

MANUFATURA ADITIVA DE COMPÓSITOS COM RESINA HÍBRIDA E FUNCIONALIZAÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO

João Fiore Parreira Lovo

Departamento de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trab. Saocarlene, 400, São Carlos, SP, Brasil, 13.565-090
joao.lovo@usp.br

Thiago Nunes Palhares

Departamento de Físico Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trab. Saocarlene, 400, São Carlos, SP, Brasil, 13.565-090
thiago.palhares@usp.br

Ítalo Leite de Camargo

Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP. Av. Primeiro de Maio, 500. Itaquaquecetuba, SP, Brasil, 08.571-850
italodecamargo@gmail.com

Alessandra Lima Poli

Departamento de Físico Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trab. Saocarlene, 400, São Carlos, SP, Brasil, 13.565-090
alp@iqsc.usp.br

Carla Cristina Schmitt

Departamento de Físico Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trab. Saocarlene, 400, São Carlos, SP, Brasil, 13.565-090
carla@iqsc.usp.br

Carlos Alberto Fortulan

Departamento de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trab. Saocarlene, 400, São Carlos, SP, Brasil, 13.565-090
fortulan@usp.br

Resumo: Os compósitos constituídos por matriz polimérica e reforço em fibras de carbono, conhecidos como CFRP (carbon-fiber reinforced polymers) vêm sendo desenvolvidos desde de meados do último século, e hoje são largamente utilizados na fabricação de estruturas que requerem leveza e resistência. As indústrias de produtos esportivos, automobilística e aeronáutica são exemplos de setores que vem ampliando o emprego de CFRP com foco em redução de massa e ganhos de propriedades mecânicas nos produtos. A manufatura aditiva (MA), um dos pilares da indústria 4.0, viabiliza atualmente a fabricação de geometrias complexas e personalizadas, com rapidez e alta qualidade, porém, soluções físicas e químicas ainda são necessárias para impressão 3D de compósitos de fibras de carbono, em especial nos processos de MA por fotopolimerização. O objetivo do presente artigo é investigar os efeitos da funcionalização das fibras de carbono e parâmetros de fabricação na resistência mecânica de compósitos fotopolimerizados. Fibras curtas de carbono, com comprimento médio de aproximadamente 300 μm , foram obtidas a partir de corte e moagem de fibras de carbono comercial. Foi realizada a funcionalização de fibras curtas de carbono com agente silano (3-Glicidiloxipropil-trimetoxissilano) e a verificação química de tal silanização. Foram preparadas resinas fotopolimérica constituídas por monômeros acrílicos e epoxídicos (resinas híbridas), reforçadas com fibras curtas de carbono (2,0 vol%), com e sem funcionalização. Ensaios mecânicos de flexão e desgaste foram realizados com corpos de prova confeccionados em molde e impressos por fotopolimerização em cuba. O processo de obtenção das fibras de carbono micrométricas, bem como a funcionalização das mesmas se mostrou efetivo. Dentre os CFRP impressos no presente trabalho, o de maior resistência atingiu cerca de 64 MPa em flexão, porém, os resultados desse ensaio mecânico sugerem que as fibras funcionam como obstáculo para penetração de luz no material, prejudicando a fotopolimerização. Nos ensaios de desgaste, a perda de massa do fotopolímero reforçado com fibras funcionalizadas foi cerca de 37% menor que da resina sem reforço. Os resultados e verificações obtidas com o presente trabalho evidenciam os benefícios da funcionalização dos reforços e inspiram o desenvolvimento de novas formulações de compósitos para MA por fotopolimerização.

Palavras-chave: Impressão 3D. Fibras Curtas. Silanização. Fotopolimerização em Cuba.

1. INTRODUÇÃO

Os compósitos constituídos por matriz polimérica e reforço em fibras de carbono, conhecidos como CFRP (carbon-fiber reinforced polymers), vêm sendo desenvolvidos desde meados do último século (Rajak *et al.*, 2021; Jiang *et al.*, 2022; Montagna *et al.*, 2022). Atualmente, os CFRP são amplamente empregados na fabricação de componentes estruturais que demandam leveza a resistência mecânica (Wang *et al.*, 2021; Shoukroun *et al.*, 2022). Devido à baixa massa específica, combinada com a alta resistência mecânica e rigidez específicas (Zheng *et al.*, 2022), em comparação com materiais tradicionais de engenharia (Alshammari *et al.*, 2021), diversos ramos industriais vêm ampliando o uso de compósitos de fibras de carbono (Alshammari *et al.*, 2021; Zheng *et al.*, 2022). Setores que se destacam na aplicação de CFRP, na confecção de produtos, são: equipamentos esportivos (Asmael *et al.*, 2021), manufatura aditiva (Sanei e Popescu, 2020), componentes para drones (Wu *et al.*, 2021), automotivo (Sarfraz, *et al.* 2021), componentes robóticos e aviação (Asmael *et al.*, 2021).

A manufatura aditiva (MA), também conhecida como impressão 3D, é destacada na literatura como uma das bases da indústria 4.0 (Butt, 2020; Prashar *et al.*, 2022), sendo a MA um pilar da fabricação moderna, no âmbito da quarta revolução industrial (Butt, 2020). Os processos de manufatura aditiva viabilizam a fabricação de geometrias complexas e personalizadas, com rapidez e alta qualidade (Gibson *et al.*, 2021; Prashar *et al.*, 2022), além disso, atualmente, é possível a impressão 3D empregando diferentes tipos de materiais, (poliméricos, metálicos, cerâmicos e compósitos), na produção de objetos diversos (Gibson *et al.*, 2021; Zerankeshi *et al.*, 2022). Porém, o a melhoria das propriedades mecânicas dos materiais impressos ainda é um desafio, que norteia diversas pesquisas (Sanei e Popescu, 2020; Chen *et al.*, 2022), e concorre para a expansão do uso da manufatura aditiva na fabricação de produtos, em diversos setores produtivos.

Diferentes técnicas de MA permitem a aplicação de CFRP como matérias-primas (Tamez e Taha, 2021). Gong, *et al.* (2021), utilizaram pó de nylon, reforçado com fibras de carbono micrométricas, para estudo com peças impressas por sinterização seletiva a laser. Abderrafai *et al.* (2022), demonstraram o ganho de resistência mecânica, pela adição de fibras curtas de carbono, na matéria prima polimérica usada para manufatura aditiva por extrusão de material fundido. Nos processos de MA por fotopolimerização em cuba, conhecidos como VP (*vat photopolymerization*), também é possível a utilização das fibras de carbono como aditivos de reforços nas resinas, porém, há algumas adversidades referentes ao bloqueio da luz pelas fibras. No trabalho de Lu *et al.* (2022), os autores estudaram a adição de fibras longas de carbono, nos materiais para AM por VP, (distribuídas de maneira não homogênea ao longo dos corpos de prova); em tal trabalho, os autores verificaram o ganho de resistência dos impressos, causado pelo reforço de fibras longas, e também, os efeitos da quantidade e angulação dos reforços contínuos, no processo de fotopolimerização da resina matriz.

Outro ponto importante, referente ao uso de compósitos na manufatura aditiva, é a ancoragem dos reforços na matriz polimérica (Bortoli *et al.*, 2022), e nesse sentido, a funcionalização é uma solução interessante para intensificar a adesão entre os materiais de reforço e a matriz (Nurazzi *et al.*, 2021). Nas fibras de carbono, a funcionalização superficial pode ser feita por diferentes métodos, como por oxidação e tratamento com plasma (Seo *et al.*, 2022). Outra opção para funcionalizar os reforços nos CFRP, é a silanização. Em tal processo é aplicado um reagente químico, (agente silano), de modo que são gerados grupos funcionais na superfície das fibras, os quais tem alta compatibilidade com a matriz, promovendo uma forte ancoragem química dos reforços nos CFRP (Zheng *et al.*, 2022; Seo *et al.*, 2022).

O objetivo do presente artigo é investigar os efeitos da funcionalização das fibras curtas de carbono, e parâmetros de fabricação, na resistência mecânica de compósitos fotopolimerizados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, foram confeccionadas fibras curtas, a serem utilizadas como material de reforço. Para tanto, filamentos de carbono comerciais Torayca (Toray®), de espessura de 8 µm e densidade de 1,7 g/cm³, foram cortados manualmente em feixes com aproximadamente 1 mm de comprimento. Tais feixes foram processados, em lotes de 1,0 g, em moinho de bolas por aproximadamente uma hora, de modo a se obter fibras de carbono com comprimento médio de aproximadamente 300 µm. Para a moagem (úmida), foram utilizados jarros de nylon, com volume útil total de 100 ml, esferas de alumina com 5 mm de diâmetro e água destilada. A verificação dos tamanhos médios de fibras, após a moagem de cada lote, foi feita com microscópio óptico e escala padrão.

Em seguida foi realizado o processo de funcionalização (silanização), das fibras micrométricas de carbono. Tal processo foi realizado em duas etapas, baseado no procedimento proposto por Hoepfner e Pezzin (2016), com adaptações para o tipo do material utilizado no presente trabalho. Na primeira etapa, 1,0 g de fibras micrométricas de carbono foi adicionado a 100 ml de uma solução ácida (70% v/v de H₂SO₄ e 30% v/v de HNO₃), e o sistema foi mantido sob agitação magnética, em temperatura ambiente, por 12 horas, e então, as fibras foram lavadas, repetidas vezes, com água destilada, (com filtragem a vácuo e filtro cerâmico), até se atingir um pH próximo de 7,0; na sequência, o material foi seco em estufa, a 80°C por 24 horas. Na segunda etapa da funcionalização, 1,0 g das fibras oxidadas foi adicionado a 100 ml de acetona, e a mistura mantida em banho ultrassônico, por 60 minutos, a 50°C. Foi adicionado 2,0 ml do agente silano, (3-Glicidiloxipropil-trimetoxissilano), à mistura, e o sistema foi mantido sob

agitação magnética, em temperatura ambiente, por 12 horas. Por fim, as fibras silanizadas foram lavadas com acetona para retirada do excesso de agente silano, (com filtragem a vácuo e filtro cerâmico), e seco em estufa a vácuo, a 70°C por 24 horas. A Figura 1 apresenta uma imagem do processo de lavagem das fibras.



Figura 1. Lavagem das fibras micrométricas de carbono

Para a verificação da efetividade da funcionalização, foi realizada espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), com um equipamento MB 102 (Bomem®), na região de 500 - 4000 cm^{-1} , e usando pastilhas de KBr. Foram analisadas fibras em três condições: sem modificações, oxidadas e silanizadas.

Uma resina fotopolimerizável híbrida, (com monômeros acrílicos e epoxídicos), foi preparada com uma mistura de 90,0% m/m de HEMA (2-hidroxietil metacrilato) e 10,0% m/m de ECC (3,4-Epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato). Foram utilizados 2,0% m/m dos fotoiniciadores BAPO (óxido de bifenil 2,4,6-trimetilbenzoi fosfina), e THS (sais de hexafluorofosfato de triarilsulfônio), respectivamente, para o HEMA e o ECC. Tal resina híbrida, também foi utilizada como matriz nas formulações compósitas, reforçadas com 2,0% v/v de fibras de carbono micrométricas, com e sem silanização.

Corpos de prova, e ensaios de flexão, foram feitos segundo a norma ASTM D790 (ensaios a 3 pontos, com 40 mm de *span*). Os testes de flexão combinam esforços de tração e compressão nos corpos de prova, verificando o comportamento mecânico e resistência do material, sob essa combinação interessante de sollicitações mecânicas. Para ensaios de desgaste, foram preparados corpos em formato de disco com diâmetro de 30,0 mm e altura de 4,0 mm. Foram impressos espécimens de flexão com a resina híbrida sem reforço e com reforço silanizado, utilizando uma impressora Photon Mono 2k (Anycubic®), com espessura de camada de 50 μm . Corpos para flexão com a resina híbrida pura, e reforçada com fibras silanizadas e não silanizadas, foram confeccionados em moldes de silicone, bem como os espécimens para os testes de desgaste, com resina sem reforço e com reforços funcionalizados. A adição de matérias-primas, nos moldes de silicone, foi feita em camadas de aproximadamente 0,1 mm, com auxílio de uma pipeta de Pasteur, e a fotopolimerização se deu em um banho UV modelo 520 (Exakt®).

Os testes de flexão foram realizados com uma máquina universal de ensaios, modelo Bionix (MTS®), com célula de carga de 15 kN e velocidade de ensaio de 1,0 mm/min. Para os ensaios de desgaste, foi empregado um dispositivo *pin on disc*, com esfera de aço de 6,0 mm, célula de carga de 50 newtons, velocidade tangencial de 6,0 m/min, e distância total percorrida de 100 m. As perdas de massa, por desgaste, foram aferidas com uma balança de precisão modelo AUW220D (Shimadzu®), com resolução de 0,01 mg. Os ensaio de flexão e desgaste foram realizados a temperatura ambiente de 25°C, e umidade relativa do ar em torno de 50%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de confecção das fibras micrométricas de carbono, a partir de filamentos comerciais, se mostrou satisfatório, apesar de certa variação nos comprimentos dos reforços obtidos. Os feixes foram cortados e processados por moagem, conforme as condições previamente especificadas, resultando em filamentos com comprimento médio de aproximadamente 300 micrometros, como é possível ser observado na imagem de microscopia da Fig. 2.

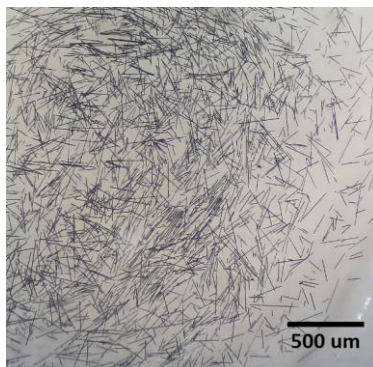


Figura 2. Fibras micrométricas de carbono

Para caracterizar as fibras micrométricas de carbono sem modificações, oxidadas e silanizadas, foram obtidos espectros no infravermelho por Transformada de Fourier. A Figura 3 apresenta os espectros de FTIR, os quais demonstram que o processo de silanização ocorreu. É possível comprovar a oxidação das fibras (primeira etapa), comparando-se os espectros da Fig. 3a e Fig. 3b. O espectro da Figura 3b mostra o aparecimento das novas bandas em 1759 e 1186 cm^{-1} , relativas aos estiramentos C=O e C-O de grupos carboxílicos, respectivamente. A modificação final das fibras, (silanização), é confirmada no espectro da Fig. 3c, com o aparecimento de bandas características em 934 , 1080 e 1121 cm^{-1} , referentes aos estiramentos Si-OH, Si-O-C e Si-O, respectivamente, assim como o desaparecimento das bandas C=O dos ácidos carboxílicos.

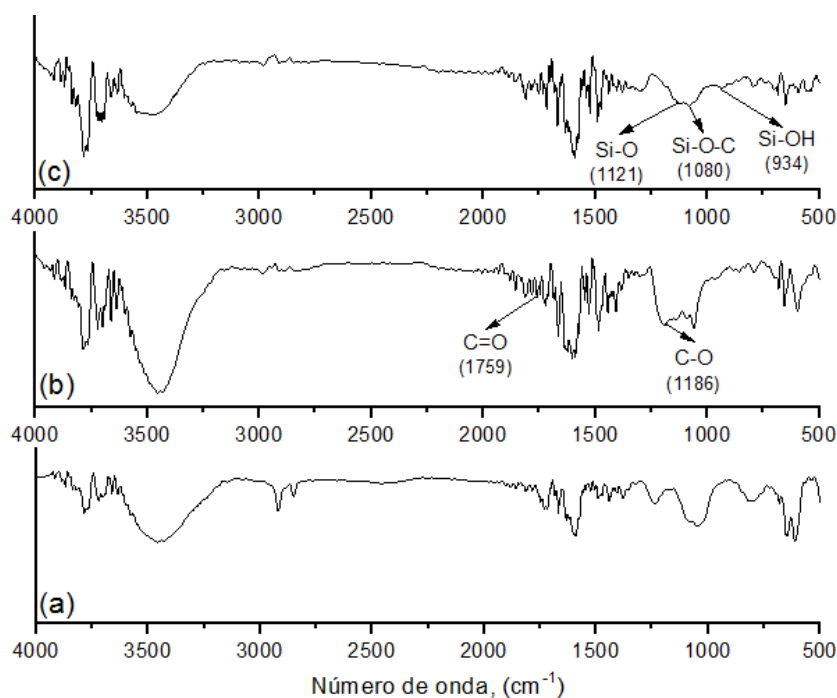


Figura 3. Espectros de FTIR das fibras. (a) Sem modificações. (b) Oxidadas. (c) Silanizadas

Os resultados dos ensaios de flexão (curvas médias), com os corpos de prova fotopolimerizados por camadas em moldes de silicone, e com os corpos de prova impressos por fotopolimerização, são apresentados na Fig. 4.

Nos testes com os materiais moldados, (Fig. 4a), foi observada a baixa resistência à flexão média, (48 MPa), do compósito com reforço sem silanização, em comparação com os outros dois materiais. Possivelmente, a ancoragem apenas mecânica das fibras à matriz, não foi suficiente para uma razoável distribuição de tensões ao longo do compósito, devido a uma adesão deficiente entre reforço e matriz. Em razão da baixa resistência mecânica do material com as fibras não funcionalizadas, e recursos disponíveis, tal formulação não foi testada nos ensaios subsequentes.

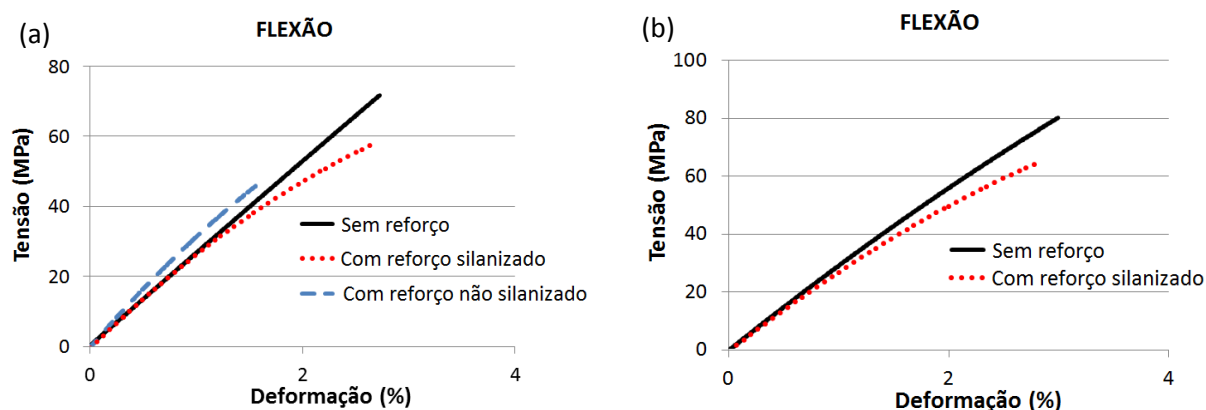


Figura 4. Curvas médias dos ensaios de flexão. (a) Corpos fotopolimerizados em moldes. (b) Corpos impressos por fotopolimerização

Os resultados obtidos com os materiais fotopolimerizados em moldes, (Fig. 4a), também mostram a maior resistência à flexão (cerca de 20%), e maior capacidade de deformação (cerca de 60%), dos compósitos com reforço funcionalizado, em comparação aos de reforço sem funcionalização. Tal resultado indica uma melhor ligação das fibras à matriz, (com a ancoragem química), de modo a promover uma distribuição mais homogênea de tensões ao longo do compósito, (menor concentração de tensões), e melhor aproveitamento da resistência mecânica das fibras de carbono. Porém, ainda no gráfico da Fig. 4a, se verifica que, a resina sem reforço atingiu uma resistência à flexão superior à resina reforçada com fibras micrométricas de carbono silanizadas. Uma possível razão para esse resultado, é que as fibras funcionam como um obstáculo à penetração de luz no material, prejudicando a fotopolimerização em regiões imediatamente atrás das fibras, e consequentemente, isso afeta a resistência mecânica do compósito fotopolimerizado.

Nos ensaios com os materiais impressos (Fig. 4b), a resina formulada sem reforço, obteve uma resistência à flexão média de 80 MPa, e a formulação com reforço funcionalizado, atingiu a média de 64 MPa. A menor resistência da resina reforçada, em relação à sem reforço, indica que, também no processo de impressão, as fibras podem ter prejudicado a penetração de luz, e a cura da matriz em certos pontos do compósito. Entretanto, os valores de resistência à flexão, obtidos com as duas formulações testadas, estão no mesmo patamar das resistências de materiais impressos com matérias-primas tradicionais do mercado (Lovo *et al.*, 2020).

Os resultados obtidos nos ensaios de desgaste, espécimens moldados com resina sem reforços e com reforços funcionalizados, são apresentados na Tab. 1.

Tabela 1. Resultado dos ensaios de desgaste

Material	Perda de massa média (%)
Sem reforço	0,738
Com reforço funcionalizado	0,461

O compósito com reforços funcionalizados, conforme apresentado na Tab. 1, obteve uma perda de massa percentual, em média, 37% menor que a resina sem reforço, demonstrando um ganho de resistência ao desgaste superficial, promovido pelas fibras funcionalizadas.

4. CONCLUSÕES

O procedimento de corte e moagem, utilizado para confecção das fibras de carbono micrométricas, a partir de uma matéria-prima comercial, se mostrou efetivo, apesar de certa variação dimensional nos filamentos gerados. O processo de silanização das fibras também foi bem-sucedido, como demonstrado pelos espectros de FTIR obtidos.

A funcionalização do material de reforço promoveu uma melhor adesão, entre as fibras de carbono e a matriz, com a ancoragem química promovida, o que acarretou em um ganho de resistência à flexão no compósito com reforço silanizado, em comparação ao de reforço não silanizado. Porém, a resina sem adição de fibras, foi a mais resistente nos testes de flexão realizados, possivelmente, por as fibras funcionarem como um obstáculo à penetração de luz no material, durante o processo de fotopolimerização, afetando a resistência mecânica do compósito impresso em 3D.

Já nos ensaios de desgaste, o compósito com fibras funcionalizadas teve uma perda de massa menor que a resina sem reforço, evidenciando uma maior resistência ao desgaste promovido pelas fibras silanizadas. Tal resultado indica que, na superfície dos corpos de prova, a fotopolimerização não foi significativamente prejudicada pelas fibras de carbono.

Os resultados e verificações obtidas com o presente trabalho evidenciam os benefícios da funcionalização dos reforços, e inspiram o desenvolvimento de novas formulações de compósitos para MA por fotopolimerização.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

6. REFERÊNCIAS

- Abderrafai, Y., Hadi Mahdavi, M., Sosa-Rey, F., Hérard, C., Otero Navas, I., Piccirelli, N., Lévesque M. e Therriault, D., 2022. Additive manufacturing of short carbon fiber-reinforced polyamide composites by fused filament fabrication: Formulation, manufacturing and characterization. *Materials and Design*, Vol. 214, p. 1-11.
- Alshammari, B.A., Alsuhybani, M.S., Almushaikeh, A.M., Alotaibi, B.M., Alenad, A.M., Alqahtani, N. B. e Alharbi, A.G., 2021. Comprehensive review of the properties and modifications of carbon fiber-reinforced thermoplastic composites. *Polymers*, Vol. 13, p. 1-32.
- Asmael, M., Safaei, B., Zeeshan, Q., Zargar, O. e Nuhu, A.A., 2021. Ultrasonic machining of carbon fiber-reinforced plastic composites: a review. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 113, p. 3079-3120.
- Butt, J., 2020. Exploring the interrelationship between additive manufacturing and industry 4.0. *Designs*, Vol. 4, p. 1–33.
- Chen, P., Wang, H., Su, J., Tian, Y., Wen, S., Su, B., Cao, Y., Chen, B., Zhou, K., Yan, C. e Shi, Y., 2022. Recent Advances on High-Performance Polyaryletherketone Materials for Additive Manufacturing. *Advanced Materials*. Vol. 2200750, p. 1–26.
- Bortoli, L.S., Farias, R., Mezalira, D.Z., Schabbach, L.M. e Fredel, M. C., 2022. Functionalized carbon nanotubes for 3D-printed PLA-nanocomposites: Effects on thermal and mechanical properties. *Materials Today Communications*. Vol. 31, p. 1-13.
- Gibson, I., Rosen, D., Strucker, B. e Khorasani., 2021. *Additive Manufacturing Technologies*. Springer, Cham, 2ª edição.
- Gong, P., Hao, L., Li, Y., Li, Z. e Xiong, W., 2021. 3D-printed carbon fiber/polyamide-based flexible honeycomb structural absorber for multifunctional broadband microwave absorption. *Carbon*. Vol. 185, p. 272–281.
- Hoepfner, J.C. e Pezzin, S.H., 2016. Functionalization of carbon nanotubes with (3-glycidyloxypropyl)-trimethoxysilane: Effect of wrapping on epoxy matrix nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 133, p. 1–10.
- Jiang, L., Xiao, S., Dong, D., Yang, B., Chen, D., Yang, G., Zhu, T. e Wang, M., 2022. Thin-Walled Structures Experimental study of bonded , bolted , and hybrid braided CFRP joints with different stacking sequences and lapping patterns. *Thin-Walled Structures*. Vol. 177, p. 1-14.
- Lovo, J.F.P., Camargo, I.L., Erbereli, R., Morais, M.M. e Fortulan, C.A., 2020. Vat photopolymerization additive manufacturing resins: Analysis and case study. *Materials Research*. Vol. 23, p. 1–10.
- Lu, Y., Han, X., Gleadall, A., Chen, F., Zhu, W. e Zhao, L., 2022. Continuous fibre reinforced Vat photopolymerisation (CONFIB-VAT). *Additive Manufacturing*. Vol. 60, p. 1–10.
- Zerankeshi, M.M., Bakhshi, R. e Alizadeh, R., 2022. Polymer/metal composite 3D porous bone tissue engineering scaffolds fabricated by additive manufacturing techniques: A review. *Bioprinting*. Vol. 25, p. 1–12.
- Montagna, L.S., Ferreira, G., Morgado, D.M., Lemes, A.P., Passador, F.R. e Rezende, M.C., 2022. Recycling of carbon fiber-reinforced thermoplastic and thermoset composites: A review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* Vol. 36, p. 1–26.
- Nurazzi, N.M., Asyraf, M.R.M., Khalina, A., Abdullah, N., Lee, C.L., Aisyah, H.A., Ishak, M. R., 2021. Nanotube-Reinforced Polymer Composite: An Overview. *Polymers*. Vol. 13, p. 1-44.
- Prashar, G., Vasudev, H. e Bhuddhi, D., 2022. Additive manufacturing: expanding 3D printing horizon in industry 4.0. *International Journal on Interactive Design and Manufacturing*. Vol. 17, p. 1-15.
- Rajak, D.K., Wagh, P.H. e Linul, E., 2021. Manufacturing Technologies of Carbon/Glass Fiber-Reinforced Polymer Composites and Their Properties: A Review. *Polymers*. Vol. 13, p. 1-42.
- Sanei, S.H.R. e Popescu, D., 2020. 3D-printed carbon fiber reinforced polymer composites: A systematic review. *Journal of Composites Science*. Vol. 4, p. 1-23.
- Sarfraz, M.S., Hong, H. e Kim, S.S., 2021. Recent developments in the manufacturing technologies of composite components and their cost-effectiveness in the automotive industry: A review study. *Composite Structures*. Vol. 266, p. 1-16.
- Seo, H.Y., Cho, K.Y., Im, D., Kwon, Y.J., Shon, M., Baek, K.Y. e Yoon, H.G., 2022. High mechanical properties of covalently functionalized carbon fiber and polypropylene composites by enhanced interfacial adhesion derived from rationally designed polymer compatibilizers. *Composites Part B: Engineering*. Vol. 266, p. 1-18.
- Shoukroun, D., Massimi, L., Endrizzi, M., Bate, D., Fromme, P. e Olivo, A., 2022. Edge illumination X-ray phase contrast imaging for impact damage detection in CFRP. *Materials Today Communications*. Vol. 31, p. 1-9.

- Tamez, M.B.A. e Taha, I., 2021. A review of additive manufacturing technologies and markets for thermosetting resins and their potential for carbon fiber integration. *Additive Manufacturing*. Vol. 37, p. 1-22.
- Wang, H., Chen, H., Chen, C., Zhang, H., Jiang, H., Song, T. e Feng, S., 2021. SS symmetry The Structural Performance of CFRP Composite Plates Assembled with Fiber Bragg Grating Sensors. *Symmetry*. Vol. 37, p. 1-22.
- Wu, Y.T., Qin, Z., Eizad, A. e Lyu, S.K., 2021. Numerical investigation of the mechanical component design of a hexacopter drone for real-time fine dust monitoring. *Journal of Mechanical Science and Technology*. Vol. 35, p. 3101–3111.
- Zheng, H., Zhang, W., Li, B., Zhu, J., Wang, C., Song, G., Wu, G., Yang, X., Huang, Y. e Ma, L., 2022. Recent advances of interphases in carbon fiber-reinforced polymer composites: A review. *Composites Part B: Engineering*. Vol. 233, p. 1-19.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

ADDITIVE MANUFACTURING OF COMPOSITES WITH HYBRID RESIN AND CARBON FIBERS FUNCTIONALIZATION

João Fiore Parreira Lovo

Department of Mechanical Engineering, Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, Av. Trab. Saocarlense, 400, São Carlos, SP, Brazil, 13.565-090
joao.lovo@usp.br

Thiago Nunes Palhares

Department of Physical Chemistry, São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, Av. Trab. Saocarlense, 400, São Carlos, SP, Brazil, 13.565-090
thiago.palhares@usp.br

Ítalo Leite de Camargo

Institute of Education, Science and Technology of São Paulo - IFSP. Av. Primeiro de Maio, 500. Itaquaquecetuba, SP, Brazil, 08.571-850
italodecamargo@gmail.com

Alessandra Lima Poli

Department of Physical Chemistry, São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, Av. Trab. Saocarlense, 400, São Carlos, SP, Brazil, 13.565-090
alp@iqsc.usp.br

Carla Cristina Schmitt

Department of Physical Chemistry, São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, Av. Trab. Saocarlense, 400, São Carlos, SP, Brazil, 13.565-090
carla@iqsc.usp.br

Carlos Alberto Fortulan

Department of Mechanical Engineering, Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, Av. Trab. Saocarlense, 400, São Carlos, SP, Brazil, 13.565-090
fortulan@usp.br

Abstract. Composites constituted by polymeric matrix and carbon fiber reinforcement, known as CFRP (carbon-fiber reinforced polymers), have been developed since the middle of the last century, and they are now widely used in the manufacture of structures that require lightness and strength. The sports, automobile and aeronautics industries are examples of sectors that have been expanding the CFRP use with a focus on mass reduction and mechanical properties gain in products. Additive manufacturing (AM), one of the industry 4.0 pillars, currently enables the manufacture of complex and customized geometries, quickly and with high quality, however, physical and chemical solutions are still necessary for carbon fiber composites 3D printing, especially in AM processes by photopolymerization. The objective of this article is to investigate the effects of carbon fiber functionalization and manufacturing parameters on the light-cured composites mechanical strength. Short carbon fibers, with an average length about 300 μm , were obtained from commercial carbon fibers cutting and grinding. The short carbon fibers functionalization with silane agent (3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilane) and the chemical verification of such silanization were carried out. Photopolymeric resins consisting of acrylic and epoxy monomers (hybrid resins) were prepared, and reinforced with short carbon fibers (2.0 vol%), with and without functionalization. Mechanical flexural tests and wear tests were carried out with molded specimens and with specimens printed by vat photopolymerization. The process of obtaining micrometric carbon fibers, as well as their functionalization, it proved to be effective. Among the CFRP printed in the present work, the one with the highest resistance reached about 64 MPa in flexural, however, this mechanical test results suggest that the fibers act as an obstacle to the light penetration into the material, impairing photopolymerization. In the wear tests, the mass loss of the photopolymer reinforced with functionalized fibers was about 37% lower than that of the resin without reinforcement. The results and verifications obtained with the present work show the reinforcement functionalization benefits and it inspires the new composite formulations development for AM by light curing.

Keywords: 3D printing; Short Fibers; Silanization; Vat Photopolymerization.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.