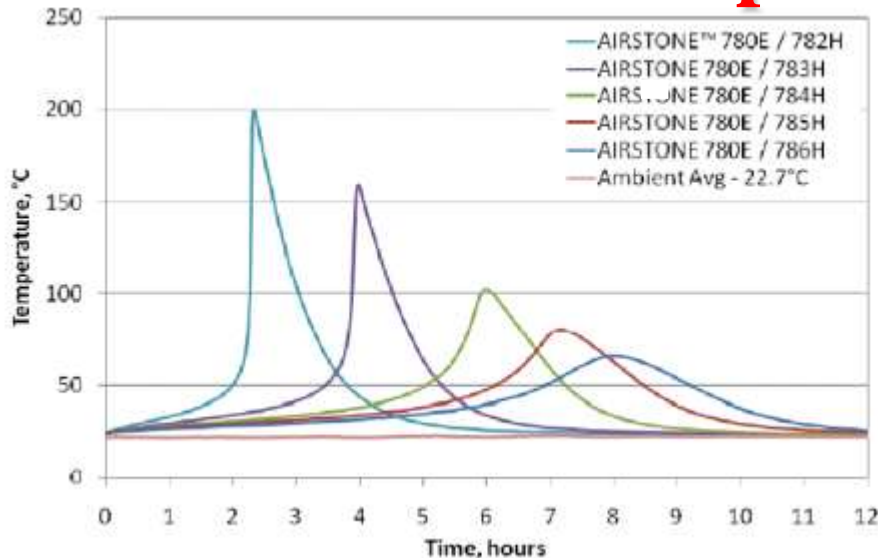
	Airstone 782	Airstone 784	Airstone 786
Pot Life @ 25°C⁽¹⁾ (min)	50	170	210
Pot Life @ 40°C⁽¹⁾ (min)	25	54	57
Gel time @ 23°C⁽²⁾ (min)	175	410	460

(1) tempo para dobrar a viscosidade inicial da mistura R+E

(2) Shyodu gel timer 133g/ copo 200ml

Sistema de Infusão Padrão – Linha *Airstone 780*

Propriedades

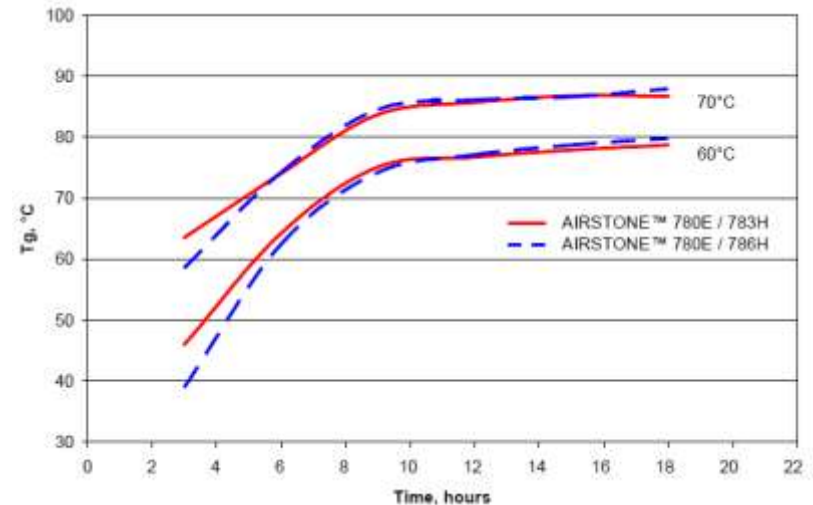


Perfil da exoterma de cura

Adiabatic @ 23°C,
100 g / copo 266 ml

Desenvolvimento de T_g
a 60°C & 70 °C

Q1000 DSC
TA Instruments
10°C / minute



Sistema de Infusão Padrão – Linha *Airstone 780*

Propriedades Mecanicas

Sistema curado 7 horas a 70°C

Resina Epoxi Airstone 780E curada com

PROPRIEDADES ⁽¹⁾	Airstone 782H	Airstone 783H	Airstone 784H	Airstone 785H	Airstone 786H
Tg (as cured) ⁽²⁾ (°C)	88	83	86	89	88
Tg (ultimate) ⁽³⁾ (°C)	90	92	91	99	93
HDT (°C) ISO 75-1-3, Method A	76	78	74	77	77
Mx. Tensile Strenght (MPa)	69	71	71	70	70
Strain at Break (%)	9.1	8.2	6.8	7.2	8.6
Tensile Modulus (GPa)	3.2	3.6	3.2	3.4	3.3
Max. Flexural Strenght (MPa)	117	122	113	132	127
Strain at Break (%)	8.9	8.4	9.5	8.6	10.3
Flexural Modulus (GPa)	3.1	3.2	2.9	3.9	3.4
Water Absorption (wt%) 1 week immersion	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

(1) Valores tipicos que não devem ser considerados como especificações

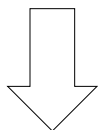
(2) Srain Rate 5mm/min

(3) Q1000 DSC TA Instruments – 10°C/min

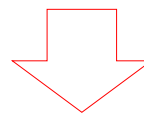
(4) Second Heating

***Novos
Desenvolvimentos de
Sistemas Epóxi para
Pás Eólica***

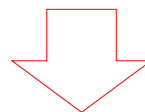
Tendências do Mercado de Energia Eólica



- Mercado em constante expansão – 250 GW devem vir deste tipo de energia até 2015
- Crescimento de geração de energia “offshore”



- Aumento de geração de energia por aerogerador (uso mais racional do solo)
- Economia de escala
- Redução dos custos de manutenção
- Redução dos custos de operação



- Pás eólicas cada vez mais longas – materias cada vez mais leves
- Diminuição do ciclo produtivo
- Diminuição dos “defeitos” de produção

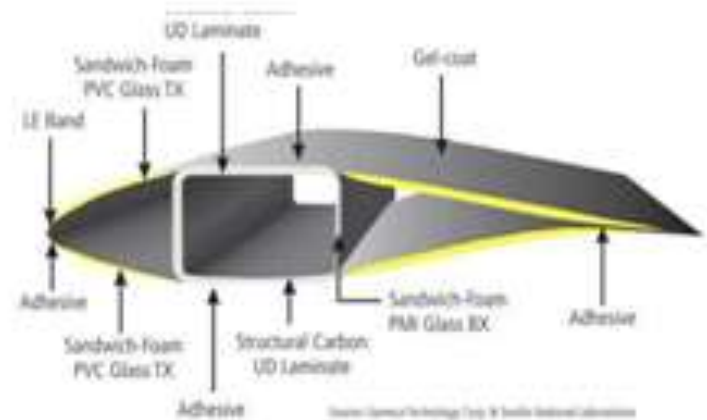
Novos Sistemas Epóxi Dow para Pás Eólicas

A Dow Química lançou no mercado dois sistemas epóxi que atendem as novas tendências principalmenta no que diz respeito ao aumento constante do comprimento das pás.

Estes sistemas oferecem um aumento da produtividade, aumento das propriedades mecânicas e aumento da resistência a fadiga

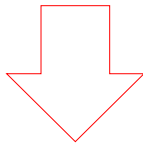
CASCAS : Infusão
Linha Airstone 88x

ADESIVO :
Linha Airstone 87x

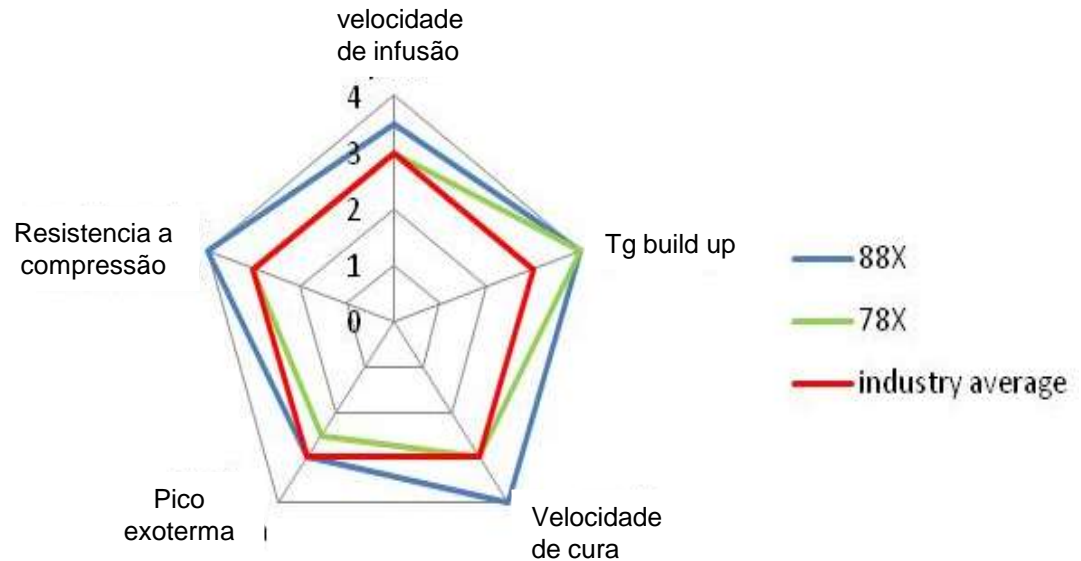


Novo Sistema Epóxi Dow para Infusão *Airstone 88x*

- **Desenhado para fornecer uma processabilidade mais fácil e uma melhora nas propriedades mecânicas**



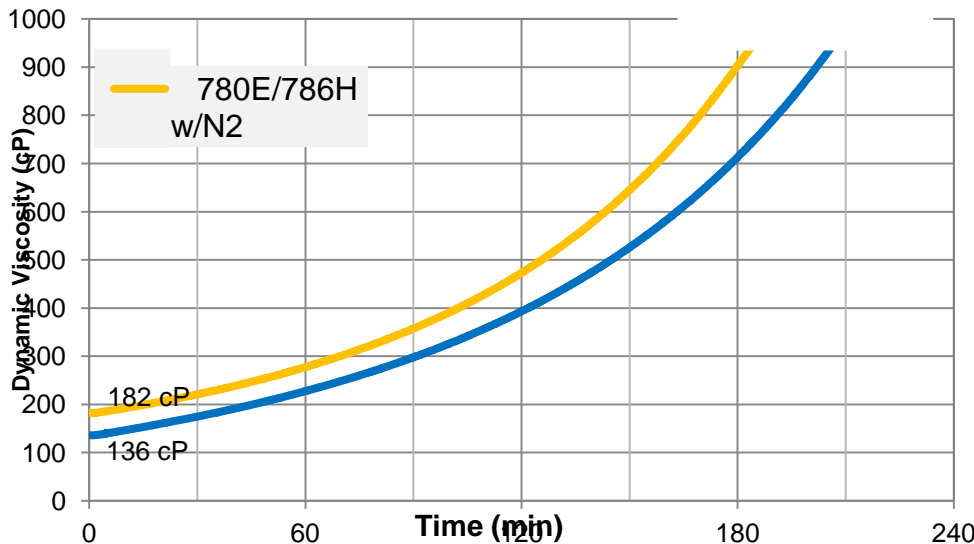
- **Particularmente adequado para a infusão de pás eólicas longas**



Novo Sistema Epóxi Dow para Infusão

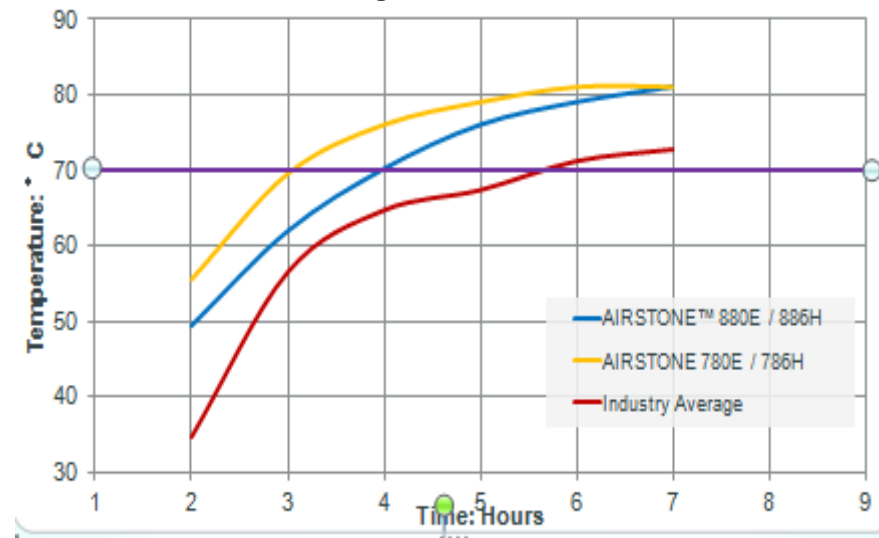
Airstone 88x

**Aumento da Viscosidade @ 30°C
Sistema 78 vs 88**



O sistema de infusão 88x permite aumentar a velocidade de infusão devido à sua viscosidade reduzida que é cerca de 25% menor que a do sistema padrão 78x e do que a média de mercado

Tg Build @ 70°C

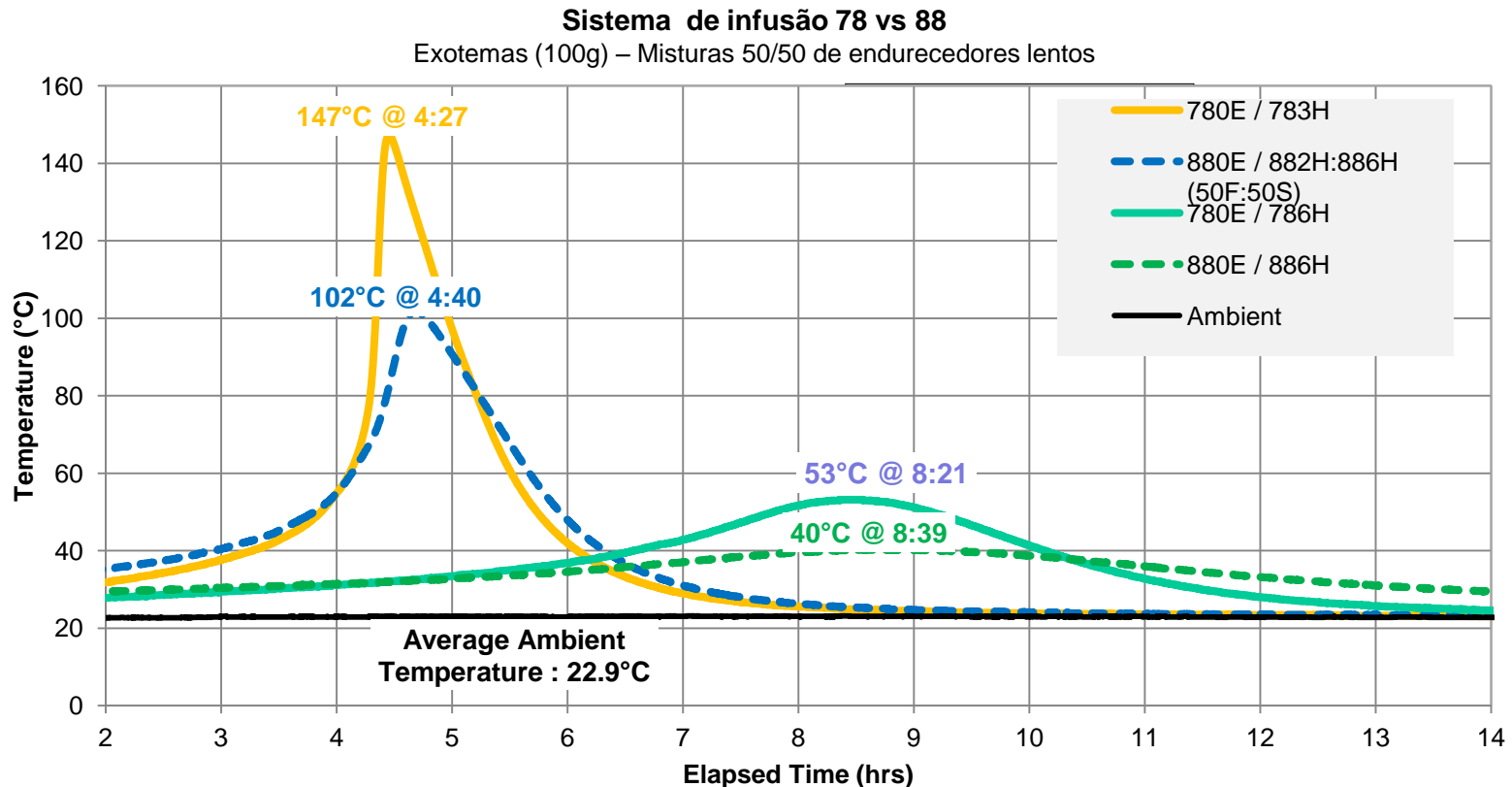


Apresentando **uma velocidade de desenvolvimento de Tg mais lenta** em relação ao sistema convencional, o sistema de infusão 88x permite controlar a exoterma de reação num amplo intervalo de reatividade, levando portanto a uma otimização do uso dos moldes

Novo Sistema Epóxi Dow para Infusão

Airstone 88x

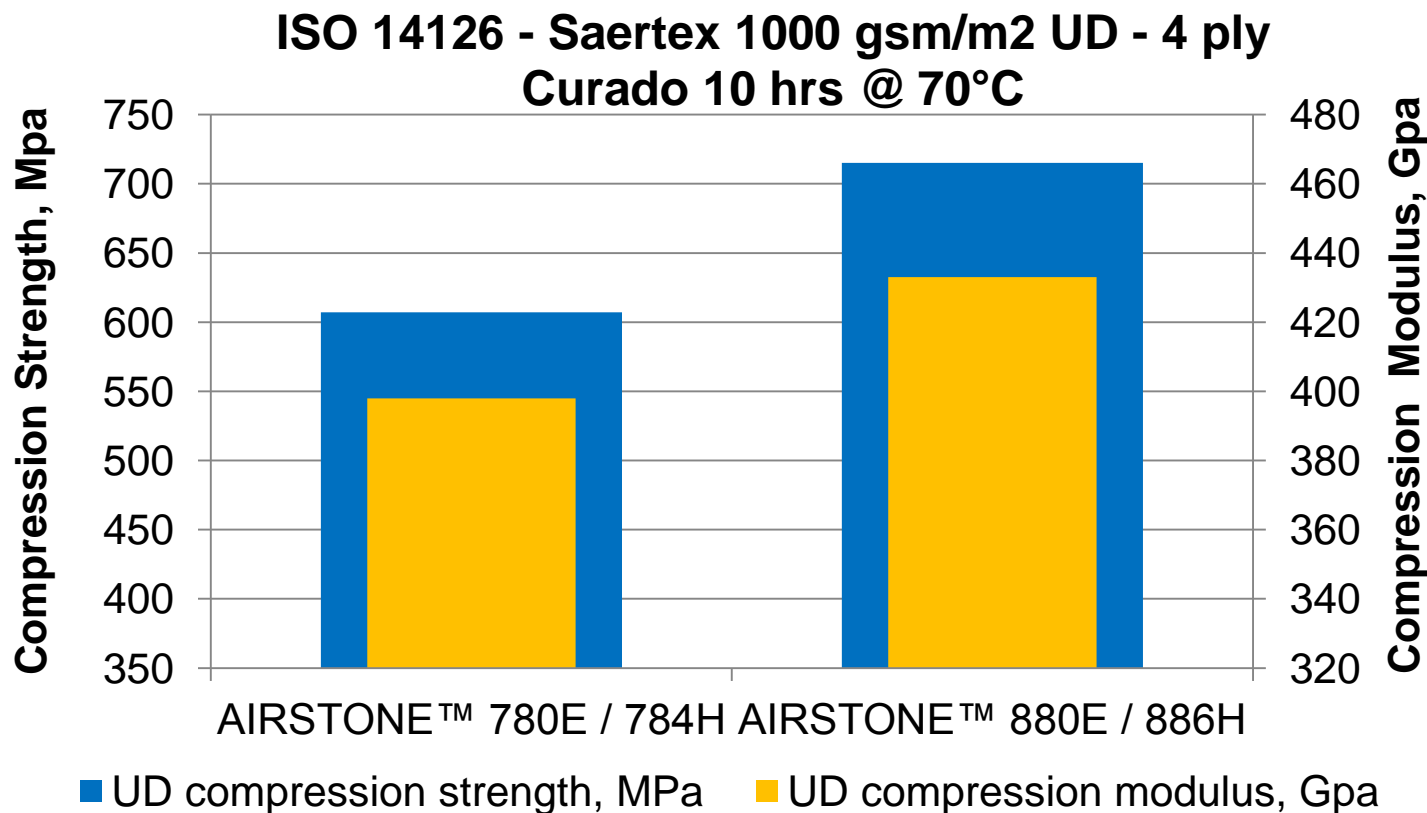
O sistema de infusão Airstone 88x permite **controlar a exoterma de reação** num amplo intervalo de reatividade, levando portanto a uma otimização do uso dos moldes



Novo Sistema Epóxi Dow para Infusão

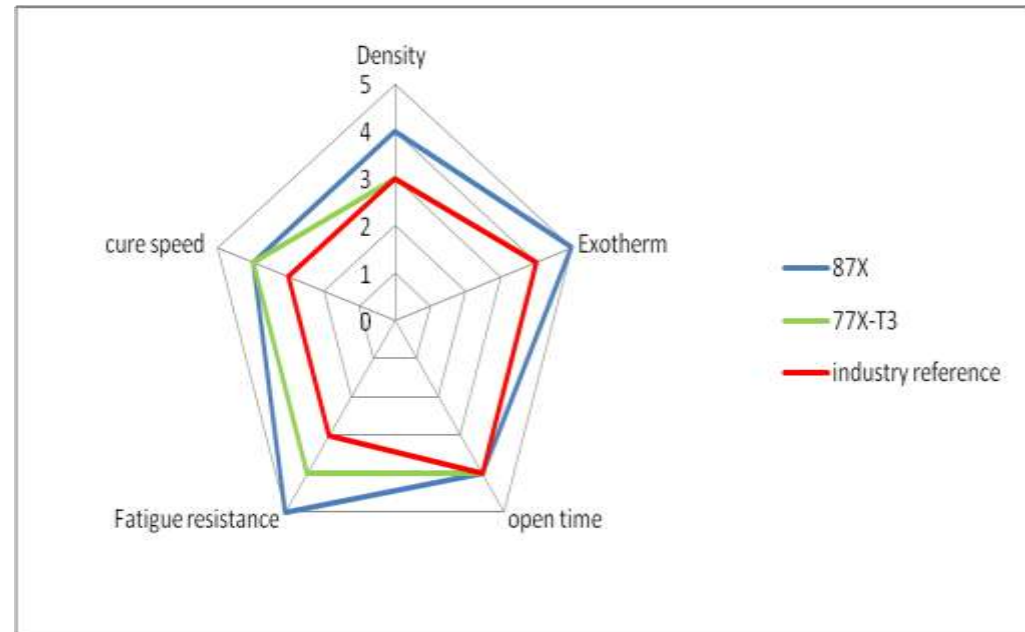
Airstone 88x

*O fato do sistema de infusão Airstone 88x possibilitar uma melhor molhabilidade das fibras se reflete num **incremento de 10% -15% na resistência à compressão***



Novo Sistema de Adesivo Epóxi Dow *Airstone 87x*

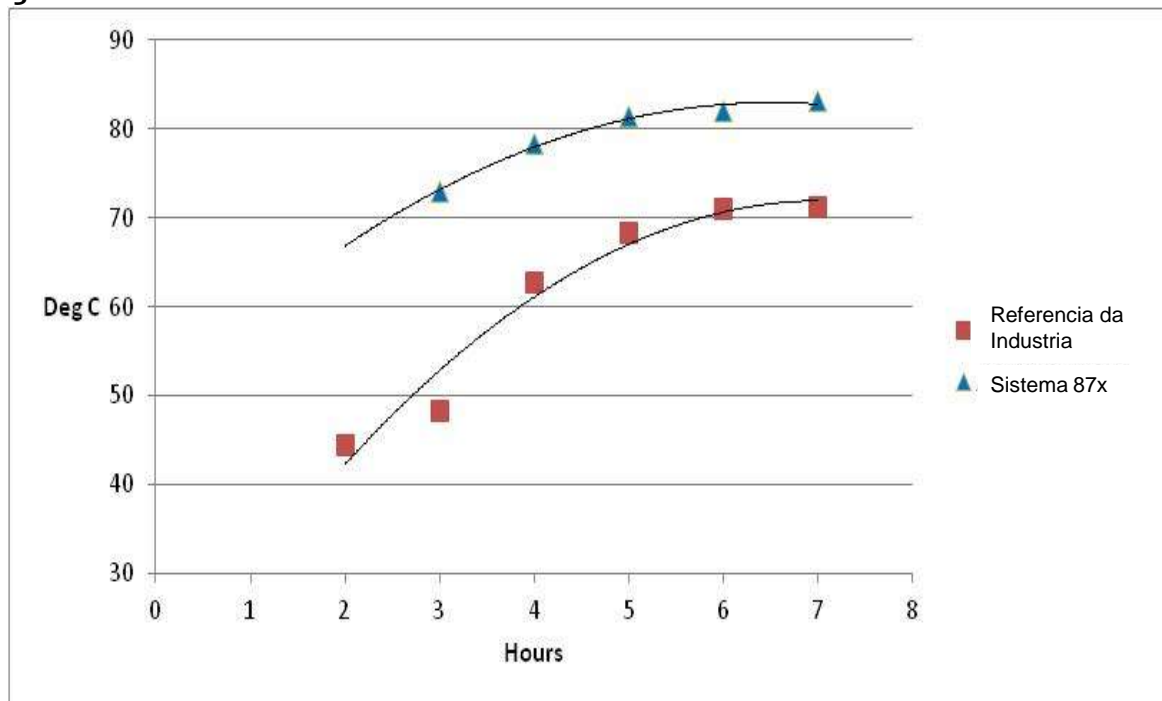
- É um sistema epoxi-amina, tenacificado e livre de vidro
- Foi desenhado para ter uma excelente processabilidade e para melhorar a resistência a fadiga
- Especialmente adequado para a produção de pás mais longas e leves



Novo Sistema de Adesivo Epóxi Dow

Airstone 87x

Apresentando **uma velocidade de desenvolvimento de Tg mais alta**, o sistema de adesivo Airstone 87x permite controlar da exoterma de reação num amplo intervalo de reatividade, levando portanto a uma otimização do uso dos moldes

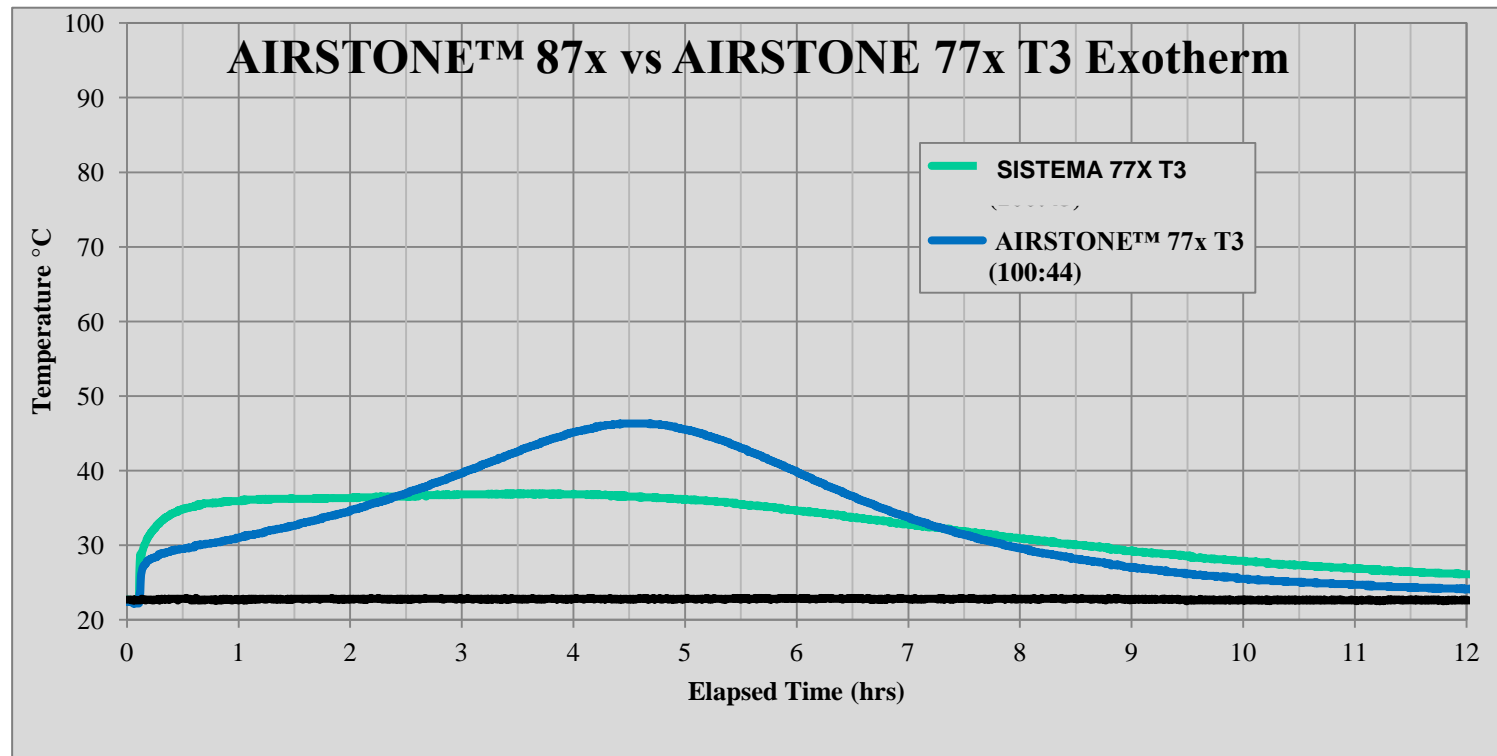


Tg Build up @ 70 °C de temperatura de cura

Novo Sistema de Adesivo Epóxi Dow

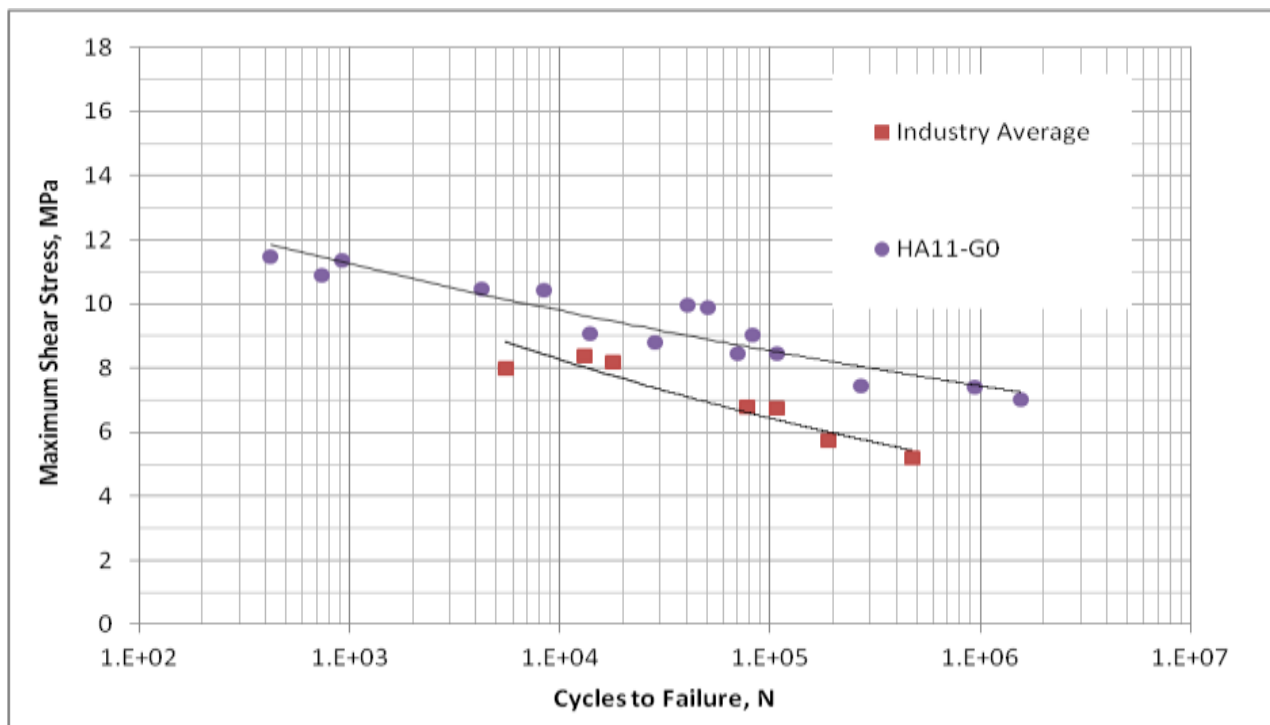
Airstone 87x

Apresentando uma velocidade de desenvolvimento de Tg mais alta, o sistema de adesivo 87x permite controlar **da exoterma de reação** num amplo intervalo de reatividade, levando portanto a uma otimização do uso dos moldes



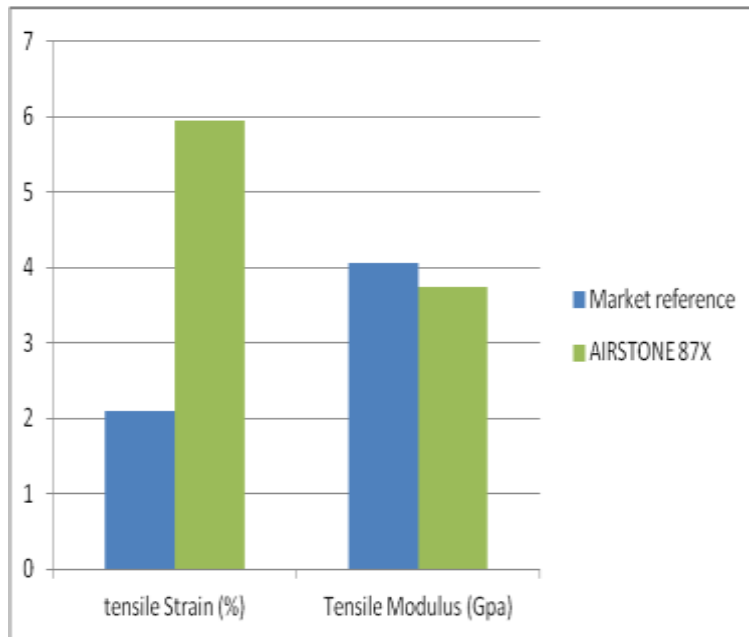
Novo Sistema de Adesivo Epóxi Dow *Airstone 87x*

O novo sistema de adesivo **Airstone 87x** proporciona um aumento de **50%** na resistência à fadiga versus a média da industria



Novo Sistema de Adesivo Epóxi Dow *Airstone 87x*

O sistema de adesivo Airstone 87x proporciona um aumento de 300% em alongação sem perda no modulo de alongação



SISTEMA 87x			
Modulus Mpa	3752	±	158
Tensile Strength at Yield/Peak Mpa	65.7	±	0.74
Ultimate Tensile Strength (Break) Mpa	65.12	±	1.37
Elongation at Peak %	4.58	±	0.18
Elongation at Break %	5.95	±	1.71



Innovative Solutions
for Advanced Composites



Obrigada

Cristina L.Alziati

clalziati@dow.com

Tel :55 11 51889198

Cel : 55 11 999860401
