

UNESP 

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
JULIO DE MESQUITA FILHO
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

CIRLENE FOURQUET BANDEIRA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
BENZOXAZINA/FIBRA DE CARBONO**

Guaratinguetá
2015

UNESP
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2015

CIRLENE FOURQUET BANDEIRA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
BENZOXAZINA/FIBRA DE CARBONO.

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia Mecânica na área de
Projetos e Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dra. Michelle Leali Costa
Co-orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá
2015

B214o	<p>Bandeira, Cirlene Fourquet Obtenção e caracterização de compósitos de benzoxazina/fibra de carbono / Cirlene Fourquet Bandeira ó Guaratinguetá, 2015 206 f : il. Bibliografia: f. 189-206</p>
	<p>Tese (doutorado) ó Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015. Orientadora: Profª Drª. Michelle Leali Costa Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho</p>
	<p>1. Materiais compostos 2. Compósitos poliméricos 3. Cisalhamento 4. Fibras de carbono I. Título</p>
	<p>CDU 620.1(043)</p>




UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CIRLENE FOURQUET BANDEIRA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”


PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. MICHELLE LEALI COSTA
Orientadora/ UNESP/FEG


Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
UNIFESP/FEG


Prof. Dr. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE
UNIFESP/SJC


Prof. Dr. ANTONIO CARLOS ANCELOTTI JUNIOR
UNIMEP


Prof. Dr. JOSÉ MARIA FERNANDES MARLET
EMBRAER

Julho de 2015

DADOS CURRICULARES
CIRLENE FOURQUET BANDEIRA

NASCIMENTO	22.02.1968 ó RIO DE JANEIRO / RJ
FILIAÇÃO	Danilo Bandeira Eunice Fourquet Bandeira
2000/2008	Curso de Graduação em Engenharia Química Universidade do Estado do Rio de Janeiro
2009/2011	Mestrado em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

de modo especial, aos meus pais, Eunice e Danilo que sempre me apoiaram, aos meus irmãos e ao meu grande amigo de todas as horas Valter Porto.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores: Prof^a. Michelle Leali Costa e Prof. Edson Cocchieri Botelho pelo incentivo, pelo apoio em todos os momentos, paciência e oportunidade. Mais do que Mestres, vocês foram meus amigos nas horas em que mais necessitei.

Aos meus pais Eunice (*in memorian*) e Danilo pelo incentivo e esforço para que os meus sonhos se realizassem.

Aos meus irmãos Cristina, Marcos e César pelo incentivo, paciência e amizade e aos meus sobrinhos Mariana e Hugo por todo o carinho.

Ao meu amigo Zé e ao Sr. Lagoa que tanto me ajudaram nas horas mais difíceis.

Às minhas amigas e companheiras: Maria das Almas, Sahra, Lígia, Fabiana, Janaina e Rita que me apoiaram nas horas mais difíceis da minha vida.

Ao sempre amigo, mestre e agora meu amor, Valter Porto que compartilhou comigo lágrimas e gargalhadas ao longo deste caminho. Sem você e o seu apoio eu não teria chegado até aqui.

Aos meus amigos Sérgio Montoro, Elton Spindola, Marcos Shiino, Carlos Braga, Rogério Mazur, Alberto Lima, Luiza Conejo e Samia, pela amizade e incentivo dado durante a execução deste trabalho.

Aos Drs. Rogério Hein, Antonio Carlos Ancelotti Jr., José Maria F. Marlet e a Dra. Mirabel C. Rezende pelas contribuições e sugestões no preparo desta tese.

Ao Prof. Dr. Hatsuo Ishida, juntamente com a CWRU, pelas oportunidades oferecidas.

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia pelo suporte técnico.

Aos amigos Milton e Elisabeth Mattos da Divisão de Química/IAE/AQI pela amizade e o carinho sem limites que me dedicaram.

À empresa Henkel que gentilmente nos forneceu a resina comercial analisado.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao bom Deus por esta oportunidade e à Nossa Senhora Aparecida pela ajuda inestimável.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

BANDEIRA, C. F. **Obtenção e caracterização de compósitos de benzoxazina/fibra de carbono.** 2015. 201 f. Teses (Doutorado em Engenharia Mecânica) ó Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

Ao encontro das necessidades de um mercado cada vez mais exigente, uma série de novas resinas vem sendo desenvolvidas; dentre estas as resinas polibenzoxazinas, que constituem uma nova classe de resinas fenólicas termorrígidas, que vem superando as propriedades das tradicionais resinas epóxi e fenólica, quando aplicadas na indústria aeroespacial. Com isto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar a resina benzoxazina de alto desempenho denominadas oAI-a (benzoxazina *orto*-amida-imida), processar compósitos de benzoxazina/fibra de carbono via *Hand lay up*, utilizando as resinas benzoxazina fenol-diamino difenil metano (P-DDM), a resina oAI-a e a resina benzoxazina comercialmente disponível (Epsilon 99100 RTM), via moldagem por compressão a quente, e caracterizar suas propriedades físico-químicas, tanto em condições secas como expostas a radiação ultravioleta, umidade e calor e querosene de aviação, dando subsídios para o domínio da produção e caracterização de novos materiais com aplicações aeroespaciais. Os resultados obtidos a partir deste trabalho foram comparados entre si e com as propriedades mecânicas e térmicas das tradicionais resinas epóxi e fenólica disponíveis na literatura. Os resultados mostram que os compósitos de resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM e P-DDM apresentam boa consolidação, temperatura de transição vítrea em torno de 162°C, para a resina Epsilon 99100 RTM e 168°C para a resina P-DDM e boa estabilidade térmica. No caso dos compósitos obtidos com a resina Epsilon 99100 RTM, o condicionamento por imersão em água reduziu sua Tg em 12%, e até 4,5% para as amostras condicionadas em UV, quando comparadas com as amostras não condicionadas. Foi também observado que para as amostras expostas ao querosene de aviação houve um aumento do valor da Tg de até 3,5%, quando comparado com os resultados obtidos em amostras não condicionadas. Além disso, as amostras condicionadas em água apresentaram um aumento de resistência ao cisalhamento interlaminar (22%), se comparadas às amostras não condicionadas; enquanto que, as amostras imersas em querosene de aviação não apresentaram uma variação significativa em seu desempenho.

PALAVRAS-CHAVE: Resina benzoxazina. Síntese de polímeros. Compósito polimérico. Condicionamento ambiental. Análises térmicas e cisalhamento interlaminar.

CIRLENE, F. B. **Obtainment and preparation of carbon fiber/benzoxazine composite.** 2015. 201 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) 6 Engineering University Campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

A series of new resins have been developed meeting the needs of an increasingly demanding market, among these the polibenzoxazin resins which constitute a new class of thermoset phenolic resin, which is overcoming the properties of traditional epoxy and phenolic resins when applied in the aerospace industry.

With this, the present work aims to synthesize high performance benzoxazine resin called *o*AI-a (ortho-amide-imide benzoxazin), process composite benzoxazin/carbon fiber via "Hand lay up" using the benzoxazin phenol resins diamino diphenyl methane (P-DDM), the resin *o*AI-a and the benzoxazine resin commercially available (Epsilon 99100 RTM) via compression hot molding and characterize their physical and chemical properties both under dry conditions and exposed to ultraviolet radiation, humidity and heat and jet fuel, helping it to control production and characterization of new materials with aerospace applications. The results obtained from this study were compared between themselves and with the mechanical and thermal properties of traditional epoxy and phenolic resins available in the literature. The results show that benzoxazine resin composites Epsilon 99100 RTM and P-DDM exhibit good consolidation glass transition temperature around 162°C to the resin Epsilon 99100 RTM and 168°C to the resin P-DDM and good thermal stability. In the case of the composites obtained with Epsilon 99100 RTM resin the conditioning by immersion in water its Tg was reduced 12%, and up to 4.5% for samples UV conditioned when compared to non-conditioned samples. It was also observed that for the samples exposed to aviation kerosene was an increase in the Tg value of up to 3.5% compared with the results obtained in non-conditioned samples. In addition, samples conditioned in water showed an increase of interlaminar shear strength (22%) compared to non-conditioned samples; while the samples immersed in jet fuel showed no significant variation in their performance.

KEY WORDS: Benzoxazine resin. Polymer Synthesis. Polymer composite. Environmental conditioning. Thermal analysis and interlaminar shear.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 ó Vista explodida da aeronave EMB-145, mostrando as peças fabricadas em compósitos poliméricos avançados	32
FIGURA 2 ó Fluxograma de execução do projeto de pesquisa	38
FIGURA 3 ó Esquema de classificação dos materiais compósitos	40
FIGURA 4 ó Quantidade de energia liberada (<i>heat release</i>) de alguns polímeros de alto desempenho	45
FIGURA 5 ó Mecanismo de síntese da resina benzoxazina	46
FIGURA 6 ó Oito principais isômeros da resina benzoxazina.....	46
FIGURA 7 ó Mecanismo de cura da resina benzoxazina	47
FIGURA 8 ó Síntese dos monômeros funcionalizados de benzoxazina <i>para</i> e <i>orto</i> -amida-imida	49
FIGURA 9 ó Comportamento térmico dos isômeros <i>orto</i> da benzoxazina co-amida-imida	50
FIGURA 10 ó Representação esquemática do reforço de tecido tipo <i>Plain Weave</i> com trama (x) e urdume (y)	52
FIGURA 11 ó Exemplo típico de preformas usadas na manufatura de compósitos estruturais	53
FIGURA 12 ó Etapas do processo de cura: (a) Etapa inicial a partir de um monômero; (b) Segunda etapa: ocorre a formação de oligômeros; (c) Terceira etapa: ocorre a polimerização atingindo o ponto de gel; (d) Etapa final: cura.....	57
FIGURA 13 ó Diagrama TTT	60
FIGURA 14 ó Ciclo de cura e valores de viscosidade típicos de uma resina de cura em duas etapas a 175°C (250°F).....	61
FIGURA 15 ó Aparatos utilizados na cura de laminados de compósitos poliméricos.....	63
FIGURA 16 ó Curva do ganho de massa de umidade pela raiz quadrada do tempo para sistemas fickianos (linha cheia) e não fickianos (linha pontilhada)	69
FIGURA 17 ó Modos de falha dos materiais compósitos: intralaminar; interlaminar e translaminar	71
FIGURA 18 ó Espécimes com modos típicos de falhas por compressão.....	72
FIGURA 19 ó Modos de falhas possíveis em amostras ensaiadas pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos (<i>short beam</i>)	72

FIGURA 20 ó Oscilação senoidal e resposta de um material viscoelástico linear δ = ângulo de fase, típico de ensaio dinâmico-mecânico.....	75
FIGURA 21 ó Ensaio dinâmico-mecânico em material viscoelástico em diferentes modos: (a) oscilação forçada e (b) oscilação livre	75
FIGURA 22 ó Fluxograma de execução da tese de doutorado	78
FIGURA 23 ó Tecido de fibras de carbono, estilo <i>plain weave</i> , utilizado como reforço... 81	
FIGURA 24 ó FT-IR modelo Spectrum One da PerkinElmer Ltda. com acessório de UATR	84
FIGURA 25 ó Curva de DSC para um material polimérico. H é a entalpia envolvida no sistema.....	87
FIGURA 26 ó Representação esquemática de picos exo e endotérmicos obtidos por DSC	87
FIGURA 27 ó Corte feito no tecido de fibras de carbono utilizado como reforço	90
FIGURA 28 ó Camadas de tecido/resina sobrepostas em 0/90° sobre plástico flexível que dará origem a bolsa de vácuo.....	91
FIGURA 29 ó Camada de tecido separador.....	91
FIGURA 30 ó Camada de tecido absorvedor.....	92
FIGURA 31 ó Camada de tecido canalizador.....	92
FIGURA 32 ó Bolsa de vácuo formada.....	93
FIGURA 33 ó Sistema de vácuo acoplado na bolsa de vácuo	93
FIGURA 34 ó Sistema de cura em prensa a quente	94
FIGURA 35 ó Prensa utilizada na moldagem por compressão a quente dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina.....	96
FIGURA 36 ó Gráfico do ciclo de cura utilizado no processo descrito no item 3.5.3.1	97
FIGURA 37 ó Gráfico do ciclo de cura utilizado no processo descrito no item 3.5.3.2.....	98
FIGURA 38 ó Gráfico do ciclo de cura utilizado no processo descrito no item 3.5.3.3	100
FIGURA 39 ó Câmara de radiação ultravioleta UV.....	103
FIGURA 40 ó Comparação entre as lâmpadas UVA-340 com a luz solar	103
FIGURA 41 ó Câmara de condicionamento higrotérmico da marca Marconi (a) e detalhes de seu interior (b)	104
FIGURA 42 ó Equipamento de ultrassom <i>C-Scan</i> por imersão em água.....	106
FIGURA 43 ó Legenda do mapa de cores	107
FIGURA 44 ó Equipamento de DSC da <i>SII Nanotechnology -Seiko</i> , modelo 6220	110

FIGURA 45 ó Equipamento de TG/DTA da <i>SII Nanotechnology</i> , modelo 6000.....	111
FIGURA 46 ó Curva de decomposição térmica de um material	112
FIGURA 47 ó Exemplo de uma análise de neoprene: (a) Variação do volume livre para determinação da Tg e α ; (b) determinação da Tg e da temperatura de amolecimento (T _s)	113
FIGURA 48 ó Determinação da Tg em DMA	115
FIGURA 49 ó Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar: (a) vista da máquina de ensaio universal da Shimadzu; (b) dispositivo de ensaio ILSS e (c) representação esquemática dos esforços	117
FIGURA 50 ó Espectro de FT-IR da resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM obtido pela técnica de UATR com torque de 120N.....	122
FIGURA 51 ó Espectro de FT-IR obtido pela técnica de UATR com torque de 120N da resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (referência).....	122
FIGURA 52 ó Espectro de FT-IR obtido pela técnica de UATR com torque de 120N da resina benzoxazina P-DDM.....	124
FIGURA 53 ó Espectro de FT-IR da resina benzoxazina <i>o</i> AI-a obtido pela técnica de UATR com torque de 120N.....	125
FIGURA 54 ó Espectro RMN ¹ H da resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM	127
FIGURA 55 ó Espectro RMN ¹ H da resina benzoxazina P-DDM.....	129
FIGURA 56 ó Espectro RMN ¹ H da resina benzoxazina P-DDM (referência).....	129
FIGURA 57 ó Espectro RMN ¹ H da resina <i>o</i> AI.....	131
FIGURA 58 ó Espectro RMN ¹ H da resina benzoxazina <i>o</i> AI-a	132
FIGURA 59 ó Espectro RMN ¹ H da <i>o</i> AI e <i>o</i> AI-a (referência)	132
FIGURA 60 ó Curva de DSC da resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM obtida à taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	134
FIGURA 61 ó Curva de DSC da resina benzoxazina P-DDM obtida à taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	135
FIGURA 62 ó Curva de DSC da resina benzoxazina obtida à taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	136
FIGURA 63 ó Construção típica de tecido <i>Plain Weave</i>	139
FIGURA 64 ó Escala de cores utilizada nas análises de ultrassom com as respectivas porcentagens de retorno de sinal.....	141

FIGURA 65 ó Mapa de ultrassom dos compósitos poliméricos produzidos com resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM: (a) espessura nominal de 1,5 mm (placa 1) e (b) espessura nominal de 3,0 mm (placa 2)	142
FIGURA 66 ó Microscopia óptica analisada pela técnica de campo claro do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (espessura nominal de 1,5 mm (placa (1)) mostrando a distribuição das fibras (trama e urdume) e regiões com bolsas de resina e vazios.....	143
FIGURA 67 ó Microscopia óptica analisada pela técnica de campo claro em 3D do compósito de resina Epsilon 99100 RTM (espessura nominal de 1,5 mm -(placa (1)) mostrando a distribuição das fibras (trama e urdume) e regiões com bolsas de resina e vazios.....	144
FIGURA 68 ó Microscopia óptica analisada pela técnica de campo claro e em 3D do compósito de resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (espessura nominal de 1,5 mm ó placa (1)) mostrando a distribuição das fibras regiões com bolsas de resina	144
FIGURA 69 ó Seção transversal do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (espessura nominal de 1,5 mm ó placa (1)) mostrando a distribuição das fibras (trama e urdume) e regiões com bolsas de resina e vazios.....	145
FIGURA 70 ó Microscopia óptica analisada pela técnica de campo claro do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (espessura nominal de 3,0 mm ó placa (2)) mostrando a distribuição das fibras (trama e urdume) e regiões com bolsas de resina e vazios.....	145
FIGURA 71 ó Curvas de DSC do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com espessura de 1,5 mm para obtenção da Tg.....	148
FIGURA 72 ó Curvas de DSC para obtenção do valor de cura residual do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 3,0 mm de espessura.....	149
FIGURA 73 ó Curvas de DSC para obtenção do valor de cura residual do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 1,5 mm de espessura.....	150
FIGURA 74 ó Curvas de TGA do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 1,5 mm de espessura (triplicata).....	152
FIGURA 75 ó Curvas de TMA para obtenção da Tg do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 3,0 mm de espessura.....	155
FIGURA 76 ó Curvas do ganho de massa (%) do compósito de fibras de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM em função da raiz quadrada do tempo (horas) para as amostras com 1,5 mm de espessura (amostras de 1 a 5) e 3,0 mm de espessura (amostras de 6 a 10).....	164

FIGURA 77 ó Gráfico do $\log (MT/M\hat{O})$ em função do $\log (t)$ horas para obtenção dos parâmetros Fickianos relativos ao condicionamento higrotérmico dos compósitos de fibra de carbono/Epsilon 99100 RTM em função da raiz quadrada do tempo (horas) para ambas as placas analisadas.....	167
FIGURA 78 ó Gráfico do $MT/M\hat{O}$ em função do tempo ($\text{horas}^{1/2}$) para a obtenção do coeficiente de difusão dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM.....	168
FIGURA 79 ó Comparação dos valores de ILSS do compósito de fibras de carbono/resina Epsilon 99100 RTM para os corpos de prova com 1,5 mm (azul) e 3,0 mm (laranja) sem condicionamento, condicionado em água, condicionado higrotermicamente e condicionado em querosene	170
FIGURA 80 ó Microscopia óptica do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 3,0 mm de espessura, não condicionado, após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e intralaminar (técnica de campo escuro).....	171
FIGURA 81 ó Microscopia óptica do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 3,0 mm de espessura, condicionado em água, após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e intralaminar (técnica de campo escuro).....	172
FIGURA 82 ó Microscopia óptica do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 3,0 mm de espessura, condicionado higrotermicamente, após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e intralaminar (técnica de campo escuro)	173
FIGURA 83 ó Microscopia óptica do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 3,0 mm de espessura, condicionado em óleo, após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e intralaminar (técnica de campo escuro).....	173
FIGURA 84 ó Mapa de ultrassom do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM	175
FIGURA 85 ó Microscopia óptica mostrando a distribuição das fibras e regiões com bolsas de resina e vazios para o compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM.....	176
FIGURA 86 ó Curvas de DSC para obtenção do valor de cura residual do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM.....	178
FIGURA 87 ó Curva de TGA do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM com 1,5 mm de espessura.....	180
FIGURA 88 ó Gráfico de resistência ao cisalhamento do compósito de fibra de carbono/resina P-DDM sem condicionamento	183

FIGURA 89 ó Microscopia óptica do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM, não condicionada, após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e intralaminar (técnica de campo escuro) 184

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 ó Propriedades de compósitos com matriz epóxi reforçada com fibras contínuas de vidro, carbono ou aramida com fração volumétrica de 0,60	40
TABELA 2 ó Propriedades físicas e mecânicas da resina benzoxazina e outros polímeros de alto desempenho	45
TABELA 3 ó Propriedades mecânicas de fibras de reforço	52
TABELA 4 ó Propriedades da resina benzoxazina	80
TABELA 5 ó Propriedades da resina benzoxazina orto-amida-imida	80
TABELA 6 ó Propriedades do tecido <i>plain weave</i> , com fibras de carbono 282-3k da Hexcel Composites	82
TABELA 7 ó Especificações do combustível JET-A-1.....	102
TABELA 8 ó Bandas características da resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM obtidas pela técnica de UATR e atribuídas aos modos vibracionais típicos	123
TABELA 9 ó Bandas características da resina benzoxazina P-DDM obtidas pela técnica de UATR e atribuídas aos modos vibracionais típicos.....	124
TABELA 10 ó Bandas características da resina benzoxazina oAI-a sintetizada obtidas pela técnica de UATR e atribuídas aos modos vibracionais típicos	126
TABELA 11 ó Dados atribuídos aos espectros da resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM	128
TABELA 12 ó Dados atribuídos aos espectros da resina benzoxazina P-DDM.....	130
TABELA 13 ó - Dados atribuídos aos espectros da resina oAI (amostra e referência)	130
TABELA 14 ó Dados atribuídos aos espectros da resina benzoxazina oAI-a (sintetizada e referência).....	131
TABELA 15 ó Dados obtidos na literatura e a partir da análise de DSC para a cura da resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	134
TABELA 16 ó Dados obtidos a partir da análise de DSC para a cura da resina P-DDM .	135
TABELA 17 ó Dados obtidos a partir da análise de DSC para a cura da resina oAI-a e dados obtidos na literatura.....	136
TABELA 18 ó Peso por área do tecido de fibra de carbono.....	137
TABELA 19 ó Número de fios por polegada no tecido	138
TABELA 20 ó Espessura do tecido de fibra de carbono	138

TABELA 21 ó Fração volumétrica do reforço nos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (placa (1) de 1,5 mm de espessura e placa (2) com 3,0 mm de espessura).....	147
TABELA 22 ó Valores da transição vítrea obtidos via DSC do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM para as duas placas produzidas com espessuras diferentes.....	149
TABELA 23 ó Valores de entalpia e grau de cura dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM e fibra de carbono/resina epóxi HexPly® F584TM.....	150
TABELA 24 ó Valores obtidos a partir das curvas de TGA dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM para as duas placas produzidas com diferentes espessuras.....	153
TABELA 25 ó Valores de Tg obtidos a partir do método de TMA dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM comparados com os fibra de carbono/resina epóxi F584TM obtidos na literatura	155
TABELA 26 ó Valores de Tg obtidos do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com espessura de 1,5 mm.....	157
TABELA 27 ó Valores de Tg obtidos do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com espessura de 3,0 mm.....	158
TABELA 28 ó Valores de Tg dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (1,5 e 3,0 mm de espessura) comparados aos valores de Tg do compósito de fibra de carbono/F584, obtidos a partir das curvas de DMA antes e após imersão em água.....	159
TABELA 29 ó Valores de Tg dos compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (1,5 e 3,0 mm de espessura) comparados aos valores de Tg do compósito de fibra de carbono/F584, obtidos a partir das curvas de DMA antes e após imersão em querosene de aviação.....	161
TABELA 30 ó Valores de Tg dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (1,5 e 3,0 mm de espessura) comparados com a Tg do compósito de fibra de carbono/ resina epóxi F584, obtidos a partir das curvas de DMA antes e após exposição à radiação ultravioleta.....	162
TABELA 31 ó Valores de Tg dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (1,5 e 3,0 mm de espessura) obtidos a partir das curvas de DMA antes e após exposição ao condicionamento higrotérmico	163
TABELA 32 ó Resultados do ganho de massa médio (%) dos compósitos de fibra de carbono /resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM em função do tempo.....	165

TABELA 33 ó Coeficiente Fickiano \bar{D} e de difusão (D) para os compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 1,5 mm e 3,0mm de espessura.....	168
TABELA 34 ó Valores de resistência ao cisalhamento interlaminar para os compósitos de fibra de carbono/ resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM	171
TABELA 35 ó Frações volumétricas no compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM	177
TABELA 36 ó Valores de entalpia e grau de cura do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM comparado com o compósito de fibra de carbono/resina epóxi HexPly® F584TM.....	179
TABELA 37 ó Valores de temperatura inicial (<i>onset</i>) e final (<i>endset</i>) de degradação obtidos a partir das curvas de TGA do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM comparados com os valores dos compósitos de fibra de carbono/resina epóxi F584TM e da resina fenólica Feno D26-GPB.....	181
TABELA 38 ó Valores de Tg obtidos do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM	182

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

^1H	- Núcleo do átomo de hidrogênio (próton)
AQI	- Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço
ASM	- American Society Materials
ASTM	- American Society for Testing and Material
B	- Bomber
CWRU	- Case Western Reserve University
d	- Derivada
d-6	- Deutério (6 substituições)
dB	- Decibel
DCTA	- Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DMSO	- Dimetil sulfóxido
DIN	- Deutsches Institut für Normung
DMA	- Análise dinâmico-mecânica ou Dynamic Mechanical Analysis
DMF	- Dimetilformaldeído
DMS	- Análise dinâmico-mecânica ou Dynamic Mechanical Analysis
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
EMB	- Embraer
Endo	- Endotérmico
Exo	- Exotérmico
F	- Fighter
FC	- Fibra de carbono
FEG	- Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
FT-IR	- Fourier Transforme Infra Red
HDBK	- Handbook
IAE	- Instituto de Aeronáutica e Espaço
ILSS	- Interlaminar Shear Strength - resistência ao cisalhamento interlaminar em três pontos
LVDT	- Sensor de deslocamento vertical
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MIL	- Military
MIR	- Medium Infra Red
MO	- microscopia óptica
NTC	- Nanotubo de carbono
<i>o</i>	- Orto
<i>o</i> -AI	- Orto-amida-imida
<i>o</i> -AI-a	- Orto-amida-imida (anilina)
<i>p</i>	- Para
<i>p</i> -AI	- Para-amida-imida
<i>p</i> -AI-a	- Para-amida-imida (anilina)
PAI	- Poli(co-amida-imida)
PAN	- Poli(acrilonitrila)
PBO	- Polibenzoxazol
P-DDM	- fenol-diamino difenil metano
PEEK	- Poli(éter-éter-cetona)
PEI	- Polietilenoimina
PPS	- Poli(sulfeto de p-fenileno)
PSulf	- Polissulfona

PW	- Plain Waeve
R	- Radical
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
RTM	- Resin Transfer Molding
SMC	- Sheet Molding Compound
SW	- Software
Tg	- Temperatura de transição vítrea
TGA	- Análise termogravimétrica ou Thermogravimetric Analysis
TG/DTA	- Thermogravimetric Analysis/ Differential Thermal Analysis
TM	- Trademark (marca registrada)
TMA	- Análise termomecânica ou Thermal Mechanical Analysis
TTT	- Transformação-tempo-temperatura
UATR	- Universal Attenuated Total Reflectance
UNESP	- Universidade Estadual Paulista õJúlio de Mesquita Filhoö
UV	- Ultravioleta
UVA	- Ultravioleta tipo A
UVB	- Ultravioleta tipo B

LISTA DE SÍMBOLOS

\hat{O}	infinito	[1]
a	coeficiente linear da reta	[1]
A_T	atenuação do sinal do ultrassom	dB
b	coeficiente angular da reta	[1]
cov	covariância para (X,Y)	[1]
CV	coeficiente de variação	%
D	difusão	mm ² /h
e	espessura	mm
E_ϕ	módulo de armazenamento	Pa
E_ψ	módulo de perda	Pa
f	conteúdo volumétrico da fibra	%
f	frequência	Hz
H	entalpia	mJ/mg
k	constante	min ⁻¹
l	largura	mm
L	comprimento	m
m	massa	g
M	percentual em massa	%
M_ϕ	ganho de massa no equilíbrio	g
m_f	massa da fibra de carbono	g
M_f	massa da fibra	g
m_m	massa da matriz	g
M_S	massa da amostra seca	g
M_T	ganho de massa em relação ao tempo	g
M_u	massa da amostra úmida	g
n	número de amostras testadas	[1]
n	coeficiente Fickiano	[1]
N	átomo de nitrogênio	[1]
N ₂	nitrogênio gasoso	[1]
NaHCO ₃	bicarbonato de sódio	[1]
P	pressão	Pa
P_A	massa da amostra	g
r	coeficiente de correlação entre duas variáveis	[1]
R	resistência ao cisalhamento interlaminar	MPa
S	desvio padrão	°C ou mJ/mg
S ²	variância	[1]
t	tempo	min
T	temperatura	°C
T_ϕ	temperatura infinita	°C
tan	fator de amortecimento ou razão entre E_ψ e E_ϕ	[1]
T_f	temperatura final	°C
T_{gel}	temperatura de gelificação	°C
T_i	temperatura inicial	°C
T_m	temperatura de amolecimento	°C
T_o	temperatura zero	°C
T_{onset}	temperatura extrapolada de início	°C
V ₁	tensão emitida pelo transdutor emissor	V
V ₂	tensão recebido pelo transdutor receptor	V

V_f	volume da fibra	L ou m^3
V_m	volume teórico da matriz ou resina	L ou m^3
V_r	volume da resina	L ou m^3
V_v	volume de vazios	L ou m^3
W_f	volumes da matriz	L ou m^3
W_m	volumes da fibra e da matriz	L ou m^3
\bar{x}	ponto de referência, usualmente a média das observações	[1]
\bar{X}	valor médio	[1]
x_i	valores individuais	[1]
	expansão térmica linear	$^{\circ}C^{-1}$ ou K^{-1}
	taxa de cisalhamento	s^{-1}
	variação	[1]
	deslocamento de fase	$^{\circ}$
H	variação de entalpia	mJ/mg
	deformação	mm
c	massa específica do laminado	Kg/m^3
f	massa específico da fibra	Kg/m^3
L	massa específica do laminado	Kg/m^3
m	massa específica da resina	Kg/m^3
r	massa específica da resina	Kg/m^3
	tensão	N/m ou kg/s^2
máx	tensão limite de resistência à tração ou carga máxima de ruptura	N/m
	frequência angular ou frequência de oscilação	Hz

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	31
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	31
1.2 MOTIVAÇÃO.....	35
1.3 OBJETIVO	36
1.4 METODOLOGIA	36
CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA.....	39
2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	39
2.1.1 Compósitos poliméricos de fibra /resina benzoxazina	42
2.2 MATRIZ TERMORRÍGIDA DE RESINA BENZOXAZINA.....	44
2.2.1 Resina benzoxazina de alto desempenho	48
2.3 REFORÇO DE FIBRA DE CARBONO	50
2.4 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS	54
2.4.1 Pré-impregnados	54
2.5 PROCESSO DE CURA.....	56
2.5.1 Moldagem por Compressão a Quente	61
2.6 EFEITOS ADVERSOS DO CONDICIONAMENTO AMBIENTAL.....	64
2.6.1 Mecanismos de degradação via UV	65
2.6.2 Mecanismo de degradação via umidade e temperatura	66
2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS E VISCOELÁSTICAS	70
2.7.1 Comportamento mecânico	70
2.7.2 Comportamentodinâmico-mecânico	73
2.7.2.1 Análise dinâmico-mecânica - DMA	73
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	78
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	79
3.1.1 Matriz termorrígida	79
3.1.1.1 Resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM	79
3.1.1.2 Resina benzoxazina P-DDM	80
3.1.1.3 Resina benzoxazina oAI-a	80
3.1.2 Reforço	81
3.2 SÍNTESE DA RESINA TERMORRÍGIDA- oAI-a	82

3.2.1	Síntese da resina benzoxazina <i>o</i>AI	82
3.2.2	Síntese da resina benzoxazina <i>o</i>AI-a	83
3.3	CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ TERMORRÍGIDA	83
3.3.1	Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho ó FT-IR	83
3.3.2	Ressonância Magnética Nuclear - RMN	84
3.3.3	Análise Térmica	85
3.3.3.1	Calorimetria exploratória diferencial - DSC.....	85
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO REFORÇO	88
3.4.1	Massa por área (Gramatura)	88
3.4.2	Construção e tipo de tecido	88
3.4.3	Espessura	89
3.5	PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS TERMORRÍGIDOS	89
3.5.1	Preparação do compósito	89
3.5.1.1	Preparação do compósito de tecido/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM ...	89
3.5.1.2	Preparação do compósito tecido/resina benzoxazina P-DDM.....	94
3.5.1.3	Preparação do compósito tecido/resina benzoxazina <i>o</i> AI-a	95
3.5.2	Moldagem por compressão a quente	95
3.5.3	Obtenção do ciclo de cura	96
3.5.3.1	Resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM.....	96
3.5.3.2	Resina benzoxazina P-DDM.....	98
3.5.3.3	Resina benzoxazina <i>o</i> AI-a.....	99
3.6	CONDICIONAMENTOS AMBIENTAIS	100
3.6.1	Não condicionada (referênciaóseca)	100
3.6.2	Condicionamento em banho termostatzado	101
3.6.3	Condicionamento em querosene de aviação (JET-A-1)	101
3.6.4	Condicionamento por radiação ultravioleta	102
3.6.5	Condicionamento higrotérmico	104
3.7	AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO LAMINADO	105
3.7.1	Inspeção visual dos compósitos poliméricos	105
3.7.2	Microscopia acústica - Ultrassom	106
3.7.3	Microscopia	107
3.7.3.1	Microscopia Óptica.....	108
3.7.4	Determinação da fração volumétrica em fibras do compósito	108
3.7.5	Análise Térmica	109

3.7.5.1	Calorimetria exploratória diferencial - DSC.....	109
3.7.5.2	Análise termogravimétrica - TGA.....	110
3.7.5.3	Análise termomecânica - TMA.....	112
3.7.5.4	Análise dinâmico-mecânica ó DMA.....	114
3.7.6	Ensaio mecânicos	116
3.7.6.1	Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar.....	116
3.8	TRATAMENTO MATEMÁTICO	117
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		120
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ TERMORRÍGIDA	120
4.1.1	Síntese da resina benzoxazina	120
4.1.2	Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho ó FT-IR	121
4.1.2.1	Resina Benzoxazina Epsilon 99100 RTM (Comercial).....	121
4.1.2.2	Resina Benzoxazina P-DDM	123
4.1.2.3	Resina Benzoxazina oAI-a.....	125
4.1.3	Ressonância Magnética Nuclear - RMN	127
4.1.3.1	Resina Benzoxazina Epsilon 99100 RTM	127
4.1.3.2	Resina Benzoxazina P-DDM	128
4.1.3.3	Resina Benzoxazina oAI-a.....	130
4.1.4	Análise Térmica	133
4.1.4.1	Calorimetria exploratória diferencial - DSC.....	133
4.1.4.1	Resina Benzoxazina Epsilon 99100 RTM.....	133
4.1.4.2	Resina Benzoxazina P-DDM.....	134
4.1.4.3	Resina Benzoxazina oAI-a	135
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO REFORÇO.....	137
4.2.1	Massa por área (Gramatura)	137
4.2.2	Construção	138
4.2.3	Espessura	138
4.2.4	Tipo de Tecido	139
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO PRODUZIDOS COM OS DIFERENTES TIPOS DE BENZOXAZINA ESTUDADOS NO PRESENTE TRABALHO	140
4.3.1	Compósito de fibra de carbono/ resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM	140

4.3.1.1 Inspeção visual dos compósitos processados	140
4.3.1.2 Microscopia acústica ó Ultrassom	140
4.3.1.3 Microscopia Óptica	142
4.3.1.4 Determinação da fração volumétrica em fibras do compósito de resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM	146
4.3.1.5 Análise Térmica	147
4.3.1.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	147
4.3.1.5.2 Análise termogravimétrica - TGA	151
4.3.1.5.3 Análise termomecânica - TMA	154
4.3.1.5.4 Análise dinâmico-mecânica - DMA	155
4.3.1.5.4.1 Amostra não condicionada	156
4.3.1.5.4.2 Condicionamento por imersão em água	159
4.3.1.5.4.3 Condicionamento por imersão em querosene de aviação	161
4.3.1.5.4.4 Condicionamento por exposição à radiação ultravioleta	162
4.3.1.5.4.5 Condicionamento higrotérmico	163
4.3.1.6 Absorção de umidade ó Lei de Fick	163
4.3.1.7 Ensaio mecânicos	168
4.3.1.7.1 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar	169
4.3.2 Compósito de fibra de carbono/ resina benzoxazina P-DDM	174
4.3.2.1 Inspeção visual dos compósitos processados	174
4.3.2.2 Microscopia acústica ó Ultrassom	174
4.3.2.3 Microscopia Óptica - MO	175
4.3.2.4 Determinação da fração volumétrica em fibras do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM	177
4.3.2.5 Análise Térmica	178
4.3.2.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	178
4.3.2.5.2 Análise termogravimétrica - TGA	179
4.3.1.5.3 Análise dinâmico-mecânica - DMA	181
4.3.1.5.4.1 Amostra não condicionada	181
4.3.2.6 Ensaio mecânicos	182
4.3.2.6.1 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar	182
4.3.3 Compósito de fibra de carbono/ resina benzoxazina oAI-a	184
4.3.3.1 Inspeção visual dos compósitos processados	184

CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	186
5.1 CONCLUSÕES	186
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	187
5.3 PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA GERADA.....	188
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	189

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

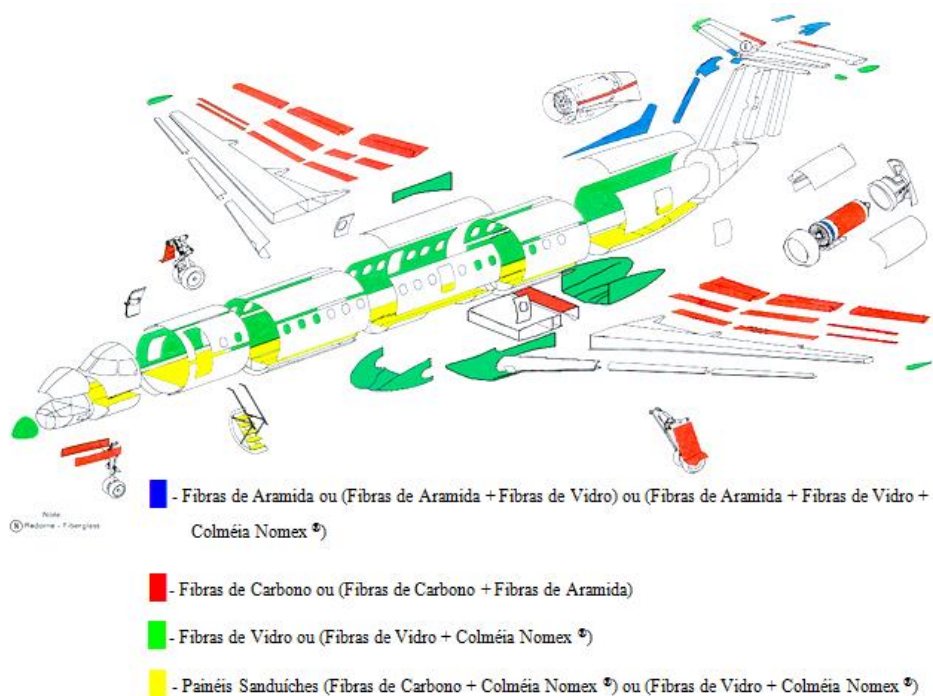
O desenvolvimento de novos materiais, no decorrer das últimas décadas, possibilitou importantes avanços tecnológicos, bem como a disponibilidade de uma vasta gama de materiais para uso em engenharia, atendendo às diversas necessidades de um mercado cada vez mais exigente (BANDEIRA, 2011; BOTELHO, 2002; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). Dentro desse contexto, os compósitos poliméricos apresentam-se como um caso de reconhecido interesse em materiais não convencionais de engenharia (BANDEIRA, 2011; COSTA, 1998; HERGENROTHER, 2000; LEVY NETO; PARDINI, 2006; MARSHALL, 1987; MAZUMDAR, 2001; MORGAN, 2001; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Dentre os compósitos de maior interesse para aplicações aeronáuticas, os constituídos de matrizes poliméricas com reforços de fibra de carbono, vêm se destacando devido, principalmente, ao seu alto desempenho associado à sua baixa massa específica (0,9 a 1,6 g.cm⁻³). Estas características acarretam vantagens principalmente em termos de redução de 20 a 30% do peso, quando em substituição da estrutura equivalente em material metálico, flexibilidade de produção de peças com geometrias complexas, resultando em redução de custos em cerca de 25%, aumento do desempenho dos motores em cerca de 5% e uma redução considerável em termos de emissão de gases, devido à diminuição do uso de combustíveis em até 12%, como vem ocorrendo para as novas aeronaves da série 777X da Boeing. Desta forma, este ambiente favorável proporciona uma nova perspectiva em termos ambientais para o uso crescente destes materiais (BOEING, 2014; BOTELHO, 2002).

Nestes últimos anos, diversas peças laminadas, constituídas pelo empilhamento de camadas (lâminas), contendo fibras orientadas em diferentes direções, de forma a atenderem os requisitos de projeto ou fabricação, de compósitos poliméricos reforçados por fibra de carbono, têm ganhado espaço em diversos setores da indústria automotiva, esportiva e de construção civil, devido à sua elevada resistência mecânica específica e rigidez para componentes estruturais, que demandam grande desempenho. Outrora, estas peças eram utilizadas quase que exclusivamente nas indústrias aeronáutica e

espacial, para fins civis ou militares na obtenção de componentes internos ou externos, tais como: painéis de piso; flaps; lemes; tanques de combustível; portas de trens de pouso; cones de cauda; entre outros, em aeronaves americanas ou brasileiras, tais como o F-15, F-16, B-2, Boeing 777-X, EMB-145 e o EMB-314 (Tucano), conforme observado na Figura 1 (BANDEIRA; BOTELHO; COSTA, 2010; BOTELHO, 2002; CÂNDIDO, 2001; FERRY, 1980; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZA-TION, 2001; ORTIZ, 2008).

Figura 1 ó Vista explodida da aeronave EMB-145, mostrando as peças fabricadas em compósitos poliméricos avançados.



Fonte: (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011)

Os compósitos poliméricos avançados com aplicações aeronáuticas estão hoje sendo obtidos, na sua grande maioria, a partir de materiais pré-impregnados, constituídos de fibras de reforço adequadamente impregnadas com frações volumétricas bem definidas de matriz polimérica (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 1998). Desta forma, os sistemas pré-impregnados são produtos intermediários, prontos para serem moldados, formados por uma mistura de uma determinada matriz polimérica com reforço contínuo,

numa fração específica de peso e numa fase intermediária de polimerização (COSTA, 1998).

A utilização de pré-impregnados durante o processamento de compósitos, permite que sejam mantidas a integridade física do reforço durante o manuseio para moldagem das peças, o controle prévio e homogeneidade do teor de fibras no compósito e o controle do grau de polimerização da matriz impregnante, de modo a garantir o sucesso do processamento de um determinado componente (COSTA, 1998).

Estes materiais, no entanto, quando expostos a ambientes agressivos como por exemplo variações súbitas de temperatura, elevada umidade e alta incidência de radiação ultravioleta (UVA e UVB), podem sofrer tensões originadas a partir dos diferentes esforços que atuam na estrutura durante as diversas solicitações que uma determinada estrutura sofre quando em serviço. Dependendo do material utilizado, a soma das atuações destes ambientes agressivos, podem gerar danos irreversíveis na estrutura (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002).

Devido ao que foi exposto anteriormente e às exigências crescentes por parte da indústria aeroespacial, quanto à relação custo/benefício, segurança e desempenho entre outras, faz-se necessário uma melhora nas técnicas de fabricação, bem como avaliação das propriedades físico-química destes compósitos, com maior eficiência e rapidez (BANDEIRA, 2011).

Atualmente, a versatilidade da resina epóxi garante excelente desempenho nas aplicações em diversas indústrias, inclusive na indústria aeronáutica, devido às suas características mais conhecidas de excelente adesão às mais variadas superfícies, possibilitando adesão com contração desprezível durante o processo de cura e baixa massa específica (0,9 a 1,6 g/cm³), com elevado desempenho mecânico, indo ao encontro de uma série de exigências cada vez mais crescentes às quais as aeronaves têm sido submetidas. Além disso, estas resinas possuem elevada resistência dielétrica, alta dureza, alta resistência química, elevada resistência a choque térmico e podem ser curadas à temperatura ambiente ou em estufa, quando reagidas com seus agentes de cura (BANDEIRA, 2011; BARNEY et al., 1995; COSTA, 2002; PIRES, 2006; RUFO; MATTA, 2010).

Entretanto, essa classe de resina apresenta limitações de estocagem, tendo um tempo de prateleira relativamente curto (até 18 meses) e a necessidade de baixas temperaturas (-18°C) para o armazenamento do pré-impregnado já formulado com a resina epóxi, junto com seu endurecedor e aditivos, acarretando custos elevados para o

processamento de peças a partir de pré-impregnados e, muitas vezes, em perda de material (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Visando solucionar este problema, vem sendo avaliada a substituição das resinas epóxis por uma nova classe de resinas fenólicas termorrígidas, denominada polibenzoxazina, com propriedades similares ou, em alguns casos, superiores às tradicionais resinas epóxi e fenólica na indústria aeroespacial (AGAG; TAKEICHI, 2006; CHERNYKH; LIU; ISHIDA, 2006; ISHIDA; ALLEN, 1996; NAKAMURA; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011).

As resinas polibenzoxazinas são excelentes candidatas para substituir as atuais matrizes termorrígidas utilizadas na obtenção de compósitos de elevado desempenho, pois associam as propriedades térmicas e de retardante de chama das resinas fenólicas com as propriedades mecânicas da resina epóxi, sendo consideradas matrizes poliméricas de alto desempenho, apresentando elevada estabilidade dimensional, alta resistência à temperatura, temperatura de transição vítrea elevada, boas propriedades elétricas, baixa absorção de umidade, não necessitam de catalisadores para cura, não geram subprodutos durante sua cura, além da possibilidade de armazenamento em condições ambiente (AGAG; TAKEICHI, 2006; CHERNYKH; LIU; ISHIDA, 2006; ISHIDA; ALLEN, 1996; NAKAMURA; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011).

Atualmente há uma extensa pesquisa na área de caracterização e produção de compósitos poliméricos termorrígidos (BARBOSA, 2004; COSTA; REZENDE; BOTELHO, 2005; FERRARI, 2005; ISHIDA; ALLEN, 1996; MILANESE, 2012; MONTORO, 2014; PEREIRA, 2011; RAN; GU, 2011; REZENDE; BOTELHO, 2000; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; ROSA, 2006), bem como numerosos estudos envolvendo a relação processamento-morfologia-propriedades dos sistemas poliméricos mais utilizados na indústria aeroespacial (principalmente envolvendo resinas epóxi e fenólica). Contudo, nenhuma literatura nacional descreve este estudo envolvendo as resinas benzoxazinas e a obtenção de seus compósitos, principalmente, quando esta matriz é reforçada com fibras de carbono.

Tendo em vista a necessidade crescente do desenvolvimento de novos materiais para uso na indústria aeroespacial, este trabalho atende aos requisitos de desenvolvimento e domínio da tecnologia de processamento de compósitos poliméricos obtidos a partir de resina benzoxazina e de fibras contínuas de carbono na forma de tecidos, bem como a síntese da resina benzoxazina em laboratório e as caracterizações

térmica e mecânica de seus compósitos obtidos (resina sintetizada e resina comercial). Além disso, esta tese também objetiva conhecer os comportamentos físico-químicos e mecânicos dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina comercial após condicionamentos em câmara higrotérmica, radiação ultravioleta e exposição a combustível aeronáutico.

1.2 MOTIVAÇÃO

De maneira geral, este trabalho tem como principal motivação contribuir com o desenvolvimento do setor aeronáutico nacional a partir da síntese da resina benzoxazina, assim como na obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/resina benzoxazina, promissores para serem utilizados nesta área de atuação, mas ainda pouco explorados na literatura e, conseqüentemente, pouco aplicados industrialmente.

Assim, as razões que justificam a execução do presente trabalho foram inúmeras, dentre as quais podem ser principalmente destacadas:

- falta de informações, em âmbito nacional, de compósitos termorrígidos avançados de benzoxazina;
- domínio de uma rota sintética de produção, em escala laboratorial, de resina benzoxazina em nível nacional;
- necessidade de introduzir novos sistemas de resinas que atendam aos requisitos de qualidade e processabilidade da indústria nacional;
- necessidade de aprimoramento da tecnologia de processamento de compósitos termorrígidos via moldagem por compressão a quente, pelo uso de novas matrizes poliméricas;
- necessidade de avaliação e compreensão da influência dos efeitos ambientais (radiação ultravioleta, efeito higrotérmico e imersão em combustível aeronáutico) nas principais propriedades mecânicas e viscoelásticas de compósitos termorrígidos avançados de benzoxazina;
- contribuir para o aumento da capacitação técnica e científica na área de processamento e de condicionamento ambiental em compósitos avançados visando aplicações aeronáuticas;

- e avaliar a possibilidade de substituição da resina epóxi por resina benzoxazina com ganhos significativos para a área aeronáutica.

1.3 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivos principais (a) sintetizar a resina benzoxazina em laboratório; (b) processar compósitos de tecido de fibra de carbono/resina benzoxazina comercial e sintetizada e (c) caracterizar as principais propriedades físico-químicas e mecânicas dos compósitos, tanto em condições secas como expostas à influência dos efeitos ambientais (radiação ultravioleta, efeito higrotérmico e exposição a combustível aeronáutico), dando subsídios para o domínio da produção e caracterização de materiais com aplicações aeroespaciais.

1.4 METODOLOGIA

A Figura 2 apresenta o fluxograma com as principais etapas adotadas para o desenvolvimento do presente trabalho, que foi planejado para ser executado de forma sistemática. Além deste Capítulo de Introdução, esta tese é estruturada em outros quatro capítulos que visam detalhar os tópicos abordados.

O Capítulo 2 apresenta a Revisão da Literatura abordando temas relevantes à elaboração deste trabalho de pesquisa. Este capítulo apresenta um breve histórico das resinas benzoxazinas, das fibras de carbono e dos materiais compósitos, bem como as principais técnicas para caracterização deste compósito e os efeitos adversos do condicionamento ambiental.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do presente trabalho. Este capítulo descreve o desenvolvimento experimental utilizado, destacando-se a síntese da resina benzoxazina, o processamento dos compósitos via moldagem por compressão a quente, condicionamento ambiental, caracterização mecânica, caracterização térmica e análises microscópicas usadas para a obtenção dos resultados.

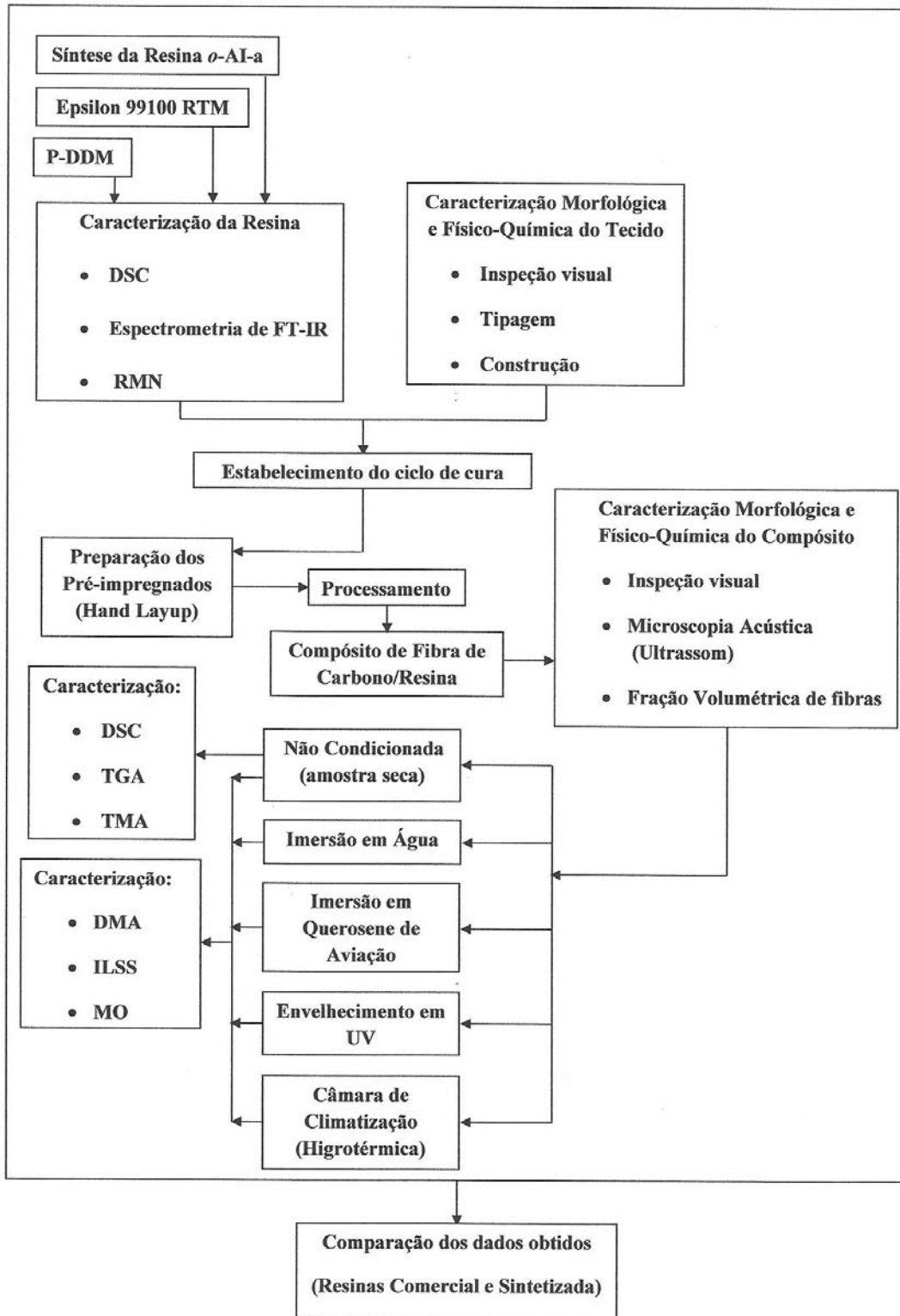
O Capítulo 4, Resultados e Discussão, apresenta a discussão dos principais resultados obtidos da síntese da resina benzoxazina, das técnicas de caracterização

utilizadas nos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina e todas as considerações estatísticas sobre a comparação dos resultados obtidos dos compósitos de benzoxazina com os obtidos com os compósitos de resina epóxi. Também é discutida a influência dos condicionamentos na temperatura de transição vítrea e na resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos poliméricos produzidos com a resina benzoxazina comercial.

No Capítulo 5, Considerações Finais, encontram-se as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros, bem como a produção técnico-científica gerada durante o período de desenvolvimento desta tese.

As referências consultadas se apresentam em ordem alfabética, segundo as recomendações da UNESP - Campus Guaratinguetá, no tópico Referências Bibliográficas.

Figura 2 ó Fluxograma de execução do projeto de pesquisa.



Fonte: (A AUTORA)

CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo foi estruturado como resultado de uma extensa pesquisa realizada na literatura científica, sendo utilizados livros técnicos, artigos científicos, periódicos e consultas a sites disponíveis na internet, tendo como principal objetivo elucidar os principais conceitos necessários para o desenvolvimento desta tese de doutorado.

2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nos últimos 40 anos, a demanda por novos materiais com melhor desempenho e que atendam a requisitos de projetos vem favorecendo a combinação de diferentes materiais para a obtenção de um material compósito que atue de forma específica, onde as propriedades do material resultante são superiores às de seus constituintes, quando analisados de forma individual (COSTA, 1998; COSTA; REZENDE; ALMEIDA, 2001; DIACENCO, 2010; MAZUR, 2010; ROCHA, 2009).

Entretanto, estes materiais com elevado desempenho, inicialmente apresentavam utilização restrita ao setor aeroespacial, principalmente devido ao seu custo elevado de obtenção. Porém, atualmente, os compósitos poliméricos avançados vêm tendo sua aplicação ampliada em diversos setores da indústria, com ênfase nas indústrias de aviação comercial e esportiva (BANDEIRA, 2011; COMPOSITES INDUSTRY INVESTMENT FORUM, 2008; KAW, 1997; MAZUR, 2010; REZENDE, BOTELHO, 2000).

O material compósito pode ser definido como aquele constituído pela combinação, em escala macroscópica, de dois ou mais materiais diferentes que produzam um novo material com propriedades resultantes mais atrativas em relação às daquelas de seus constituintes individuais (DIACENCO, 2010; MAZUR, 2010; MENDONÇA, 2005; NOGUEIRA, 2004; ROCHA, 2009).

A maioria dos materiais compósitos é constituída apenas por duas fases distintas denominadas de matriz e reforço. A matriz pode ser constituída de um material metálico, polimérico (elastômero, termorrígido ou termoplástico) ou cerâmico, enquanto que o reforço pode se apresentar na forma de um material particulado, fibras (descontínuas ou contínuas) ou outro material de interesse (BANDEIRA, 2011;

DIACENCO, 2010; MAZUR, 2010). De acordo com REZENDE, COSTA e BOTELHO (2011), a interação e a distribuição da fase dispersa ou do reforço na matriz determinarão as propriedades finais do material compósito (Tabela 1) (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

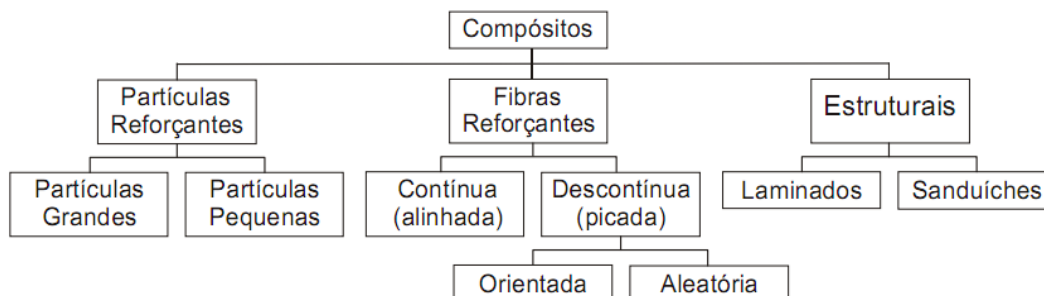
Tabela 1: Propriedades de compósitos com matriz epóxi reforçada com fibras contínuas de vidro, carbono ou aramida com fração volumétrica da fibra de 0,60.

Propriedades	Vidro	Carbono	Aramida
Massa específica (g/cm³)	2,1	1,6	1,4
Módulo de tração:			
Longitudinal (GPa)	45	145	76
Transversal (GPa)	12	10	5,5
Limite de resistência à tração			
Longitudinal (MPa)	1020	1240	1380
Transversal (MPa)	40	41	30
Deformação no limite de resistência à tração:			
Longitudinal (%)	2,3	0,9	1,8
Transversal (%)	0,4	0,4	0,5

Fonte: (BANDEIRA, 2011, CALLISTER JR, 2006)

Assim, segundo Diacenco (2010), os materiais compósitos podem ser classificados de acordo com a morfologia de seus constituintes, como apresentado na Figura 3 (DIACENCO, 2010).

Figura 3 ó Esquema de classificação dos materiais compósitos.



Fonte: Adaptado por (DIACENCO, 2010 de TITA, 1999)

Dentre estes, se destacam os compósitos estruturais, que vêm a cada ano conquistando mais espaço em aplicações como materiais de engenharia e se enquadram na categoria de compósitos avançados, devido à sua baixa massa específica (0,9 a 1,6 g/cm³), excelentes propriedades mecânicas e por conferir ao projetista a flexibilidade de produzir peças complexas com propriedades locais específicas e geralmente com aplicações na área aeroespacial (BANDEIRA, 2011; BOTELHO, 2002; COSTA, 2002; HULL, 1996).

Segundo Rezende; Costa; Botelho (2011), compósitos estruturais são aqueles cujas propriedades dependem das propriedades dos materiais constituintes e do projeto geométrico dos vários elementos estruturais, independentemente do material ser homogêneo ou um material composto (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). Outros autores tais como Botelho (2002) e Hull (1996), definem compósitos estruturais como materiais de engenharia construídos de fibras de reforço, com orientação definida ou não, dispersa em uma matriz metálica, cerâmica ou polimérica.

Os compósitos estruturais laminares ou laminados são aqueles constituídos por empilhamento de camadas (lâminas) ligadas entre si e com fibras contínuas orientadas em diferentes direções, de forma a atenderem aos requisitos de projeto ou fabricação. As diferentes combinações de orientação (0/0, 90/90, 0/90, 0/90/±45, entre outras), espessura e tipo de material de cada camada, que compõem o compósito polimérico fazem com que este material possua características únicas e diferentes das características observadas para cada lâmina, quando analisadas individualmente (DIACENCO, 2010).

Dentro deste conceito, os polímeros termorrígidos são responsáveis pela maior demanda de matrizes utilizadas no processamento de compósitos poliméricos. Estes polímeros possuem como principal característica a infusibilidade, logo, não podem ser reciclados ou reprocessados. Para esse tipo de polímero, uma elevação contínua da temperatura leva à degradação do material. Isto se deve, principalmente, às ligações químicas existentes entre as cadeias (ligações cruzadas), que requerem uma quantidade de energia elevada para serem rompidas, o que pode ocasionar o rompimento das ligações que constituem as cadeias poliméricas, com a consequente degradação do polímero (POLÍMEROS, 2014).

Atualmente, vem sendo disponibilizados no mercado diversos tipos de resinas termorrígidas com aplicação aeroespacial, visando aperfeiçoar o desempenho desta

classe de materiais, principalmente levando-se em consideração suas propriedades químicas e mecânicas, assim como o aumento de seu tempo de prateleira. Dentre as diversas resinas que vem surgindo, a resina benzoxazina vem se destacando para aplicações aeroespaciais (GARDINER, 2014).

2.1.1 Compósitos poliméricos de fibra /resina benzoxazina

Nos últimos anos, muitos estudos têm sido realizados sobre as resinas benzoxazinas puras, associadas a nanotubos de carbono ou em compósitos desta resina com fibras, sejam estas de carbono, vidro ou poliméricas. Somente em 2014, foram disponibilizadas cerca de 1110 publicações (GOOGLE SCHOLAR CRWU, 2015) a respeito desta resina, sendo que o grupo do Dr. Ishida da CWRU foi o responsável por aproximadamente 26% deste total (GOOGLE SCHOLAR CRWU, 2015).

Estes estudos apresentam várias vertentes que tem priorizado a criação de novas resinas benzoxazinas funcionalizadas, visando um melhor desempenho, tanto mecânico quanto térmico e facilidade de sua aplicação/processabilidade. Liu e Ishida (2014) estudaram os efeitos isoméricos anômalos em um arranjo molecular na resina benzoxazina baseada no bisfenol F, que possui um maior desempenho. Zhang e Ishida (2015) estudaram o desenvolvimento de novas resinas benzoxazinas de alto desempenho levando em conta a preparação, de forma fácil e rápida, da resina poli(co-benzoxazol-imida) com base em benzoxazina funcionalizada *orto*(co-amida-imida). Esta nova resina apresenta possibilidades de uso como um termorrígido de alto desempenho, com baixo custo e fácil processabilidade.

Também em 2014 foi depositado um pedido de patente por Arai et al. sob o número WO2014004900 A2, que trata da composição da resina benzoxazina, pré-impregnada, e o material compósito reforçado com fibras, especialmente com fibras de carbono.

Os estudos de caracterização do produto vêm ganhando destaque, como se pode notar no trabalho desenvolvido por Ishida e Rindusit (1998), que estuda o aumento da condutividade térmica da resina benzoxazina quando misturada a nitreto de boro ou em trabalho publicado em 2009 por Kimura, Matsumoto e Ohtsuka, que tratam de compósitos de resina de benzoxazina reforçada com fibras de vidro. Além disso, Xiao et al. (2010) fez um estudo da caracterização das propriedades mecânicas e térmicas de

compósitos de resina benzoxazina reforçada com fibra de vidro e fibras de PSA (polisulfonamida). Gu e Ran (2011) abordam no capítulo 28 do *Handbook* de resinas benzoxazinas (ISHIDA; AGAG, 2011), estudos a respeito dos compósitos de benzoxazina reforçados com fibra de vidro, fibra de carbono, fibras naturais e fibra de boro, bem como a sua caracterização mecânica.

Takeichi et al. (2014) estudaram a preparação e as propriedades de blendas poliméricas de benzoxazina de elevada massa molar e bismaleimida, que após misturadas sofreram tratamento térmico até a temperatura de 240°C. Este processo acarretou a formação de ligações cruzadas, com o aumento da temperatura de transição vítrea e da estabilidade térmica.

Ao nível nacional, Pereira (2011) apresentou em sua dissertação de mestrado um estudo do preparo de compósitos nanoestruturados de resina benzoxazina/NTC, bem como o estudo da cinética de cura da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados produzidos. Além disso, nesse estudo, foram feitas as caracterizações térmicas da resina benzoxazina curada e de seus compósitos nanoestruturados, bem como um estudo da cinética de cura por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) sob condições não-isotérmicas (dinâmicas). Os estudos de caracterização térmica foram realizados por meio do uso de termogravimetria, das análises dinâmico-mecânica, termomecânica e por DSC.

A partir desses ensaios pôde-se concluir que os nanotubos de carbono agem como catalisadores da cura da matriz de benzoxazina sem afetar suas temperaturas iniciais e finais de polimerização e que a adição de NTC não modifica a estabilidade térmica da resina benzoxazina e nem a temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos nanoestruturados, com exceção da adição de 0,1% em massa de NTC na matriz polimérica, que gera um aumento na T_g .

Untem et al. (2014) fez um estudo sobre cinética de degradação da resina benzoxazina pura e da mesma com NTC, baseando-se no modelo cinético de Ozawa-Wall-Flynn. A partir deste estudo foi demonstrado que a presença dos nanotubos de carbono não alterou a termoestabilidade da resina e, conseqüentemente, não há influência significativa no tempo de prateleira do material.

No entanto, pouco se tem publicado sobre a resina benzoxazina ou seus compósitos no Brasil. A bibliografia disponível também é escassa ou com acesso restrito. Não há, no Brasil, nenhum trabalho sobre o desenvolvimento de compósitos com esta resina, assim, a execução do presente trabalho vem ao encontro das

necessidades de subsídios para o domínio da produção e caracterização de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina para fins aeroespaciais, esportivos, náuticos, entre outros.

2.2 MATRIZ TERMORRÍGIDA DE RESINA BENZOXAZINA

As resinas benzoxazinas, também chamadas de polibenzoxazinas, foram sintetizadas pela primeira vez, por Holly e Cope, em 1944. Na década seguinte, uma grande variedade de tipos de resinas benzoxazinas e naftoxazinas foram sintetizadas e caracterizadas, visando o combate a tumores (ISHIDA; AGAG, 2011). Desde então, devido às necessidades crescentes da utilização de polímeros com elevadas propriedades mecânicas e térmicas, além de um baixo custo de fabricação, estudos vêm sendo realizados com resina benzoxazina (ISHIDA; AGAG, 2011; PEREIRA, 2011).

Estas resinas constituem uma nova classe de resinas fenólicas termorrígidas, que vem sendo utilizadas nas últimas décadas, uma vez que superam as propriedades mecânicas e térmicas das tradicionais resinas epóxis. Associada a estas vantagens, a resina benzoxazina apresenta excelentes propriedades como retardante de chama, quando comparada às resinas fenólicas, tradicionalmente utilizadas para esta finalidade na indústria aeroespacial (Figura 4). Desta forma, a resina benzoxazina é considerada como sendo um polímero de elevado desempenho, com alta resistência à temperatura, boa estabilidade dimensional, boas propriedades elétricas, elevada temperatura de transição vítrea, baixa absorção de umidade e que produz elevado teor de carbono fixo e alto módulo de elasticidade, quando comparada às resinas tradicionais (Tabela 2) (AGAG; TAKEICHI, 2006; CHERNYKH; LIU; ISHIDA, 2006; ISHIDA; ALLEN, 1996; NAKAMURA; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011).

As características únicas e mais interessantes desta classe de polímeros são a sua flexibilidade de *design* molecular extraordinariamente rica, que permite manipular uma variedade de arranjos moleculares, que conferem propriedades desejadas à referida matriz polimérica (ZHANG; ISHIDA, 2015).

A resina benzoxazina não necessita de catalisador e não gera subprodutos durante sua cura e pode ser sintetizada por meio de uma mistura de formaldeído, um derivado fenólico e uma amina primária (Figura 5). Além disso, as matérias-primas apresentam baixo custo e ampla disponibilidade no mercado, o que proporciona uma grande

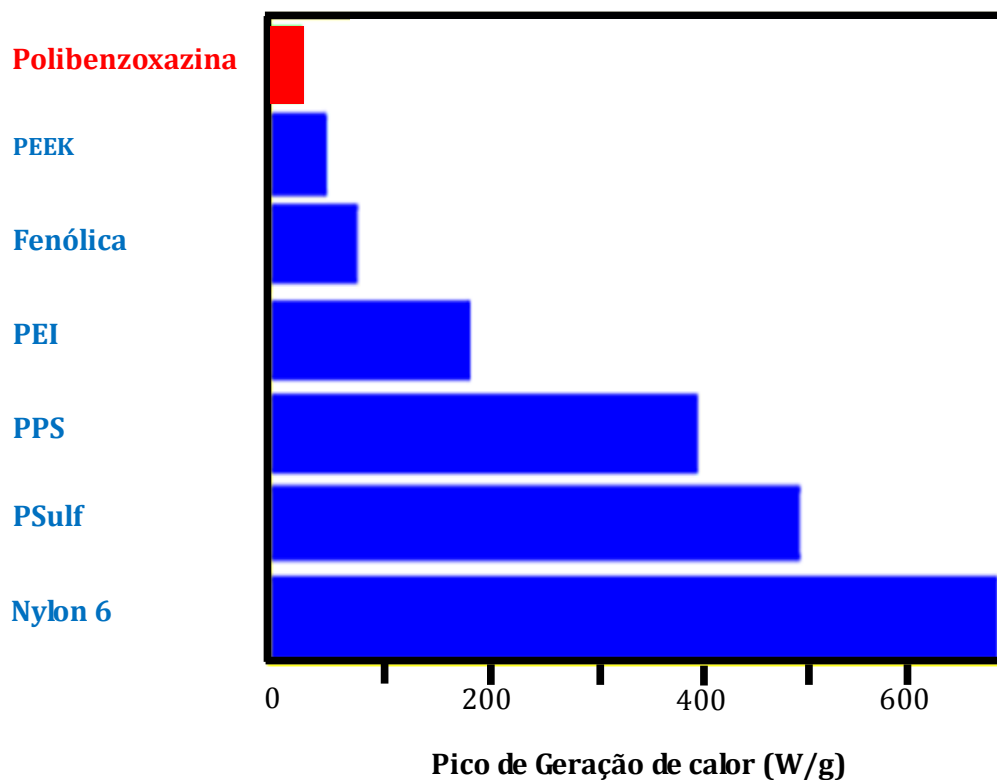
variedade de produtos (CHERNYKH; AGAG; ISHIDA, 2009; GHOSH; KISKAN; YAGCI, 2007; PEREIRA, 2011; SHEN; ISHIDA, 1999; WANG; ISHIDA, 2002).

Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas da resina benzoxazina e outros polímeros de alto desempenho.

Resina	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Módulo de armazenamento (GPa)	Alongamento na ruptura (%)	Massa específica (g.cm ⁻³)	Tg (°C)
Benzoxazina	44-64	4,3-5,2	1,8-2,2	1,0-2,4	1,22-1,25	150-260
Fenólica	35-62	2,7-4,8	-	1,5-2,0	1,24-1,32	~ 175
Epóxi	28-90	2,4	-	3-6	1,11-1,40	150-261
Bismaleimida	-	-	-	≤2,0	1,35-1,40	250-300

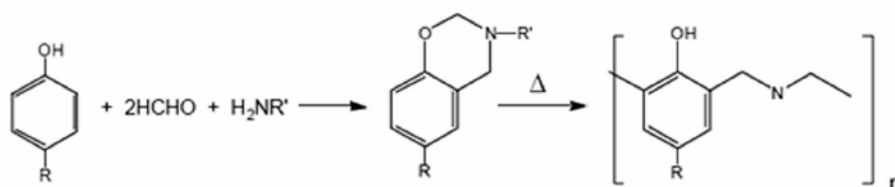
Fonte: (PEREIRA, 2011; SHEN, 1995)

Figura 4 - Quantidade de energia liberada (*heat release*) de alguns polímeros de alto desempenho.



Fonte: Adaptado de (ISHIDA, 2014; PEREIRA, 2011)

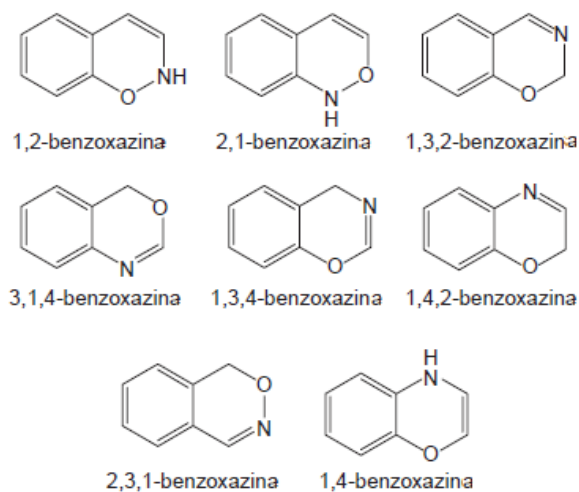
Figura 5 - Mecanismo de síntese da resina benzoxazina.



Fonte: (PEREIRA, 2011; SHEN; ISHIDA, 1999; WANG; ISHIDA, 2002)

As moléculas de benzoxazina são constituídas de um anel de oxazina (um anel heterocíclico, hexatômico com um átomo de oxigênio e um átomo de nitrogênio em sua composição) que está ligado a um anel benzênico com grupos funcionais reativos. Dependendo da posição dos heteroátomos (Figura 6), diferentes estruturas são formadas, modificando as características do produto final (ISHIDA; AGAG, 2011).

Figura 6 ó Oito principais isômeros da resina benzoxazina.



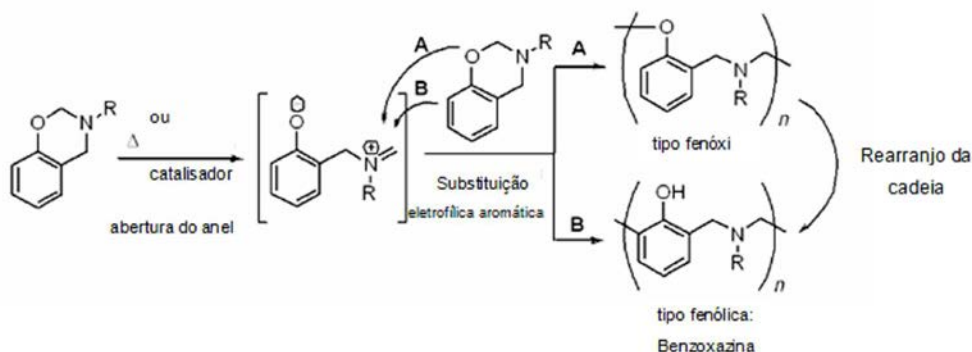
Fonte: (ISHIDA; AGAG, 2011)

Os mecanismos de cura destas resinas se baseiam na abertura do anel de oxazina via catiônica, por meio de um cátion imínio (imina protonada), por ação do calor ou de um agente catalisador, formando um intermediário poliéter, que rapidamente sofre rearranjo da cadeia principal, resultando no polímero final tipo fenólico denominado benzoxazina (Figura 7) (PEREIRA, 2011). Dependendo do radical presente no monômero da resina benzoxazina, representado na reação por R, pode-se obter produtos

com os mais diferentes comportamentos térmicos e mecânicos (AGAG; TAKEICHI, 2006; ISHIDA; ALLEN, 1996; CHERNYKH; LIU; ISHIDA, 2006; PEREIRA, 2011).

Com base nos estudos realizados por RIESS e seus colaboradores (1985) foi possível observar que a reação de polimerização ocorre preferencialmente na posição *orto*, quando comparada às demais posições. A reação na posição *para* é possível, desde que exista uma maior energia de ativação, o que gera uma menor taxa de reação nesta posição, quando comparada à posição *orto*. Já a posição *meta* pode ser reativa quando esta é submetida a elevadas temperaturas e/ou longo tempo de polimerização (ALLEN; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011; RIESS et al., 1985).

Figura 7 - Mecanismo de cura da resina benzoxazina.



Fonte: (PEREIRA, 2011)

Todas as vantagens anteriormente citadas, acrescidas do fato desta resina ser armazenada em condição ambiente, ou seja, não necessita de refrigeração para retardar o seu processo de cura, vem ao encontro das necessidades do mercado, principalmente aeronáutico, fazendo com que estudos visando viabilizar a processabilidade e as propriedades mecânicas destas resinas, tais como, a incorporação de cargas na matriz benzoxazina para a fabricação de compósitos e/ou a fabricação de blendas poliméricas estejam sendo desenvolvidos (KISKAN; AYDOGAN; YAGCI, 2009; KISKAN; GHOSH; YAGCI, 2010).

No entanto, algumas limitações para o uso desta resina devem ser mencionadas, tais como: os monômeros são geralmente gerados e utilizados na forma de pó, o que dificulta seu processamento e sua transformação em filmes finos; os polímeros são frágeis, devido à baixa massa molar e a temperatura necessária para sua cura é elevada (tipicamente próxima a 200°C, atingindo em alguns casos, 250°C) (KISKAN; GHOSH; YAGCI, 2010; TAKEICHI; AGAG, 2006).

Várias estratégias vêm sendo desenvolvidas com o intuito de facilitar a processabilidade e as propriedades mecânicas destas resinas; dentre estas, pode-se destacar a produção de copolímeros baseados em epóxi e benzoxazina sintetizados por Ishida e Allen (1996) que, a partir dos resultados obtidos por análises de DMA (análise dinâmico-mecânica) e de resistência mecânica evidenciaram grandes melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas destes materiais (ISHIDA; ALLEN, 1996; KISKAN; AYDOGAN; YAGCI, 2009; KISKAN; GHOSH; YAGCI, 2010) ou o desenvolvimento de uma nova classe de resinas benzoxazinas de alto desempenho feito por Zhang e Ishida (2015). Esta resina denominada poli(co-benzoxazol-imida) apresenta possibilidades de uso como um termorrígido de alto desempenho, com baixo custo e fácil processabilidade.

2.2.1 Resina benzoxazina de alto desempenho

Visando melhorar as características de processabilidade e fabricação das resinas benzoxazinas foram sintetizadas as poli(co-amidas-imidas) ou (PAI)s, que foram desenvolvidas como materiais alternativos, que oferecem um excelente equilíbrio entre a processabilidade e a estabilidade térmica. Esta resina aromática possui característica equilibrada entre as poliamidas e as poliimidas, tais como elevada estabilidade térmica e as boas propriedades mecânicas em conjunto com a facilidade de processabilidade (IMAI, 1996; ZHANG; ISHIDA, 2015).

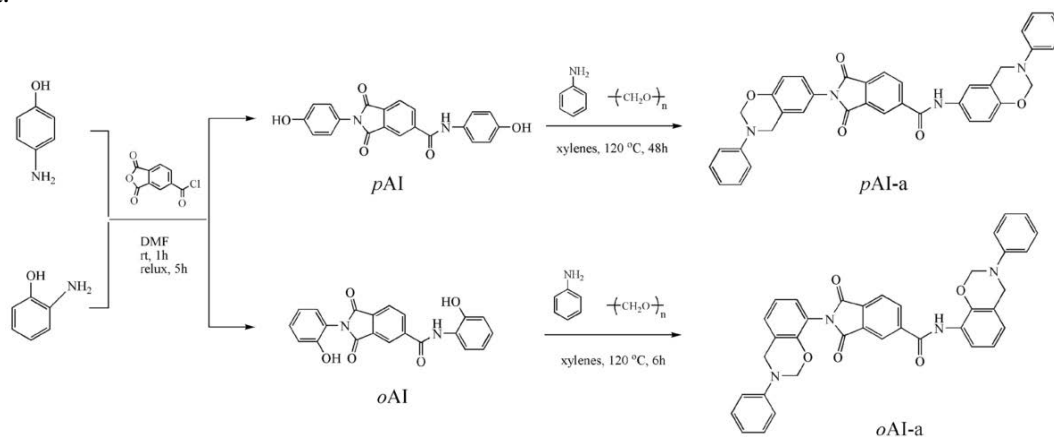
A síntese das PAIs se baseia na incorporação de grupos amida e imida em um composto de benzoxazina. As PAIs também são usadas como precursores dos polibenzoxazois (PBO), que por sua vez podem ser produzidos de forma a aumentar a sua processabilidade (ZHANG; ISHIDA, 2015).

Os polibenzoxazois (PBO) são uma classe de polímeros heterocíclicos de alto desempenho que possuem uma elevada resistência mecânica, excelente estabilidade térmica e interessantes propriedades fotofísicas (JAFFE et al., 1992; MEADOR, 1998; ZHANG; ISHIDA, 2015). No entanto, a elevada rigidez do PBO traz também as dificuldades em sua síntese e processabilidade (ZHANG; ISHIDA, 2015).

Como é mostrado em um trabalho recente de Liu e Ishida (2014), durante a síntese da PAI, ambos os monômeros funcionais de benzoxazina (*para* e *orto*-amida-imida benzoxazina), podem ser produzidos. No entanto, a benzoxazina funcionalizada

orto-amida-imida mostra grandes vantagens em relação à benzoxazina *para*-amida-imida, tanto na síntese dos monômeros de benzoxazina, como na facilidade de processamento, o que é raro para as resinas de elevado desempenho (ZHANG; ISHIDA, 2015) (Figura 8).

Figura 8 Síntese dos monômeros funcionalizados de benzoxazina *para* e *orto*-amida-imida.



Fonte: (ZHANG; ISHIDA, 2015)

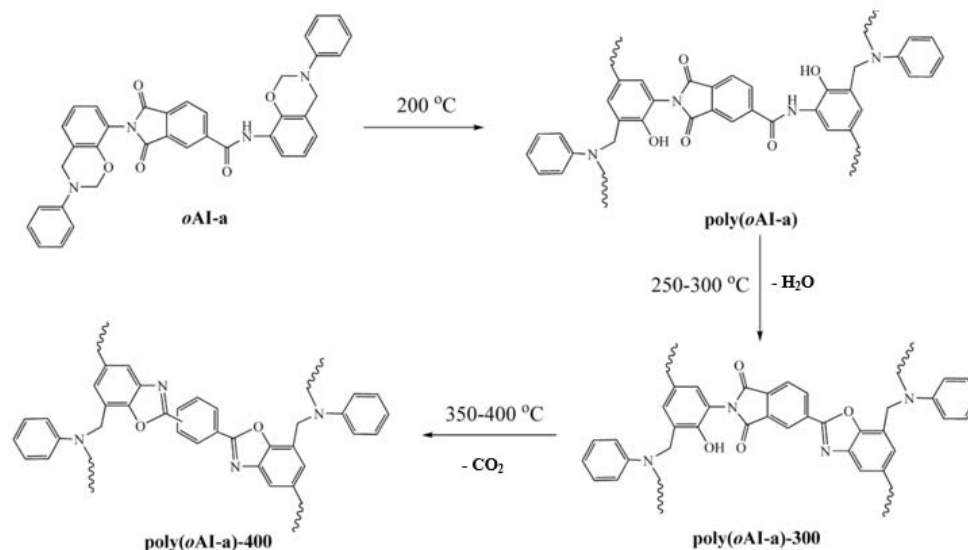
O número de moles de água produzido por unidade de repetição química da benzoxazina funcionalizada *orto*-amida-imida é o mesmo que o produzido pela benzoxazina *o*-amida (síntese tradicional). No entanto, a massa molar da unidade de repetição química neste caso é muito maior, reduzindo, assim, a quantidade de água gerada por unidade de massa, minimizando a possibilidade de formação de bolhas de gás. Além disso, a conversão térmica para formar os polibenzoxazóis a partir de benzoxazinas funcionalizadas *orto*-amida-imida podem ser realizadas a partir da liberação gradual de água e CO₂ em uma ampla gama de temperaturas de 250-400 °C, o que evita a formação de mais estruturas porosas durante o processamento (Figura 9) (ZHANG; ISHIDA, 2015).

As PAIs produzidas por ligações cruzadas a partir da benzoxazina funcionalizada *orto*-amida-imida, ao sofrerem subsequente conversão térmica dão origem às poli(co-benzoxazóis-imidas) que são mais termicamente estáveis. Além disso, o poli(co-benzoxazol-imida) pode também submeter-se a uma nova conversão térmica para formar o poli(benzoxazol) (ZHANG; ISHIDA, 2015).

Em comparação com as metodologias tradicionais, que convertem as *orto*-hidróxi poliimidas e as *orto*-hidróxi poliamidas em polibenzoxazóis, a síntese do

poli(benzoxazol) é fácil de ser realizada, possui baixo custo (começa a partir de compostos de baixo custo de benzoxazina até dar origem a compostos aromáticos muito caros de bis-aminofenóis) e seu composto é fácil de processar, sendo, portanto, um método alternativo para a produção de resinas termicamente mais estáveis (ZHANG; ISHIDA, 2015).

Figura 9 ó Comportamento térmico dos isômeros *orto* da benzoxazina co-amida-imida.



Fonte: (ZHANG; ISHIDA, 2015)

2.3 REFORÇO DE FIBRA DE CARBONO

Segundo Levy Neto e Pardini (2006), com o início da utilização de reforços de elevado desempenho na indústria aeroespacial, a fabricação de compósitos poliméricos avançados recebeu um impulso significativo na década de 1960. No processamento de compósitos, os reforços podem ser utilizados na forma de fibras descontínuas ou contínuas ou na forma particulada. Entretanto, os reforços para serem utilizados em compósitos estruturais devem ser aglutinados por uma matriz. A ideia básica do processamento de materiais compósitos é impregnar o reforço com uma determinada matriz, de tal forma que ao final do processo o componente sólido, com geometria definida, esteja praticamente em condições de ser utilizado (LEVY NETO; PARDINI, 2006; MAZUR, 2010).

As fibras são mais resistentes que a matriz e suportam a maior parte da carga aplicada, no entanto, as tensões aplicadas cessam nas extremidades das fibras (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; SANTOS; GARCIA, 2007). Para que exista uma boa interação na interface fibra/matriz geralmente é necessária à presença de grupos funcionais atuando nesta região (CLINT, 2001; DILSIZ; WIGHTMAN, 2000; SANTOS; GARCIA, 2007).

Dentre as formas de utilização das fibras em compósitos poliméricos avançados, as fibras contínuas são os materiais mais empregados como reforço. As fibras contínuas apresentam máxima transferência de carga, quando apresentam comprimento igual à maior dimensão de uma peça. Em geral, o reforço é constituído de cabos de fibras com milhares de monofilamentos de diâmetros da ordem de 5 a 20 μm , dependendo do tipo de fibra, possibilitando, assim, sua fabricação em máquina têxtil (BANDEIRA, 2011; BRITO JUNIOR, 2007; CALLISTER JR, 1997; LEBRÃO, 2008; MAZUR, 2010; NOGUEIRA, 2004).

Os principais materiais utilizados como reforços são as fibras de vidro, aramida e carbono, sendo que as fibras de carbono disponíveis comercialmente possuem valores superiores de módulo de elasticidade, dentre estas (Tabela 3). Estas fibras apresentam, também, baixos valores de massa específica ($\sim 1,8 \text{ g.cm}^{-3}$), excelente resistência à fadiga, amortecimento a vibrações, elevada resistência térmica, boa estabilidade dimensional, boa resistência elétrica e são quimicamente inertes (BRITO JUNIOR, 2007; CALLISTER JR, 1997; LEBRÃO, 2008; MAZUR, 2010; NOGUEIRA, 2004).

Além das características superiores mencionadas anteriormente, as fibras de carbono são as mais utilizadas para a fabricação dos compósitos poliméricos estruturais, devido ao seu relativo baixo custo e sua boa relação custo-benefício com a diminuição de até 25% do custo final de obtenção e redução de peso de 20% a 30%, quando comparados às estruturas em alumínio (ALMEIDA, 2000; BOTELHO, 2002; BOTELHO; SCHERBAKOFF; REZENDE, 2001; CALLISTER JR, 2006; CÂNDIDO; REZENDE; LEVY NETO, PARDINI, 2006; MAZUR, 2010; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

São denominadas como fibras de carbono, todos os produtos filamentosos compostos por cerca de 90% de átomos de carbono com filamentos de 5 a 15 μm de diâmetro, produzidos normalmente, a partir de três diferentes matérias-primas (a viscose *-rayon*; o piche de petróleo e a poliácrlonitrila). Dentre estes, as fibras de carbono originadas da poliácrlonitrila (PAN), a partir dos processos de oxidação-estabilização,

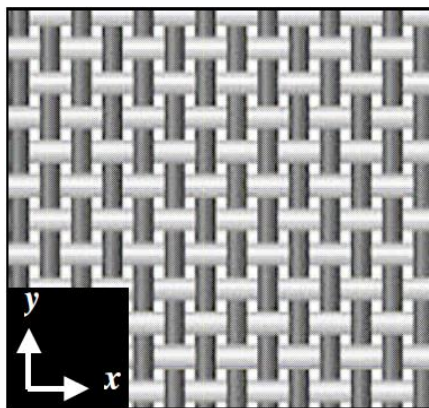
carbonização ou grafitação, são as mais utilizadas, visto que esta fornece as fibras de carbono com melhor homogeneidade dos valores de resistência mecânica para aplicações em compósitos avançados leves, especialmente para a indústria aeroespacial (BANDEIRA, 2011; LEBRÃO, 2008; MAZUR, 2010; ORTIZ, 2008).

Tabela 3: Propriedades mecânicas de fibras de reforço.

Propriedades	Vidro	Aramida	Carbono
Massa específica (g/cm^3)	2,45	1,47	1,77
Módulo de elasticidade longitudinal E_1 (GPa)	71	14	224
Módulo de elasticidade transversal E_2 (GPa)	71	4,2	14
Coefficiente de Poisson ν_{12}	0,22	0,35	0,2
Módulo de Cisalhamento (GPa)	30	12	14
Resistência à tração longitudinal (MPa)	3500	2800	2100
Elongação (%)	3,5	2,3	0,6
Coefficiente de expansão térmica α_1 (10^{-6} K^{-1})	6	-4	-1

Fonte: Adaptado de (BRITO JUNIOR, 2007)

Figura 10 - Representação esquemática do reforço de tecido tipo *Plain Weave* com trama (x) e urdume (y).



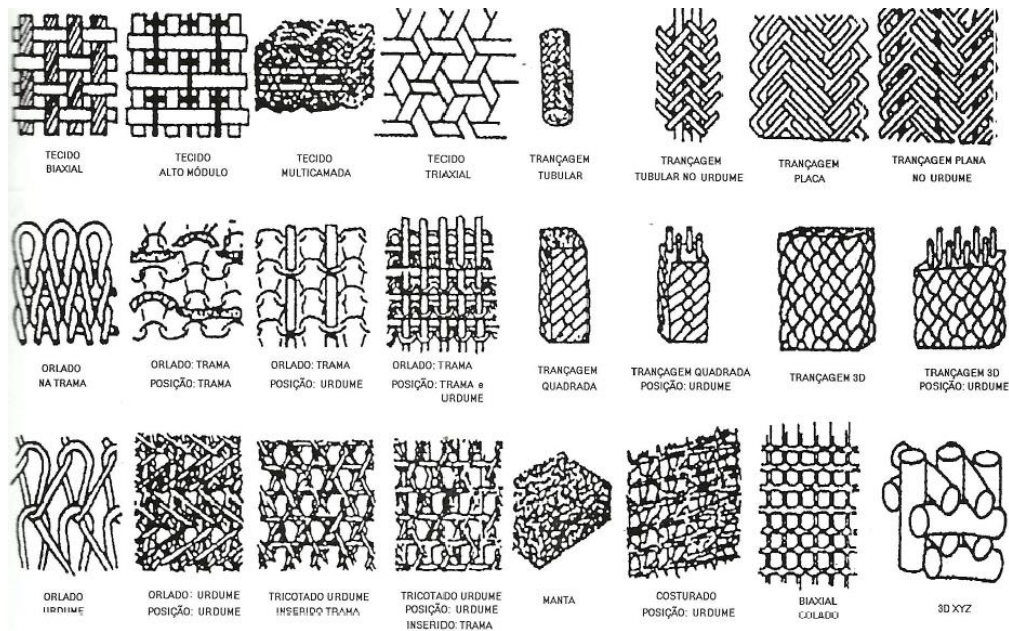
Fonte: (MAZUR, 2010)

A forma mais comum de reforço têxtil para compósitos são os tecidos que, por sua vez, são constituídos de uma estrutura bi ou tri direcional. O processo de tecelagem é uma das formas mais antigas de processamento de materiais e consiste basicamente no entrecruzamento em posições mutuamente perpendiculares, alternadas nas posições superior e inferior, que obedecem a um determinado padrão das mechas de fibras arremetidas em um tear. A orientação bidirecional é constituída por duas direções

principais: urdume (comprimento do rolo de tecido, direção 0°) e trama (largura do rolo de tecido, direção 90°) (Figura 10). Esta estrutura é caracterizada pelo espaçamento entre as mechas adjacentes, a porcentagem de fibras em cada direção e pelo grau de empacotamento das mechas (BOTELHO, 2002; MAZUR, 2010).

O arranjo multidirecional de fibras de reforço permite a manufatura de compósitos com propriedades isotrópicas pela utilização adequada de orientação e interconexão de cabos e fibras de reforço. Isto permite um aumento na tenacidade à fratura devido ao bloqueio da propagação de trinca, bem como o favorecimento de outros processos que consomem energia durante a fratura (Figura 11) (BOTELHO, 2002; MAZUR, 2010).

Figura 11 ó Exemplo típico de preformas usadas na manufatura de compósitos estruturais.



Fonte: (BOTELHO, 2002)

Os compósitos obtidos com tecidos têm uma região entre lâminas (interlaminar) de menor resistência, dessa forma, a aplicação desse tipo de compósito em estruturas deve sempre levar essa limitação em consideração (LEVY NETO; PARDINI, 2006; MAZUR, 2010).

2.4 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS

Algumas técnicas de processamento tais como pultrusão, bobinagem (enrolamento de filamentos ó *filament winding*) e processos de produção de *prepreg* permitem a obtenção de componentes em materiais compósitos. No entanto, a seleção do processo de manufatura para este fim deve levar em conta, principalmente, o tamanho e a geometria da peça, a microestrutura desejada, incluindo o tipo de reforço e a matriz, o desempenho e a avaliação mercadológica (FERRARI, 2005; LEVY NETO; PARDINI, 2006; MAZUR, 2010).

O processamento de compósitos pode ser classificado, basicamente, de duas maneiras: pelo tipo de matriz a ser utilizado (poliméricas, cerâmicas e metálicas), ou pelo tipo de processo utilizado para a obtenção do compósito, ou seja, processamento via fase líquida, gasosa ou pelo uso de partículas sólidas (FERRARI, 2005; LEVY NETO; PARDINI, 2006; MAZUR, 2010).

Nesta tese, será abordado apenas o processamento de compósitos poliméricos produzidos a partir de *prepregs* de tecido de carbono/resina benzoxazina com a utilização de um sistema de moldagem por compressão a quente.

2.4.1 Pré-impregnados

Segundo Costa (2002), os pré-impregnados podem ser definidos como sendo uma mistura de fibras de reforço com um determinado polímero termoplástico (*semi prepreg*) ou termorrígido não curado em uma fração específica em volume (COSTA, 2002). Este consiste em um produto intermediário, pronto para ser usado no processamento de manufaturados (HEXCEL, 2014). Nos *prepregs* disponíveis no mercado, o reforço pode ser unidirecional, quando as fibras de reforço estão presentes em uma única direção ou multidirecional, quando as fibras de reforço se encontram em duas ou mais direções (FERRARI, 2005).

Atualmente, as matrizes poliméricas termorrígidas mais utilizadas na impregnação de fibras para a produção dos *prepregs* são as resinas epóxi, fenólica e poliimida. Estudos mais recentes têm considerado as matrizes termoplásticas na obtenção de alguns compósitos com fibras de vidro, carbono ou aramida, tanto na forma de tecidos

quanto na de fitas unidirecionais (*semipregs*) (ASM INTERNATIONAL COMMITTE, 1987; COSTA, 2002).

A utilização de pré-impregnados no processamento de compósitos apresenta uma série de vantagens, dentre as quais a facilidade de processamento, pois mantém a integridade física do reforço durante o seu manuseio para a moldagem, menor custo de fabricação, redução do consumo de energia, redução no número de partes e controle adequado da fração volumétrica de fibras. Além disso, a otimização da relação peso e desempenho pode ser realizada, bem como a melhoria do desempenho das propriedades mecânicas, resistência à corrosão, a facilidade de reparo e o ajuste do grau de polimerização da matriz impregnante, de modo a facilitar o processamento (COSTA, 2002; FERRARI, 2005; PARDINI; PERES, 1996).

Várias técnicas podem ser utilizadas na fabricação de estruturas em compósitos poliméricos; dentre estas se podem citar a transferência de resina (RTM ou VARTM), a moldagem e a laminação em uma autoclave. Esta última, usando pré-impregnados ou *prepregs*, é uma das formas mais utilizadas pela indústria aeroespacial para produzir compósitos poliméricos (COSTA, 2002; FERRARI, 2005). Neste processo, o *prepreg* é laminado dispondo-se camadas sucessivas sobrepostas (laminação), de forma manual (*Hand layup*) ou automatizada (*Automatic fiber placement* ou *Automatic tape laying*) (ORTIZ, 2008). O arranjo das camadas pode ser unidirecional (todas as camadas em uma única direção) ou as camadas podem ser dispostas em ângulos (multidirecional - como por exemplo em ângulos de $0^{\circ}/90^{\circ}$ ou $0^{\circ}/90^{\circ}/\pm 45^{\circ}$, entre outras). Posteriormente, o sistema é pressurizado e submetido ao tratamento térmico para a cura da resina e, por fim, condicionado termicamente para alívio das tensões originadas durante o processo de cura (HAHN; PAGANO, 1975; MELO; RADFORD, 2005; ORTIZ, 2008).

As particularidades de cada processo irão determinar a fração volumétrica de fibras no compósito que pode variar de 40 a 70% (as indústrias de materiais aeroespaciais utilizam uma faixa mais estreita de 50 a 65%) que, teoricamente permite boa transferência da carga entre fibras e matriz (FERRARI, 2005; MIL-HDBK-17-2F, 2002; PARDINI; PERES, 1996). bem como fazer com que o compósito apresente um volume de vazios inferior a 2% e que a cura seja realizada de forma a garantir um grau de cura da peça superior a 98%, o que torna importante o conhecimento e o controle do processo de cura do *prepreg* (FERRARI, 2005; PARDINI; PERES, 1996; SCHWARTZ, 1983).

2.5 PROCESSO DE CURA

O processo de cura refere-se à polimerização e à formação de ligações cruzadas nos polímeros termorrígidos. Para estes polímeros, a reação de cura está diretamente relacionada com a obtenção de peças. Por isso, moldes com boa estabilidade às variações de temperatura durante o processo de cura, bem como a velocidade e o tempo de cura são parâmetros fundamentais para a obtenção de compósitos de boa qualidade e baixo custo (ARTMANN, 2008; CÂNDIDO, 2001; FERRARI, 2005).

Todo o processo visa assegurar que as diferentes camadas se unam de forma apropriada, com a matriz intacta e capaz de manter o reforço, logo, este ciclo deve ser cuidadosamente regulado para obter os melhores resultados possíveis (FERRARI, 2005).

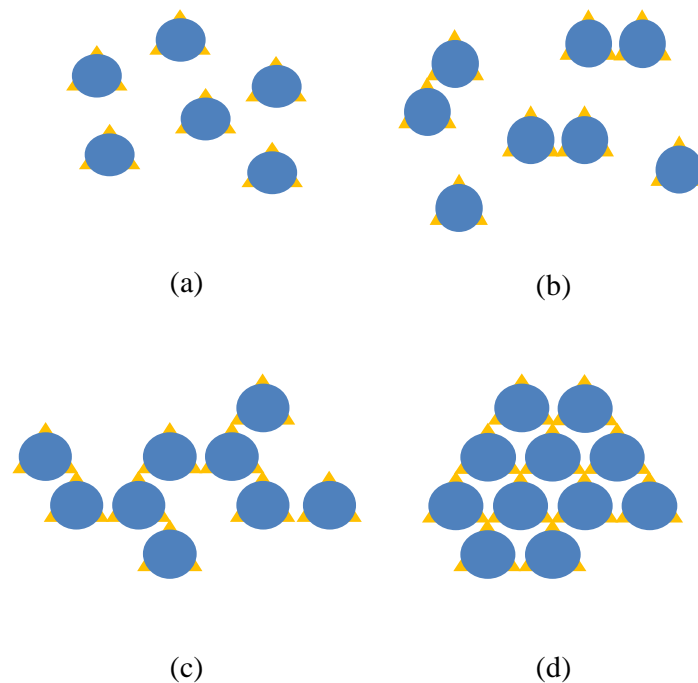
O processo de cura pode ser dividido em quatro estágios (Figura 12 a, b, c e d). No primeiro estágio, a resina, ainda na forma de monômero, possui um baixo grau de conversão. Com o acréscimo da temperatura ou tempo tem-se o início da formação de oligômeros em pontos separados da massa reativa. Com a continuidade do processo, as cadeias lineares crescem rapidamente, se ramificam e se unem. Posteriormente, ocorrerá a formação de ligações cruzadas (11 a 50% das ligações totais) entre as cadeias laterais e, conseqüentemente, um aumento da massa molar do sistema (FERRARI, 2005).

Quando a cura está completa, ocorre uma restrição dos movimentos rotacionais e translacionais entre as cadeias, devido às ligações químicas primárias (covalentes) presentes. Estas ligações necessitam de uma elevada quantidade de energia para serem rompidas, o que acarreta, usualmente, o rompimento das ligações da cadeia polimérica e a conseqüente degradação do mesmo (FERRARI, 2005).

Os sistemas de pré-polímero reativo apresentam duas transições estruturais. A primeira, denominada gelificação, onde ocorre a formação inicial de uma rede tridimensional. Neste estágio, a molécula linear ou ramificada, sofre uma transformação, dando origem a uma estrutura tridimensional, com a formação de um gel elástico (FERRARI, 2005; HALLEY; MACKAY, 1996; LEE; GILLHAM, 2003; LEE; NEVILLE, 1967). A segunda transição corresponde à passagem de um material no estado líquido ou borrachoso para um estado vítreo. Este processo é denominado de vitrificação e a reação pode se dar de forma completa ou incompleta. Neste segundo

caso, a cinética de reação é afetada pela viscosidade que é uma função do grau de cura e da temperatura do processo (ENNS; GILLHAM, 1983; FERRARI, 2005).

Figura 12 ó Etapas do processo de cura: (a) Etapa inicial a partir de um monômero; (b) Segunda etapa: ocorre a formação de oligômeros; (c) Terceira etapa: ocorre a polimerização atingindo o ponto de gel; (d) Etapa final: cura.



Fonte: Adaptado de (FERRARI, 2005; PRIME, 1981)

O parâmetro fundamental para o controle da heterogeneidade da densidade de ligações cruzadas do processo como um todo é a difusão. Este parâmetro afeta as propriedades finais dos compósitos (FERRARI, 2005; GILLHAM, 1982; PRIME, 1981).

O processo de cura tem início, geralmente, por ativação térmica, luz ou radiação e é realizado em autoclave, prensas, estufas, UV ou por qualquer outro método que permita a aplicação de pressão e calor de forma uniforme e controlada para a obtenção de peças com boa qualidade final (FERRARI, 2005).

Independente do ciclo de cura escolhido, o mesmo deve proporcionar uma série de condições básicas que permita a obtenção de peças com qualidades físico-químicas aceitáveis, tais como:

- Eliminação de vazios ó Vazios correspondem a falhas na estrutura do compósito onde, normalmente, há o aprisionamento de ar. Estes pontos facilitam a propagação de trincas, prejudicando as características mecânicas da peça (FERRARI, 2005; MONTORO, 2014).
- Remoção de solventes ó Em alguns casos, para diminuir a viscosidade e facilitar a impregnação do reforço, a matriz é dissolvida em solvente apropriado. No entanto, se este solvente permanecer durante o processo de cura, pode vir a criar vazios que afetam as propriedades mecânicas do sistema (FERRARI, 2005; MONTORO, 2014).
- Impregnação do reforço ó Quanto maior o grau de recobrimento do reforço, melhor o desempenho do compósito. Um recobrimento adequado do reforço, que pode ser facilitado por uma baixa viscosidade da matriz, e reduz a porosidade das peças após a cura (FERRARI, 2005; MONTORO, 2014).
- Consolidação ó Visa assegurar que as partes que formam o compósito se unam para suportar os esforços aplicados sobre o material. No caso de *prepregs*, a espessura inicial é 21% maior que a espessura da peça que se deseja obter. A aplicação de pressão acrescido da baixa viscosidade da matriz reduz a espessura até o ponto desejado com consequente diminuição do número de vazios (FERRARI, 2005; MONTORO, 2014).
- Remoção de resina ó Este tópico não é válido para *prepregs* denominados *neat resin*, que possuem o conteúdo fixo de resina e são utilizados em estruturas monolíticas, não sendo necessária a utilização de tecidos absorvedores para retirar o excesso de resina.

Para as demais resinas, a fim de garantir que durante o processo haja um recobrimento adequado de todo o reforço, é acrescido um excesso de 5 a 7% de resina no material inicial. No entanto, este excesso deve ser removido; para isso, materiais absorvedores, que aproveitam a mudança de viscosidade durante o ciclo de cura, são usados (ANCELOTTI JR, 2011; FERRARI, 2005; MONTORO, 2014).

Um ciclo de cura inadequado pode causar uma série de variações na estrutura do material e, conseqüentemente, uma distribuição heterogênea das propriedades do

compósito. Com isso, uma diminuição da vida útil, devido às solicitações sofridas durante seu uso, é observada. No entanto, isto pode ser evitado pelo uso de um processo de obtenção de compósitos adequado, bem como um ciclo de cura apropriado (FERRARI, 2005; MONTORO, 2014).

O gráfico da Figura 13 representa um diagrama transformação-tempo-temperatura (TTT) para um processo de cura isotérmico, baseando-se na representação dos diferentes estados da resina durante sua vida. Estas diferentes fases são denominadas: líquida, elastomérica, vítrea não gelificada, vítrea gelificada e região de degradação térmica do material (ASM INTERNATIONAL COMMITTEE, 1987; FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

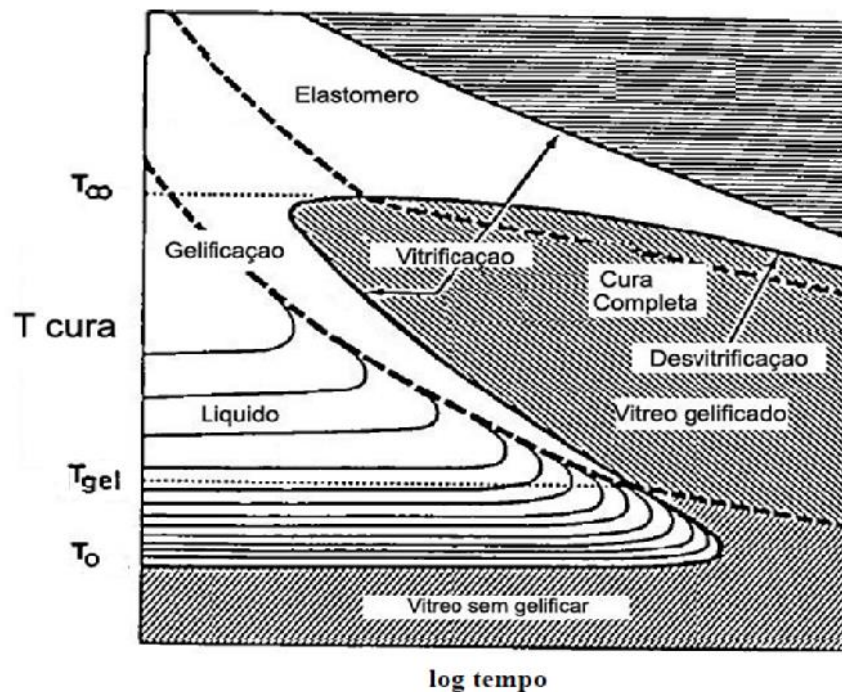
A escolha da temperatura mais adequada de cura depende das características da matriz. No entanto, traçando-se uma linha horizontal paralela ao longo do tempo, a partir da temperatura de cura desejada, é possível acompanhar as transformações das diferentes zonas num aquecimento isotérmico (ASM INTERNATIONAL COMMITTEE, 1987; FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

No gráfico da Figura 13, a temperatura de transição vítrea é representada por T_o . Abaixo desta temperatura o material encontra-se em uma fase vítrea não gelificada com mobilidade reduzida das cadeias e, conseqüente, baixo número de colisões efetivas, acarretando em baixo grau reacional. Devido a estas características, temperaturas inferiores a T_o são mais adequadas para armazenamento das resinas (ASM INTERNATIONAL COMMITTEE, 1987; FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

A temperatura de gelificação (T_{gel}) caracteriza a temperatura mínima necessária para o início do processo de cura. A cura pode ser realizada até a T_o , no entanto, curas completas (100%) são difíceis de serem obtidas, devido aos sítios reacionais isolados formados durante o processo. Nesta faixa de temperaturas (entre T_{gel} e T_o), a gelificação e a vitrificação ocorrem simultaneamente e o líquido apresenta inicialmente um comportamento viscoelástico, sendo este comportamento alterado posteriormente para um comportamento borrachoso e depois para um comportamento vítreo (ASM INTERNATIONAL COMMITTEE, 1987; FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

No intervalo compreendido entre as regiões de T_{gel} e T_o , a resina encontra-se em estado líquido, onde esta pode reagir continuamente sem gelificar. Esta região é adequada para a cura, visto que a mobilidade entre as cadeias é máxima, apresentando cerca de 10^{11} colisões por segundo (ASM INTERNATIONAL COMMITTEE, 1987; FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

Figura 13 ó Diagrama TTT.



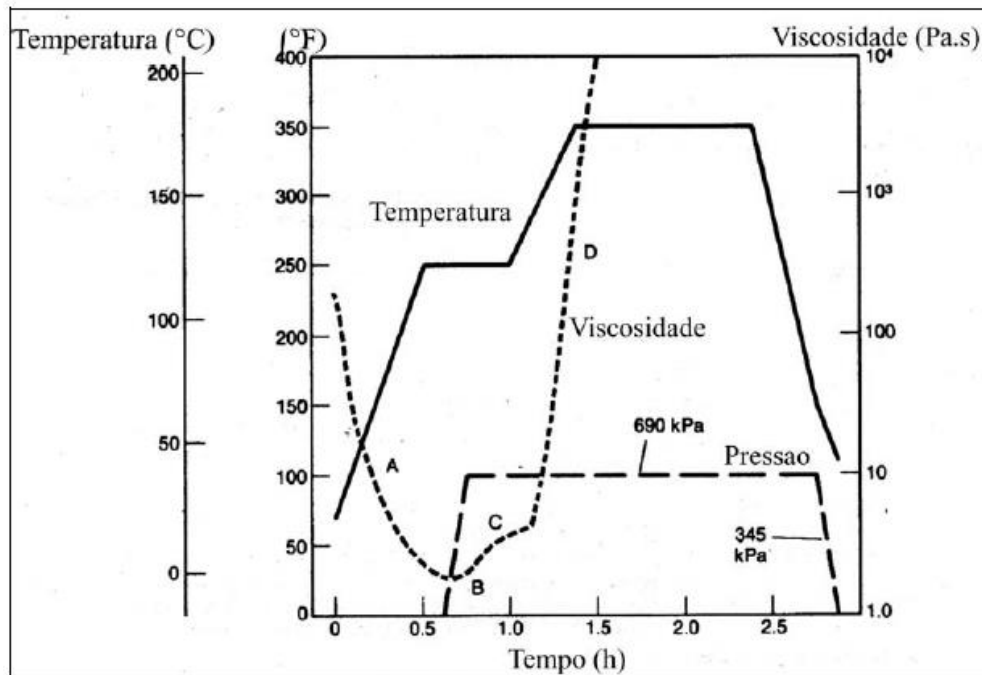
Fonte: (FERRARI, 2005)

Temperaturas superiores às da região elastomérica representam a temperatura de degradação da resina (ASM INTERNATIONAL COMMITTE, 1987; FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

O ciclo de cura apresentado na Figura 14 mostra os patamares de temperatura, de pressão e os valores de viscosidade de um sistema típico para uma resina utilizada em um pré-impregnado (ASM INTERNATIONAL COMMITTE, 1987; FERRARI, 2005).

O ponto A da curva de viscosidade apresenta a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura. A partir desse ponto, a resina começa a reagir formando oligômeros e, posteriormente, durante o período da primeira isoterma, há a formação de reticulações e o conseqüente aumento da viscosidade (ponto B) (ASM INTERNATIONAL COMMITTE, 1987; FERRARI, 2005). Posteriormente, a temperatura é elevada para acelerar a reação e a curva de viscosidade apresenta uma diminuição em sua inclinação (ponto C) evidenciando a diminuição da viscosidade da reação em função da temperatura e a conseqüente formação de produto (ASM INTERNATIONAL COMMITTE, 1987; FERRARI, 2005). Após este ponto, a viscosidade aumenta rapidamente até atingir o ponto de gel (ponto D) (ASM INTERNATIONAL COMMITTE, 1987; FERRARI, 2005).

Figura 14 ó Ciclo de cura e valores de viscosidade típicos de uma resina curada em duas etapas a 175°C (250°F).



Fonte: (ASM INTERNATIONAL COMITTE, 1987; FERRARI, 2005)

A pressão deve ser aplicada na resina líquida, ou seja, quando a resina apresentar seus menores índices de viscosidade, sendo conseqüentemente, importante que a resina atinja o estado líquido antes de sofrer o processo de gelificação (ASM INTERNATIONAL COMITTE, 1987; FERRARI, 2005).

2.5.1 Moldagem por Compressão a Quente

O processo de moldagem por compressão a quente é uma das técnicas mais utilizadas atualmente no processamento de compósitos estruturais, devido à sua versatilidade e à possibilidade de incorporar fibras longas ou picadas no compósito polimérico. No entanto, existem vários processos que permitem aplicação de calor e pressão para curar e para obter compósitos poliméricos; dentre os mais comuns, podem ser citados a cura em autoclave, estufas e UV, entre outras. Em todos os casos, o aquecimento e a pressão devem ser controlados e uniformemente distribuídos sobre toda a superfície da peça para que não haja falhas no processo de cura, e conseqüentemente,

no produto final (FERRARI, 2005; MAZUR, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Esse processo é também conhecido como a técnica que fornece compósitos como chapas moldadas (SMC - *Sheet Molding Compound*), cuja principal utilização é a de precursora na fabricação de peças nas indústrias automotiva, aeronáutica, entre outras (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Os compósitos poliméricos laminados obtidos via moldagem por compressão a quente podem ser processados a partir do empilhamento de várias camadas de pré-impregnados ou semipregs, dentro de um molde metálico, previamente preparado, que são posteriormente submetidos à ação de calor e pressão. A espessura do material resultante é previamente calculada, levando-se em consideração o número de camadas empilhadas (LEVY NETO; PARDINI, 2006; MAZUR, 2010; NOGUEIRA, 2004; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Para a obtenção do pré-impregnado, o reforço, constituído por fibras em diferentes arranjos (com orientação definida ou não), é colocado em contato com o polímero termorrígido/termoplástico, que pode estar na forma de filmes, pós, grânulos, fundido/líquido ou em solução. No caso de compósitos poliméricos estruturais de uso aeronáutico, o reforço é constituído, geralmente, por filamentos contínuos de fibras de carbono, na forma de cabos ou tecidos (MAZUR, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Durante o processo de obtenção de compósitos pré-impregnados ou semipregs via moldagem por compressão a quente, podem ocorrer quatro mecanismos básicos, que são (MAZUR, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011):

É Percolação do polímero fundido/líquido através e ao longo das fibras.

É Escoamento do polímero fundido/líquido transversal às fibras.

É Cisalhamento intralaminar ao longo da direção das fibras.

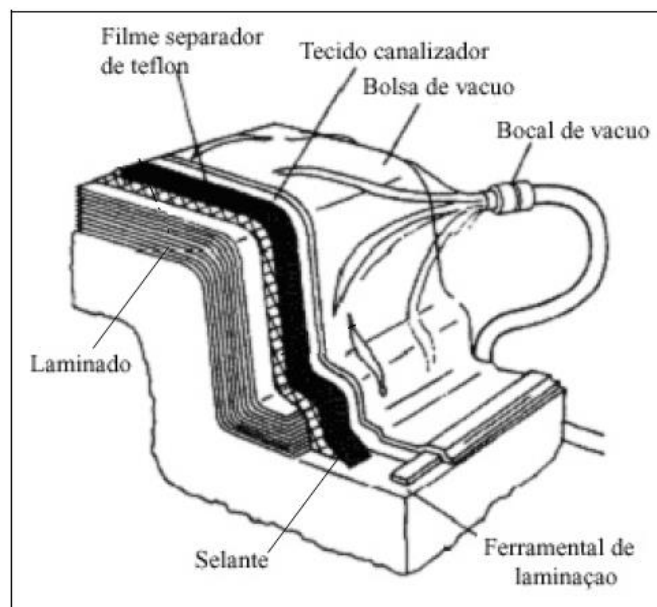
É Deslizamento interlaminar em que as camadas podem ter diferentes orientações.

Os pré-impregnados ou semipregs são, então, empilhados, posicionando um número adequado de camadas, de modo que o laminado (chapa) final, ou a peça propriamente dita, tenha espessura adequada para atender as especificações de serviço. Nesta etapa, as camadas sobrepostas são submetidas a um novo ciclo de consolidação, de modo a obter a chapa ou o artefato, quando se trata de matriz termoplástica (MAZUR, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011). No caso de pré-impregnados

termorrígidos, o processo de cura é realizado no laminado formado pela sobreposição das camadas de lâminas impregnadas com a resina.

A bolsa de vácuo e o selante (Figura 15) são muito importantes para a obtenção de peças finais com boa qualidade. Sua principal função é homogeneizar o fluxo de resina entre as camadas do laminado e evitar a formação de bolhas, devido à saída de voláteis ou ar, garantindo uma boa compactação do laminado (MAZUR, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Figura 15 ó Aparatos utilizados na cura de laminados de compósitos poliméricos.



Fonte: (FERRARI, 2005)

De acordo com FERRARI (2005), quando a resina é aquecida e começa a fluir, o sistema pode ser dividido em três diferentes fases (FERRARI, 2005; MIL-HDBK-17-2F, 2002):

- Gás ó proveniente dos voláteis desprendidos ou por ar preso. Estes gases devem ser eliminados ou absorvidos pela fase líquida para evitar a formação de vazios (FERRARI, 2005; MIL-HDBK-17-2F, 2002);
- Líquido ó composto pela própria resina que deve apresentar distribuição uniforme, mantendo ou produzindo o teor de resina desejado e favorecendo a molhabilidade* (*tradução livre do termo em inglês *wettability*, uma vez que o termo em português que melhor se adequa seria

molhamento) (CÂNDIDO, 2001; BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001; FERRARI, 2005; MIL-HDBK-17-2F, 2002).

- Sólido ó composto pelo reforço. Esta fase tem por finalidade manter a orientação desejada influenciando no fluxo de gás da resina (FERRARI, 2005; MIL-HDBK-17-2F, 2002).

No entanto, deve-se levar em conta que a polimerização completa, ou a cura de uma resina, é um processo bastante complexo, o qual envolve a mudança das propriedades químicas e físicas de uma determinada formulação de resina/endurecedor e que o processo pode sofrer influência de vários fatores, tais como: o tipo da resina usada; tempo de cura; temperatura de cura; pressão aplicada; processo; *design* e tipo de reforço (FERRARI, 2005; MIL-HDBK-17-2F, 2002; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

2.6 EFEITOS ADVERSOS DO CONDICIONAMENTO AMBIENTAL

Os compósitos poliméricos termorrígidos, durante sua vida útil, podem ser expostos a uma série de condições ambientais, associados ou não, a diversos tipos de solicitações mecânicas, tais como tração, compressão e cisalhamento, nas condições estáticas e/ou dinâmicas. Esta exposição a agentes químicos, físicos ou mecânicos, de forma simultânea ou não, podem causar degradação polimérica (FARIA, 2012; RODRIGUES, 2007). Dentre os principais agentes causadores de agressões aos compósitos poliméricos, pode-se citar a temperatura ambiente, a umidade relativa do ar e a radiação ultravioleta (UV). Nestas condições, o material polimérico pode apresentar alterações físicas e químicas na matriz polimérica, redução de resistência e rigidez das fibras, além da perda da aderência na interface fibra/matriz, com sinais de delaminações e/ou trincas em condições estáticas ou dinâmicas. A presença de agentes químicos, em geral, pode intensificar ou mesmo causar as falhas no material (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; FARIA, 2012; KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002; LI et al., 2005; MAZUR, 2010; TARANTILI, KIOSE, 2008).

A avaliação da degradação de polímeros e compósitos poliméricos em condições de serviço pode ser realizada a partir de ensaios de envelhecimento natural ou acelerado. No primeiro caso, o material é exposto a condições ambientais próximas a de seu uso.

Neste caso, a grande vantagem é a simulação das condições reais de uso do material, no entanto, o ensaio é lento, exigindo um período longo de exposição para que os agentes de degradação atuem sobre o compósito (FARIA, 2012; RODRIGUES, 2007; SILVA, 2011).

No caso de ensaios de envelhecimento acelerado, as condições de exposição do material são simuladas com intensidade elevada para fornecer informações sobre o provável desempenho do compósito/polímero durante sua vida útil com maior rapidez. Neste tipo de ensaio, os processos normalmente estudados são: termo-oxidação; foto-oxidação; a exposição à radiação ultravioleta e a absorção de umidade (FARIA, 2012; RODRIGUES, 2007; SILVA, 2011).

O monitoramento das mudanças do estado físico e das propriedades mecânicas dos materiais, devido aos processos de degradação, pode ser realizado a partir de ensaios mecânicos convencionais, tais como: tração, flexão e cisalhamento interlaminar, bem como por técnicas de análise térmica, que são bastante úteis para esta finalidade (FARIA, 2012).

2.6.1 Mecanismos de degradação via UV

A radiação ultravioleta do sol é uma das principais causadoras do processo de degradação a partir da cisão em compósitos poliméricos. Este processo consiste basicamente na ruptura de ligações das cadeias moleculares, causando a separação dos segmentos da cadeia polimérica, reduzindo, conseqüentemente, a massa molar do polímero. A região de superfície do compósito é a mais afetada pela incidência de raios UV, e conseqüentemente, há nesta região a formação de ligações cruzadas, que conduzem a uma excessiva fragilidade e à formação de microtrincas na superfície do material. A presença desse tipo de dano compromete as resistências mecânica e térmica do componente (CALLISTER JR, 2006; DAMATO, 2010; KUMAR; SINGH; NAKAMURA, 2002; MAZUR, 2010).

Este efeito é possível graças ao fato da radiação ultravioleta do sol, que incide sobre a superfície da Terra, (290-400 nm) se encontrar na mesmo comprimento de onda de energia de dissociação das ligações covalentes dos polímeros, que geralmente encontra-se entre 290-460 kJ/mol. Desta maneira, a radiação ultravioleta pode provocar uma reação foto-oxidativa, que altera a estrutura química do polímero, com a presença

de cisão e/ou a formação de ligações cruzadas e, desta forma, acelerar o efeito de envelhecimento e causar a degradação física das resinas, pela remoção de elétrons das camadas superiores dos compósitos poliméricos (DAMATO, 2010; KUMAR; SINGH; NAKAMURA, 2002; MAZUR, 2010).

Os efeitos ambientais causados pela exposição prolongada à radiação UV são irreversíveis. No entanto, deve-se saber que há diferentes tipos de radiação UV e a que atinge a biosfera com maior intensidade, pois não são absorvidas pelo ozônio, é a chamada UV-A, que abrange comprimentos de onda que vão de 320 a 400 nm (MAZUR, 2010; Q-LAB CORPORATION, 2006).

2.6.2 Mecanismo de degradação via umidade e temperatura

Os efeitos da umidade presente na atmosfera devem ser sempre considerados nos projetos de compósitos estruturais, embora estes efeitos possam ser reversíveis quando o período de exposição é de curta duração. No entanto, quando a exposição ocorre em ciclos prolongados, onde a combinação de umidade com a mudança de temperatura encontra-se presente, os efeitos produzidos podem ser irreversíveis, devido às interações da água com grupos funcionais específicos de matrizes poliméricas de natureza polar. Estas interações podem causar alterações na interface reforço/matriz polimérica, devido à degradação das prováveis interações físico-químicas existentes entre a resina e a fibra, com consequente deslocamento da fibra, conduzindo à redução do desempenho mecânico, principalmente da resistência e da rigidez desses compósitos e das propriedades termofísicas do compósito (ASHBEE, 1993; BANDEIRA, 2011; CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; DAMATO, 2010; DELMONTE, 1987; LEE; PEPPAS, 1993; WOLFF, 1993).

Embora vários fatores possam influenciar no processo de absorção de umidade, tais como a temperatura, fração volumétrica de fibras, orientação das fibras, natureza das fibras (que podem ser permeáveis ou impermeáveis), área superficial exposta, difusividade e a proteção da superfície, a natureza da matriz é o fator dominante nesse processo. Porém, o fenômeno de como a água e a fibra/tratamento superficial/matriz interagem não é bem compreendido e explicado pela literatura. Várias hipóteses foram formuladas, dentre estas se pode mencionar os mecanismos em que a água é absorvida preferencialmente ao longo da interface da fibra/matriz, a partir de mecanismos de

capilaridade. Neste caso, a água presente na interface, induz a uma hidrolisação das ligações entre o revestimento (*coating*) e a superfície da fibra, resultando, em uma degradação da adesão fibra/matriz (ALMEIDA, 2000; BANDEIRA, 2011; CÂNDIDO; REZENDE; CHEN, 1987; CHOI et al., 2001; COSTA, 2002; HARPER; STAAB; ISHAI, 1975; MAZUR, 2010; PAPLHAM et al., 1995; THOMASON, 1995^{a,b}).

Outra hipótese aceita é a do mecanismo de difusão da água em função das diferentes configurações espaciais da molécula do polímero, ou seja, a água pode se alojar nos interstícios da estrutura da molécula. Logo, quanto menor o grau de empacotamento (regiões amorfas) maior a taxa de difusão se comparadas às regiões de maior grau de empacotamento (regiões cristalinas) (CALLISTER JR, 2006; CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; MAZUR, 2010). Outro fator que intensifica a difusão em compósitos processados com matrizes poliméricas é a incidência de temperaturas elevadas, que fazem com que a matriz absorva mais intensamente a umidade do ar (BANDEIRA, 2011; DAMATO, 2010; FARIA, 2008).

Pode ainda ocorrer o mecanismo de absorção de umidade que se caracteriza pelo transporte de moléculas de água através de microtrincas e vazios. Este mecanismo envolve tanto o fluxo quanto o armazenamento de água nas trincas, poros ou pequenos canais existentes na estrutura do compósito. Estas imperfeições podem ser originadas durante o processamento do material ou devido aos efeitos ambientais e/ou de serviço (ARICI, 2007; COSTA, 2002; ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004; MAZUR, 2010). Os vazios e microtrincas aumentam a área superficial exposta do material à água, aumentando, por sua vez, a absorção de umidade pelo compósito (COSTA, 2002; CUNHA, 2004; DAMATO, 2010).

A difusão das moléculas de água para o interior da matriz polimérica pode ocorrer por meio de interações polares causando um aumento do volume livre entre as cadeias das macromoléculas. Quanto maior é a polaridade da matriz, maior é a sua capacidade de absorção de água. Esse fenômeno, conhecido como inchamento, promove a expansão volumétrica da matriz polimérica. Este processo pode comprometer as propriedades mecânicas e viscoelásticas do material a partir do rompimento das ligações de van der Waals entre as cadeias poliméricas de éteres, amins secundárias e grupos hidroxilas (plasticização) (CALLISTER JR, 2006; CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; DAMATO, 2010; MAZUR, 2010).

Este processo denominado plasticização da matriz pode causar um decréscimo no módulo de elasticidade e redução na temperatura de transição vítrea, fazendo-se

necessário, quando da utilização do material por um longo período de tempo, considerar a ação desse mecanismo de degradação (BANDEIRA, 2011; DAMATO, 2010).

Os polímeros com grupamentos menos polares apresentam menor interação com a água, logo, são mais resistentes à hidrólise. Dentre estes grupamentos podem ser citados as cetonas e as imidas. O aumento da viscoelasticidade do polímero promove a diminuição das tensões residuais. No entanto, a quebra das ligações polares via reação química também pode afetar a interface fibra/resina (DAMATO, 2010; FARIA, 2008).

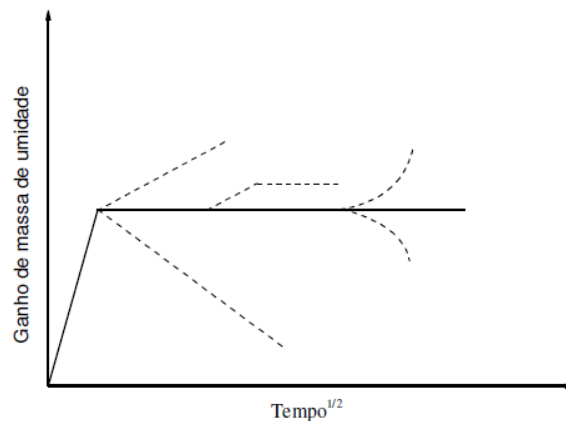
Entretanto, apesar das várias hipóteses, o papel exato que a interface exerce no processo de absorção de água não é completamente entendido e existem conflitos entre os resultados disponíveis em literatura e a despeito desses mecanismos agirem conjuntamente ou não, o efeito global sobre os compósitos poliméricos pode ser convenientemente modelado considerando somente o mecanismo da difusão (CÂNDIDO; REZENDE; ALMEIDA, 2000; CHEN, 1987; CHOI et al., 2001; COSTA, 2002; HARPER; STAAB; ISHAI, 1975; MAZUR, 2010; PAPLHAM et al., 1995; THOMASON, 1995^{a,b}).

Segundo Ruffiner (2001) o comportamento da difusão é governado pela taxa de absorção de umidade e o nível de saturação. O teor de umidade ao qual o material está exposto, bem como a temperatura do meio, atuam em conjunto para estabelecer a taxa, que é uma função da temperatura e a quantidade máxima de umidade absorvida pelo material, que é uma função do teor de umidade, após um longo período de exposição (RUFFINER, 2001).

A movimentação randômica das moléculas que caracteriza o mecanismo de difusão das moléculas de água em matrizes poliméricas é descrito utilizando-se a teoria clássica descrita pela 2ª lei de Fick, que é baseada na hipótese de que o fluxo de umidade é proporcional ao gradiente de concentração, sendo, teoricamente, classificada em três categorias (BOTELHO; PARDINI; REZENDE, 2006; BOTELHO; PARDINI; REZENDE, 2008; DAMATO, 2010; ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004; FARIA, 2008; MAZUR, 2010; RAZERA, 2006):

1. difusão Fickiana, onde a taxa de difusão é menor que a mobilidade dos segmentos de cadeias (Figura 16) e o equilíbrio de sorção é rapidamente estabilizado, sendo inicialmente dependente do tempo (2ª Lei de Fick), até um certo limite e, posteriormente, se tornando independente da cinética de intumescimento;

Figura 16 ó Curva do ganho de massa de umidade pela raiz quadrada do tempo para sistemas fickianos (linha cheia) e não fickianos (linha pontilhada).



Fonte: (RUFFER, 2001)

2. no outro extremo, o processo de sorção é fortemente dependente da cinética de intumescimento e considera-se que as taxas de difusão e a mobilidade são maiores, quando comparadas aos processos de relaxação das cadeias; e

3. difusão não Fickiana (difusão anômala), que ocorre quando a mobilidade de permeação da água e relaxação dos segmentos das cadeias são comparáveis. Este comportamento pode ser observado em polímeros no estado vítreo ou em regiões próximas à temperatura de transição vítrea, em que os segmentos da cadeia polimérica apresentam mobilidade.

Para saber em qual dos mecanismos de difusão das moléculas de água em matrizes poliméricas se enquadra o material sob análise, pode-se considerar a curva de sorção em função do tempo, representada pela equação (1).

$$\frac{M_T}{M_\infty} = kt^n \quad (1)$$

Sendo:

- t o tempo;
- M_T o ganho de massa com relação ao tempo t;
- M_∞ o ganho de massa no equilíbrio; e
- k e n constantes.

Para sistemas fickianos, o valor de n deve ser próximo de $1/2$, para sistemas anômalos tem-se $1/2 < n < 1$ ou $n < 1/2$ e, se o comportamento segue o segundo caso, $n \geq 1$ (ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004; FARIA, 2008; MAZUR, 2010; RAZERA, 2006).

2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS E VISCOELÁSTICAS

Os compósitos poliméricos, de forma geral e, principalmente, os compósitos poliméricos avançados, antes de sua utilização em componentes estruturais para a indústria aeroespacial, devem satisfazer a uma série de rígidos requisitos de qualidade que associam uma elevada resistência mecânica à baixa massa específica. Desta forma, peças que vêm sendo processadas em materiais compósitos necessitam ser analisadas por uma série de ensaios mecânicos e, em especial, por ensaios dinâmico-mecânicos (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; MAZUR, 2010).

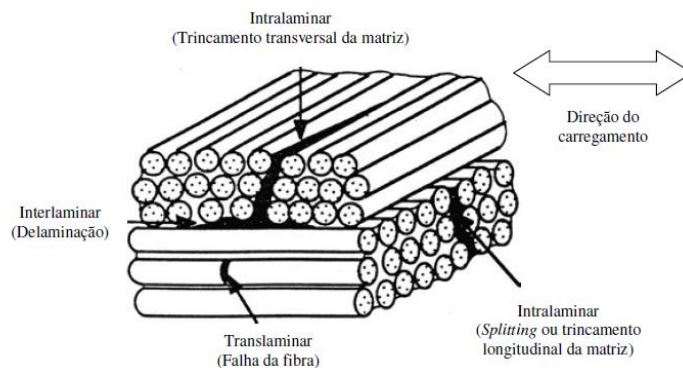
2.7.1 Comportamento mecânico

O comportamento apresentado por um material quando submetidos a tensões ou deformações é denominado de comportamento mecânico. Este conjunto de propriedades mecânicas podem ser afetadas por diversos fatores, tais como: composição química do material; condições de processamento; eventuais tratamentos térmicos; sua geometria; tempo ou velocidade de deformação; nível de sollicitação mecânica; tipo de sollicitação, natureza da atmosfera vizinha; dentre outros (BOTELHO, 2002; FARIA, 2012; MAZUR, 2010).

Os compósitos poliméricos avançados apresentam um comportamento mecânico bastante complexo, devido às suas características de heterogeneidade, onde pelo menos uma das componentes fornece resistência ao esforço (reforço) e outra que atua como meio de transferência do esforço (matriz) e de anisotropia onde as suas propriedades mecânicas apresentam variações de acordo com seus planos de simetria (BOTELHO, 2002; FARIA, 2012; MAZUR, 2010).

Quando submetidos a diferentes carregamentos, tais como tração, compressão e/ou cisalhamento, os materiais compósitos apresentam tensões mecânicas que podem levar a falhas estruturais. Estas falhas estão intrinsicamente relacionadas com a orientação das fibras e a direção de aplicação do carregamento e podem ser classificadas como interlaminares, intralaminares e translaminares (Figura 17) (BOTELHO, 2002; FARIA, 2012; MAZUR, 2010).

Figura 17 ó Modos de falha dos materiais compósitos: intralaminar; interlaminar e translaminar.



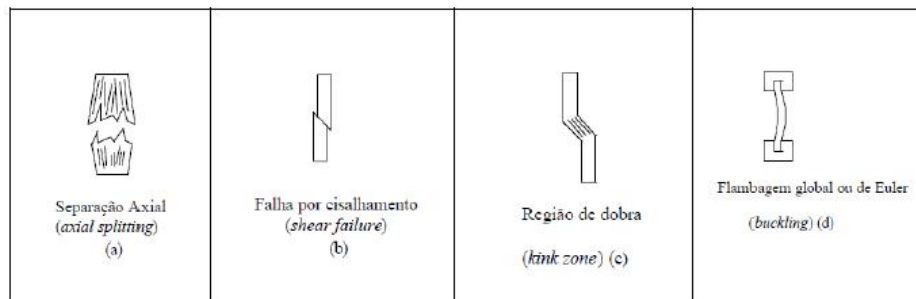
Fonte: (FRANCO, 2003; MAZUR, 2010)

As fraturas interlaminares apresentam falhas entre as lâminas que compõem o laminado, enquanto que as intralaminares apresentam fraturas internamente na matriz e as falhas translaminares apresentam fraturas orientadas na direção transversal ao plano do compósito (FRANCO, 2003; MAZUR, 2010; NOGUEIRA, 2004).

Os ensaios de resistência à tração, onde as propriedades são regidas pelas fibras de reforço, apresentam maior valor de resistência, se comparados aos obtidos via compressão axial onde as propriedades são influenciadas principalmente pelo desempenho da matriz. Os carregamentos em compressão com orientação paralela ao eixo das fibras (0°) podem apresentar uma grande variedade de falha tais como: separação axial (*splitting*); falha por cisalhamento (*shear failure*); região de dobras (*kink zone*) e flambagem global ou de Euler (*buckling*) (Figura 18) (CARLSSON; PIPES, 1997; COSTA, 2002). Dentre estes, a flambagem (Figura 18 (c) e (d)) deve ser bem avaliada por sua capacidade de produzir falhas em processos de compressão sem carregamento fora do plano, evitando, assim, uma instabilidade do corpo de prova

durante o ensaio (CARLSSON; PIPES, 1997; COSTA, 2002; LEE, 1989; MAZUR, 2010).

Figura 18 ó Espécimes com modos típicos de falhas por compressão.



Fonte: (CARLSSON; PIPES, 1997; COSTA, 2002; MAZUR, 2010)

Figura 19 ó Modos de falhas possíveis em amostras ensaiadas pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos (*short beam*).



Fonte: (CARLSSON; PIPES, 1997; MAZUR, 2010)

Devido à sua tendência a sofrer fratura interlaminar e com a conseqüente falha durante sua vida útil, os compósitos poliméricos avançados têm sofrido restrições de uso, por isso uma avaliação destas características é de suma importância. Dentre os ensaios mais utilizados para avaliar a resistência ao cisalhamento interlaminar, o ensaio de cisalhamento em três pontos (*short beam*), é um dos mais utilizados, devido à sua rapidez, economia de material a ser analisado, facilidade de obtenção do corpo de prova e por proporcionar uma avaliação da adesão entre a fibra e a matriz ocorrida durante o processamento. É, no entanto, importante lembrar que para o resultado ser significativo, o modo de falha deve ser cisalhante, ou ainda deve resultar em uma deformação plástica com evidências de falha por delaminação (Figura 19) (COSTA, 2002; MAZUR, 2010).

2.7.2 Comportamento dinâmico-mecânico

O comportamento dinâmico-mecânico de um compósito polimérico é obtido em função do tipo de ensaio realizado e do carregamento aplicado. Esta propriedade se caracteriza pela sua viscoelasticidade, ou seja, dependendo da resposta ao carregamento mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso (CASSU; FELISBERTI, 2005; MAZUR, 2010).

São considerados materiais perfeitamente elásticos (Hookiano) os sólidos que apresentam uma deformação proporcional à tensão aplicada e segue a lei de Hooke e materiais viscosos ideais são aqueles que obedecem à lei de Newton, que estabelece que a tensão e a taxa de cisalhamento encontram-se relacionadas pela característica de viscosidade que é intrínseca a cada material (CASSU; FELISBERTI, 2005; MAZUR, 2010). No entanto, os materiais poliméricos apresentam simultaneamente características elásticas e viscosas (viscoelásticas) em condições deformacionais (BOTELHO et al., 2005; MAZUR, 2010).

Os ensaios dinâmico-mecânicos apresentam, como principal vantagem, a capacidade de simular situações reais de serviço na qual o compósito será submetido e uma das formas de avaliação destas propriedades é o método que correlaciona a frequência com que um material é solicitado com as transições térmicas dos mesmos, a partir da obtenção de curvas de módulos em função do tempo ou temperatura medidas por DMA (BANDEIRA, 2011; BRITO JUNIOR, 2007; CANEVAROLO JR., 2007; CASSU; FELISBERTI, 2005; FERRY, 1980; ICTAC NOMENCLATURE OF THERMAL ANALYSIS, 2006; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; MENARD, 2004; ORTIZ, 2008).

2.7.2.1 Análise dinâmico-mecânica - DMA

A caracterização de materiais poliméricos pela técnica de DMA é amplamente utilizada, devido à sua grande sensibilidade. Com esta técnica é possível a detecção de processos de relaxação, tanto no nível macroscópico quanto molecular, sendo possível determinar transições físico-químicas que envolvam pequenas quantidades de energia e que são normalmente imperceptíveis, quando comparada a outras técnicas

convencionais de análise térmica, como a calorimetria exploratória diferencial (DSC) ou a análise termomecânica (TMA) (BANDEIRA, 2011; CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009).

Utilizando-se o equipamento de DMA é possível a visualização de vários eventos relacionados às transições físico-químicas, tais como, determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), cuja vantagem sobre outras técnicas reside no método direto de medição, determinação de transições secundárias relacionadas à relaxação de grupos laterais da cadeia polimérica e a determinação da temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos (T_m), sendo esta última possível mas não recomendada em alguns modelos de equipamento DMA sob risco de danificar o mesmo (BANDEIRA, 2011; CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009).

De forma geral, os equipamentos de DMA se baseiam na aplicação de tensões no material de forma senoidal ou periódica. No entanto, a resposta é, normalmente, atrasada em relação à solicitação aplicada inicialmente (fora de fase), devido ao tempo necessário para que ocorram os rearranjos moleculares (acomodação molecular) associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela (Figura 20). Com isto, é possível obter duas propriedades deste ensaio: o módulo e o ângulo de fase, ou módulo de perda (BOTELHO et al., 2005; CASSU; FELISBERT, 2005; MAZUR, 2010; ROCHA, 2009).

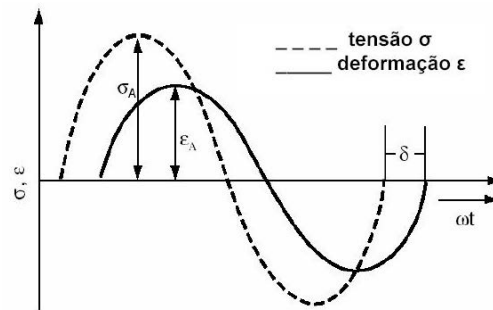
A aplicação de oscilações forçadas (Figura 21a) ou livres (Figura 21b) e uma determinada amplitude constante durante todo o ensaio é aplicada ao material, sendo, no entanto, possível variar a temperatura ou a frequência (oscilação forçada) ou se a amostra é submetida à deformação em sua frequência natural de ressonância, e registra-se o decaimento da amplitude em função do tempo (oscilação livre) (BANDEIRA, 2011; CASSU; FELISBERT, 2005; ROCHA, 2009).

O presente trabalho abordou a técnica dinâmico-mecânica, que utiliza oscilação forçada onde a tensão () e a deformação () são funções oscilatórias, normalmente senoidais, com frequência angular (), que é igual a $2f$ (BANDEIRA, 2011; CANEVAROLO JR., 2007; FERRY, 1980; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; MENARD, 2004; ORTIZ, 2008).

Quando um material viscoelástico é solicitado pela aplicação de uma tensão senoidal, este responde por meio de dois valores de módulo: o módulo de armazenamento ou elástico (E'), também chamado de módulo de rigidez dinâmico, e o módulo de perda ou viscoso (E'') (BOTELHO et al., 2005; MAZUR, 2010). A técnica

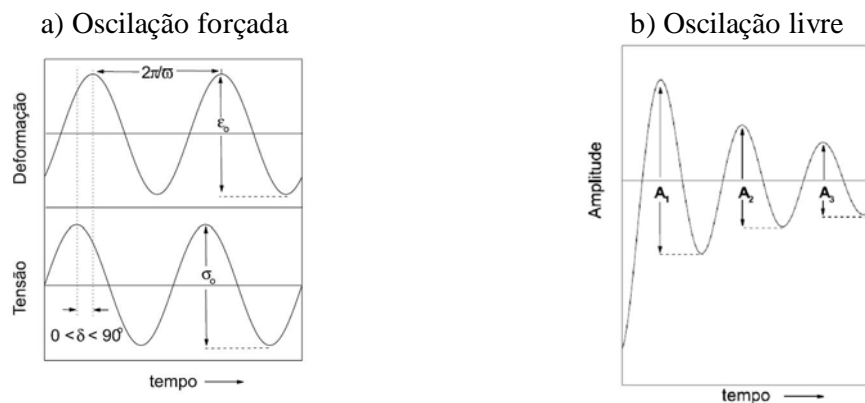
dinâmico-mecânica fornece ainda informações sobre a tangente do ângulo de defasagem ($\tan \delta = E''/E'$), também chamado de amortecimento mecânico ou atrito interno (BANDEIRA, 2011; CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009).

Figura 20 ó Oscilação senoidal e resposta de um material viscoelástico linear = ângulo de fase, típico de ensaio dinâmico-mecânico.



Fonte: (MENARD, 2004)

Figura 21 ó Ensaio dinâmico-mecânico em material viscoelástico em diferentes modos: (a) oscilação forçada e (b) oscilação livre.



Fonte: (CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009)

A correlação entre o módulo de armazenamento, perda e o ângulo de defasagem permite a avaliação de cristalinidade ou grau de cura, orientação, massa molar, propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, rigidez, envelhecimento e tempo de vida sob fadiga dos materiais avaliados (BANDEIRA, 2011; CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009).

A tangente de perda apresenta os menores valores quanto mais rígidos forem os materiais (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; MAZUR, 2010). Estes valores

indicam o quão longe se encontra o comportamento do material de um comportamento elástico ou viscoso ideal. Assim, materiais que dissipam muita energia na forma de calor apresentam um elevado valor de tangente de perda ($\tan \delta = \hat{O}$ ou $\delta = 90^\circ$). Este comportamento é típico de materiais puramente viscosos (materiais Newtonianos). Por outro lado, os materiais perfeitamente elásticos não apresentam amortecimento ($\tan \delta = 0$) (ROCHA, 2009; TA INSTRUMENTS BROCHURE, 2008). Materiais poliméricos são classificados como viscoelásticos, pois apresentam um comportamento intermediário entre os materiais puramente viscosos e os materiais elásticos, conseqüentemente, seu valor de tangente de perda varia entre zero e infinito ($0 < \tan \delta < \hat{O}$), o que na prática representa valores entre 0,001 e 3 ($0,001 < \tan \delta < 3$) (CANEVAROLO JR., 2007; MAZUR, 2010; MURAYAMA, 1978; ROCHA, 2009).

O DMA tem sua aplicação mais conhecidas no estudo envolvendo transições vítreas e transições secundárias em polímeros, bem como em avaliações morfológicas de polímeros (ROCHA, 2009; TA INSTRUMENTS BROCHURE, 2008).

Os polímeros amorfos apresentam a mudança de um comportamento típico de materiais rígidos para o de um material elastomérico na região de transição vítrea. Este comportamento dinâmico-mecânico faz com que seu módulo varie, em média, de 10^3 a 10^4 Pa, tornando possível observar nesta região a diminuição do módulo de armazenamento (E'), o aumento do módulo de perda (E'') e o aumento do amortecimento mecânico em um sistema viscoelástico ($\tan \delta$) (COSTA, 2006; ORTIZ, 2008; WETTON; MARSH; VAN-DE-VELDE, 1991).

Ainda na região de transição vítrea, dá-se início aos movimentos *microbrownianos* das cadeias moleculares. Em geral, os segmentos com um menor grau de mobilidade (rígido), armazenam mais energia para uma dada deformação que os segmentos com maior grau de mobilidade (fase borrachosa), fazendo com que, ao se tornar livre, um segmento de menor grau de liberdade libere o excesso de energia na forma de calor. Todo este processo faz com que haja uma elevação do módulo de perda (E'') com a formação de um pico denominado primário ou pico β que é referente a T_g do material. O ponto máximo de E'' representa o máximo de dissipação de calor por unidade de deformação, sendo que esta temperatura, a 1Hz de frequência, encontra-se próxima ao valor de temperatura de transição vítrea determinada por outros métodos, como por exemplo, o DSC (MURAYAMA, 1978; ORTIZ, 2008).

Outras transições podem ser observadas em temperaturas inferiores à da Tg. Estas transições de relaxação no estado vítreo referem-se à movimentação de grupos laterais da cadeia polimérica e são denominadas de transições secundárias. Sua representação é dada em ordem decrescente em relação à transição primária (Tg) e são representadas pelas letras α , β , etc (MURAYAMA, 1978; ORTIZ, 2008).

A partir da tangente de perda é possível avaliar mudanças ao nível microscópico, tais como relaxações moleculares ou mudanças a nível macroscópico como falha de adesão interfacial. Os mesmos efeitos podem ser observados em função da frequência de deformação aplicada no polímero; ou seja, considerando-se a temperatura constante, os materiais possuem módulo mais elevado quando se deformam em altas frequências que os que sofrem deformações em frequências mais baixas (ORTIZ, 2008; WETTON; MARSH; VAN- DE-VELDE, 1991).

No entanto, valores elevados da tangente de perda podem estar associados à elevada dissipação de calor, sinalizando redução de propriedades mecânicas do material em serviço com baixa estabilidade estrutural e dimensional, o que é indesejável para estruturas que suportam cargas por longos períodos de tempo (CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009).

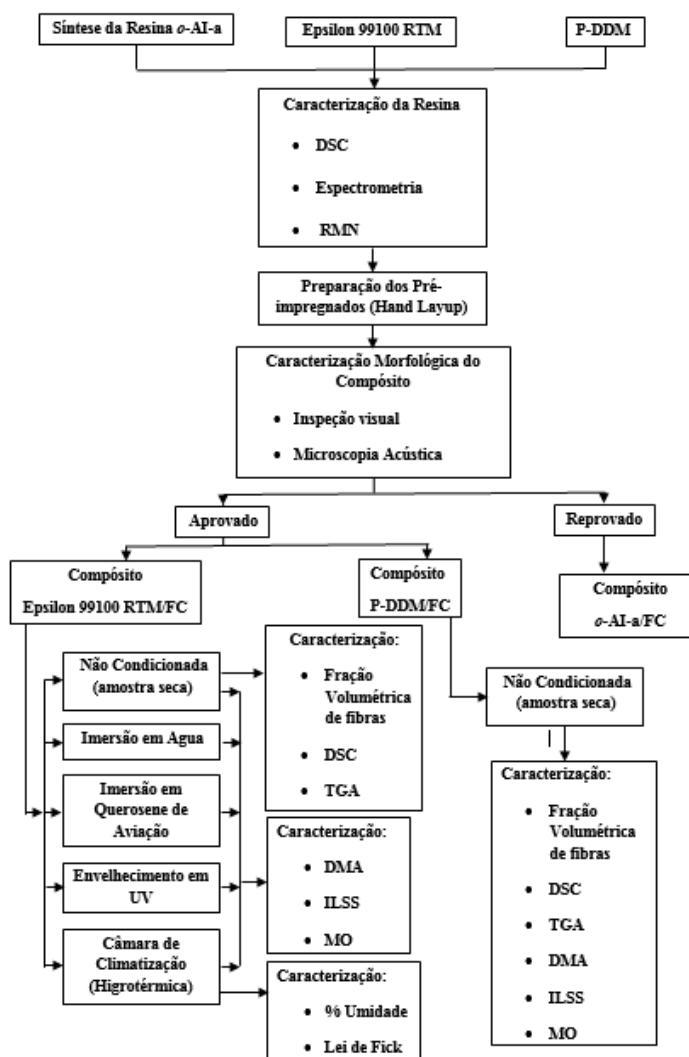
O módulo de perda (Eö) apresenta um máximo em temperatura um pouco menor do que o máximo de atrito interno ($\tan \delta$). No entanto, WINGARD (2000), KEUSCH e HAESSLER (1999) determinam a Tg de polímeros ou de sistemas poliméricos pelo máximo de $\tan \delta$, enquanto outros, determinam a Tg pelo máximo de Eö (SHIM et al., 1997; TANOGLU et al., 2001; WANG; PLOEHN, 1996).

Ao encontro das necessidades de se prever os efeitos das mudanças sofridas pelos materiais poliméricos, seja pela ação do tempo e/ou temperatura, seja pela ação de agentes ambientais, a técnica de DMA vem ganhando destaque e seu uso tem sido cada vez mais difundido especialmente para a determinação da Tg em compósitos poliméricos (BANDEIRA, 2010; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION, 2001; ORTIZ, 2008; SICHINA, 1999).

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo tem como objetivo apresentar toda a metodologia experimental envolvida neste trabalho. Assim sendo, as atividades experimentais foram abordadas em quatro subitens, sendo estes: (1) síntese da resina; (2) caracterização das resinas benzoxazinas (ou utilização dos dados fornecidos pelo fabricante) e do tecido de fibra de carbono como recebidos para confirmação dos dados recebidos do fabricante; (3) laminação do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina; e (4) caracterização do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina obtido e os testes foram feitos de acordo com a Figura 22.

Figura 22 ó Fluxograma de execução da tese de doutorado.



3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 Matriz termorrígida

Para o desenvolvimento do presente trabalho foi utilizado, inicialmente uma resina comercial doada, pela empresa Henkel Corporation, porém em quantidade pequena e que não comportava todo o projeto proposto.

Esta necessidade por mais resina, uma vez que a obtenção da resina comercial por meio de importação ou doação foi impossível, levou a procura de novas rotas para obtenção de mais produto. Dentre as opções propostas, surgiu a possibilidade de um doutorado sanduiche ofertado pela Case Western Reserve University onde foi possível, junto ao grupo do Prof. Dr. Ishida, a obtenção e a síntese de diferentes resinas benzoxazinas.

Estas resinas benzoxazinas obtidas são adequadas para um amplo espectro de aplicações, pois possuem bom desempenho em altas temperaturas e baixa inflamabilidade, em comparação à resina epóxi, o que a torna a melhor opção para diversos tipos de componentes, especialmente peças de grande porte, devido à uma ampla janela de processamento, baixa exotermia e baixo índice de contração durante o processo de cura. Além disso, pode ser armazenada por um período de até 12 meses à temperatura ambiente.

3.1.1.1 Resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM

A primeira resina benzoxazina com o nome comercial de Epsilon 99100 RTM cedida pela empresa Henkel Corporation, localizada em São José dos Campos ó SP apresenta-se na forma líquida.

Nesta resina, foram realizados os testes físico-químicos para determinação das propriedades das amostras cedidas e a Tabelas 4 apresenta as principais propriedades deste polímero termorrígido benzoxazina (HENKEL CORPORATION, 2010; PEREIRA, 2011).

Tabela 4 - Propriedades da resina benzoxazina.

Propriedades	Valores
Massa específica (g.cm ⁻³)	1,22
Tg obtida pelo <i>onset</i> de E _α (°C)	187
Viscosidade mínima (160°C) (mPa.s)	25

Fonte: (HENKEL CORPORATION, 2010; HENKEL CORPORATION, 2014; PEREIRA, 2011)

3.1.1.2 Resina benzoxazina P-DDM

A segunda resina foi utilizada para estudos preliminares, visando melhorar o processo para obtenção do compósito; esta é denominada benzoxazina fenol-diamino difenil metano (ou benzoxazina P-DDM). Esta resina se apresenta na forma de pó e foi sintetizada no laboratório de química da Case Western Reserve University (CWRU) localizada em Cleveland ó Ohio e gentilmente cedida pelo grupo do Prof. Dr. Ishida.

3.1.1.3 Resina benzoxazina oAI-a

A terceira e última resina é a benzoxazina *orto*-amida-imida na forma não purificada (oAI-a). Esta é uma resina de alto desempenho que foi fabricada também no laboratório de química da Case Western Reserve University (CWRU) localizada em Cleveland ó Ohio em forma de pó. A Tabela 5 apresentam as principais propriedades do polímero termorrígido benzoxazina oAI-a (HENKEL CORPORATION, 2010; PEREIRA, 2011).

Tabela 5 - Propriedades da resina benzoxazina orto-amida-imida.

Propriedades	Valores
Massa específica (g.cm ⁻³)	1,22
Tg obtida pelo <i>onset</i> de E _α (°C)	~332

Fonte: (HENKEL CORPORATION, 2010; PEREIRA, 2011)

3.1.2 Reforço

O reforço utilizado para a manufatura do compósito polimérico processado e avaliado nesta tese foi o tecido de fibras de carbono do tipo *Plain Weave* (PW) (282-3K), fornecido pela empresa Hexcel Composites e apresenta filamentos de trama entrelaçados acima e abaixo dos filamentos de urdume (Figura 23).

Neste tecido foram realizados os testes físico-químicos para a determinação das propriedades do mesmo e garantir que as especificações fornecidas pelo fabricante estavam de acordo com as encontradas. Este tecido apresenta o mesmo número de cabos no urdume e na trama, gramatura igual a 196 g/m^2 , 3.000 monofilamentos de fibras de carbono por cabo e um diâmetro médio de $7,5 \text{ }\mu\text{m}$ para cada filamento. A Tabela 6 apresenta as principais propriedades do tecido de fibra de carbono utilizado neste trabalho (MAZUR, 2010; NOGUEIRA, 2004).

Este reforço foi utilizado conforme fornecido pelo fabricante.

Figura 236 Tecido de fibras de carbono, estilo *plain weave*, utilizado como reforço.



Fonte: (MAZUR, 2010)

Tabela 6 - Propriedades do tecido *plain weave*, com fibras de carbono 282-3k da Hexcel Composites.

Propriedades	Valores
Nº de fios no urdume e trama (fios/polegada)	12,5
Gramatura (g/m ²)	196
Espessura (mm)	0,22
Resistência à tração da fibra (GPa)	3,6
Módulo de elasticidade sob tração da fibra (GPa)	238
Massa específica da fibra (g/cm ³)	1,76
Deformação até a ruptura da fibra (%)	1,6

Fonte: (MAZUR, 2010; NOGUEIRA, 2004)

3.2 SÍNTESE DA RESINA TERMORRÍGIDA *o*AI-a

A síntese da resina *o*AI-a foi feita com o intuito de obter material para fabricação de novos compósitos. Esta síntese é dividida em duas etapas, a primeira para formar um produto intermediário denominado N,2-bis(2-hidroxifenil)-1,3-dioxoisoindolina-5-carboxiamida (*o*AI) e a segunda para formar a 1,3-dioxi-N,2-bis(3-phenol-3,4-dihidro-2H-benzo(e)(1,3)oxazin-8-il)isoindolina-5-carboxamida (*o*AI-a).

3.2.1 Síntese da resina benzoxazina *o*AI

Em um balão de fundo redondo (250 mL de capacidade) foi adicionado o 2-aminofenol (0,6 mol), seguido de 0,3 mol de cloreto de anidrido trimetílico e aproximadamente 60 mL de dimetilformaldeído 99,8% (DMF). O sistema ficou em repouso por cerca de 2 h à temperatura ambiente. Após este tempo, a mistura foi refluxada, com agitação, a 120°C por 6 h (ZHANG; ISHIDA, 2015).

O produto reacional, após resfriado, foi precipitado com o auxílio de uma solução de bicarbonato de sódio (0,5 mol de NaHCO₃ em 500 mL de água).

Fez-se a filtração e o pó foi seco em estufa a vácuo por 12 h a 60°C.

3.2.2 Síntese da resina benzoxazina *o*AI-a

O produto intermediário resultante da primeira etapa, após seco, foi pesado (0,01 mol) e essa massa foi colocada em um balão de fundo redondo de 100 mL de capacidade, juntamente com 40 mL de xileno, anilina (0,02 mol) e 0,04 mol de *p*-formaldeído. O sistema ficou em refluxo por 12 h a 120°C, com agitação constante, de acordo com o procedimento descrito na literatura (ZHANG; ISHIDA, 2015).

A mistura foi precipitada em 100 mL de hexano 98,5% e o precipitado foi seco em estufa a vácuo por 12 h (ZHANG; ISHIDA, 2015).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ TERMORRÍGIDA

3.3.1 Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho ó FT-IR

Com o intuito de caracterizar as resinas benzoxazinas Epsilon 99100 RTM e *o*AI-a, foram realizados ensaios de FT-IR (Espectrofotometria na região do Infravermelho com Transformada de Fourier). Esta técnica baseia-se nas diversas frequências vibracionais, relativas a um átomo ou um conjunto de átomos pertencentes a uma estrutura molecular, resultantes da absorção da luz na faixa do infravermelho (BOTELHO, 1998; HUMMEL, 1984; REZENDE, 1991). O espectro de infravermelho apresenta bandas em frequências correspondentes às energias absorvidas pela molécula, o que permite a caracterização de grupos funcionais ou até da substância (ABRAMS, 1992).

Os ensaios de FT-IR apresentam grande aplicabilidade em compostos orgânicos que geram bandas estreitas que, em conjunto, facilitam a caracterização dos produtos; enquanto que em compostos inorgânicos há a formação de bandas largas que se sobrepõem, dificultando a caracterização estrutural do material (BANDEIRA, 2011).

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Instrumentação da Divisão de Química (AQ/IAE), utilizando um espectrofotômetro FT-IR modelo *Spectrum One* da PerkinElmer Ltda. O espectro de FT-IR foi obtido pela técnica de UATR (*Universal Attenuated Total Reflectance*), utilizando uma célula de seleneto de zinco, na região do MIR

(Região Média do Infravermelho), que varia de 4.000 a 550 cm^{-1} , com ganho de 1, resolução de 4 cm^{-1} , 20 varreduras e velocidade de 0,2 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 24).

Figura 24 ó FT-IR modelo Spectrum One da PerkinElmer Ltda. com acessório de UATR.



Fonte: (PERKINELMER, 2012)

3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear - RMN

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica amplamente utilizada no estudo de moléculas de tamanhos variados, em suas interações, na cinética molecular e na composição nuclear magnética, para fornecer informações sobre o estado químico e físico dos materiais de forma não-invasiva e segura. A partir desta técnica é possível o estudo de materiais biológicos ou sintéticos, que podem estar em solução ou *in situ* (MATTIUZ; BISCEGLI; DURIGAN, 2002).

O RMN é uma técnica que permite medir momentos magnéticos nucleares, que são grandezas vetoriais que determinam a intensidade da força que um ímã pode exercer sobre uma corrente elétrica e o torque que o campo magnético gerado exercerá sobre esta mesma corrente a partir da aplicação de um campo magnético uniforme estacionário e intenso (CLEMENTE, 2015). Este campo magnético faz com que os momentos magnéticos nucleares se orientem unicamente em determinadas direções, correspondentes a valores energéticos específicos. Desta forma, produz-se uma ressonância quando um quantum de energia eletromagnética é igual à diferença de energias entre duas orientações do momento magnético nuclear. A absorção desta quantidade de energia de alta frequência (radiofrequência), que tem lugar quando um núcleo atômico com spin (momento angular intrínseco) não nulo, é submetido a este campo magnético e faz com que o momento magnético nuclear passe da orientação com energia mais baixa para a que tem energia mais alta (MATTIUZ; BISCEGLI; DURIGAN, 2002).

Esta técnica foi utilizada para caracterização da resina produzida nos laboratórios da Case Western Reserve University e foram obtidos num equipamento Varian Modelo Gemini a uma frequência de 300 MHz do próton, uma vez que o núcleo mais indicado é o do hidrogênio (^1H), devido à sua abundância, resultando em um valor da relação sinal/ruído alto e, conseqüentemente, permite a obtenção de espectros e imagens em tempos curtos. As amostras foram solubilizadas em dimetil sulfóxido d-6 (DMSO-d_6), colocadas em um tubo capilar e inseridas no corpo do equipamento.

O número médio de transientes para medição RMN ^1H foram de 64 e o tempo de relaxação de 10 s foi utilizado para a determinação da intensidade integrada de espectros de RMN ^1H . Os dados foram obtidos com auxílio do SW Gemini 2000 Acquisition Versão 6.1 Revisão C e este equipamento está disponível no Laboratório de Macromoléculas da Case Western Reserve University (CWRU), localizada em Cleveland ó Ohio.

3.3.3 Análise Térmica

3.3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

As análises por calorimetria exploratória diferencial da resina, sob condições dinâmicas, foram realizadas com o intuito de determinar a temperatura de cura da resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM e avaliar se houve alguma mudança desta temperatura com o tempo de armazenamento, por comparação com os dados obtidos no trabalho de PEREIRA (2011). Estes ensaios foram realizados em um equipamento PerkinElmer Ltda Modelo DSC 8000, disponível no Laboratório de Análises Térmicas da UNESP, Campus de Guaratinguetá, previamente calibrado com índio e zinco, em uma faixa de temperaturas de 30 e 300°C, sob fluxo constante de nitrogênio (20 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Como recipientes para amostra foram utilizados porta-amostra de alumínio para voláteis lacrados, com massa de amostra de aproximadamente 5,0 mg. O programa computacional existente no módulo central do equipamento é o Pyris ó Versão 11.10492. Este programa permite o gerenciamento das análises, bem como a avaliação das curvas obtidas.

Para as demais resinas foram utilizados os valores de temperatura de cura fornecidos pelo grupo do Prof. Dr. Ishida e as análises foram feitas em um equipamento TA Instrument Inc, Modelo 2920 MDSC, disponível no Laboratório do Departamento de Macromoléculas da

Case Western Reserve University em Cleveland/Ohio/EUA. Este equipamento foi previamente calibrado com índio e zinco e os testes foram realizados em uma faixa de temperaturas de 50 e 350°C, sob fluxo constante de nitrogênio (60mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Como recipientes para amostra foram utilizados porta-amostra de alumínio para voláteis lacrados com massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg. O programa computacional existente no módulo central do equipamento é o Universal Analysis ó Versão 2.6 D.

Nesta técnica é medida a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência, em função da temperatura ou tempo, quando ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Basicamente, é medida a ocorrência de reações endotérmicas e exotérmicas pela variação de energia entre a amostra e a referência, ambos detectados por termômetros de resistência de platina alojados abaixo das painelas ou cápsulas que contêm as substâncias sob análise (COSTA, 1998; PRIME, 1981).

A Figura 25 mostra uma curva padrão de DSC para materiais poliméricos. O eixo das ordenadas é apresentado como tempo ou temperatura, enquanto que o eixo das abscissa corresponde à variação de dH/dt. A convenção dos picos ou concavidades para representar reações endotérmicas e exotérmicas varia dependendo da norma utilizada. No caso da DIN 51007 a direção da ordenada com sinal negativo (exo para baixo) deve ser selecionada para processos exotérmicos já a norma ASTM E 472 especifica a representação no sentido positivo das ordenadas (exo para cima) para reações exotérmicas utilizada para a construção do equipamento (COSTA, 1998; NETZSCH, 2007; PRIME, 1981).

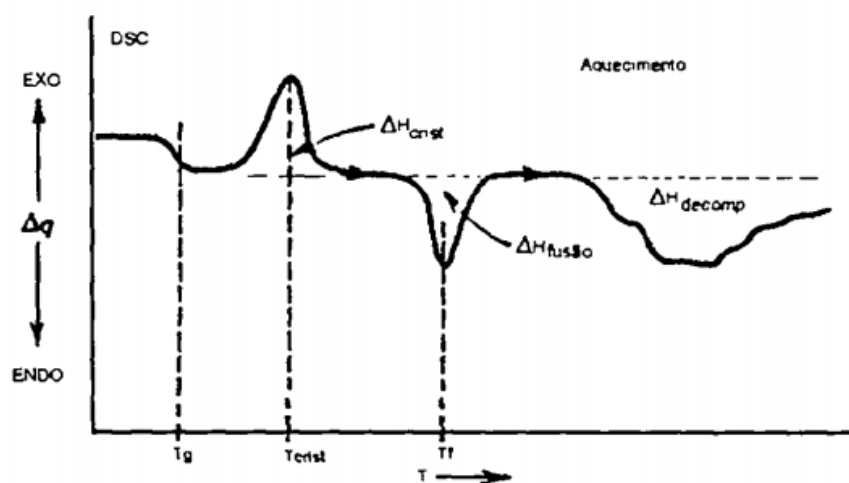
Para este tipo de análise, a área do pico é calculada ao longo do tempo de acordo com a equação (2) como uma integral da diferença entre o sinal do DSC e da linha de base, mesmo se a escala de temperatura for relacionada com o eixo x e a integração é sempre realizada a partir do menor tempo (t_1) para o maior tempo (t_2) de análise, pois o calor é determinado a partir de um processo dinâmico. Portanto, a integral é sempre positiva, se a diferença DSC(t) ó referência(t) for positiva e negativa se DSC(t) ó referência(t) for negativa no intervalo de integração em estudo (NETZSCH, 2007).

O pico exotérmico (Figura 26a) representa uma reação que envolve liberação de calor. Após a cristalização, a curva tende a voltar à sua linha de base devido à necessidade de absorver calor para equilibrar o sistema. O inverso ocorre para as temperaturas de fusão e de decomposição do sistema (Figura 26b) (COSTA, 1998; PRIME, 1981).

Se o polímero for amorfo ou semicristalino, este pode passar por uma transição vítrea (T_g), sendo os valores apresentados na abscissa proporcionais à variação de dH/dt (COSTA, 1998; PRIME, 1981).

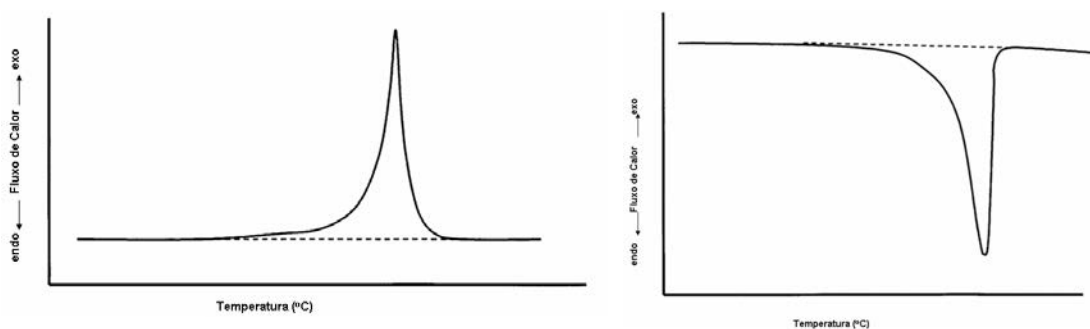
$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} [DSC(t) - \text{linha_de_base}(t)] dt \quad (2)$$

Figura 25 ó Curva de DSC para um material polimérico. H é a entalpia envolvida no sistema.



Fonte: (COSTA, 1998; PRIME, 1981)

Figura 26 ó Representação esquemática de picos exo e endotérmicos obtidos por DSC.



(a)

(b)

Fonte: (ASTM D 3418, 2008)

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO REFORÇO

Apesar do tecido ser considerado de excelente qualidade, a avaliação do mesmo se deve para a garantia de qualidade do produto utilizado para a produção do compósito.

3.4.1 Massa por área (Gramatura)

Para avaliar a gramatura do tecido de fibra de carbono a ser utilizado foram realizadas avaliações em triplicatas da massa por área, após condicionamento em dessecador a $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ por um período de 24 h, utilizando corpos de prova de dimensões conhecidas de (13 cm x 13 cm) (largura x comprimento), que foram retirados do rolo de tecido e pesado em balança analítica (baseado na norma ASTM D 3776/D 3776M). Para o cálculo de massa por área foi utilizada a equação (3) onde L_1 é o comprimento da amostra em mm, L_2 é a largura da amostra em mm e m a massa do corpo de prova em gramas.

$$\text{Gramatura (g / m}^2\text{)} = 10^4 \times \frac{m}{L_1 \times L_2} \quad (3)$$

3.4.2 Construção e tipo de tecido

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram realizadas 5 (cinco) medidas do número de fios em 10 cm, ao longo da peça, no sentido do urdume e da trama para avaliar a construção do tecido. Estas medidas foram feitas com o auxílio de um paquímetro digital e os valores foram então calculados de acordo com a equação (4) para apresentação dos mesmos em n^{os}. de fios/in.

$$\text{Construção (n}^\circ\text{ de fios / in)} = 2,54 \times \text{n}^\circ\text{ de fios em 10cm} \quad (4)$$

Por comparação visual entre o tecido e padrões (Figs. 10 e 11) foi feita a determinação do tipo de tecido.

3.4.3 Espessura

Foram realizadas 5 (cinco) medidas da espessura, ao longo da peça, para avaliar a espessura do tecido. Estas medidas foram feitas com o auxílio de um micrômetro digital.

3.5 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS TERMORRÍGIDOS

3.5.1 Preparação do compósito

Para a preparação das placas do compósito polimérico de fibra de carbono/resina benzoxazina, via moldagem por compressão a quente, foram utilizados dois diferentes processos.

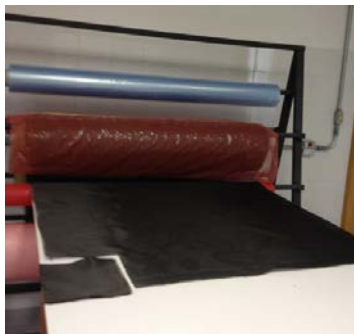
3.5.1.1 Preparação do compósito de tecido/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM

Foram produzidas duas placas de compósito de tecido/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, como explicado a seguir. As duas placas seguiram o mesmo tipo de processamento, o que foi alterado foi o número de camadas de tecido de carbono utilizado na produção do compósito polimérico.

Na resina líquida denominada benzoxazina Epsilon 99100 RTM foram feitas as seguintes etapas, abaixo demonstradas, em duas placas com espessuras diferentes devido a necessidade dos testes apresentados e da disponibilidade de material (Figura 15):

- a) corte de 10 camadas de tecido de fibra de carbono (PW) para a primeira placa (placa (1)) e 22 camadas do mesmo tecido para a segunda placa (placa (2)). As camadas possuem dimensões de 200 mm x 200 mm (largura e comprimento) e com isso foi feita a determinação da massa do reforço utilizado na laminação (m_f) (Figura 27);

Figura 27 ó Corte feito no tecido de fibras de carbono utilizado como reforço.



Fonte: (A AUTORA)

- b) Determinação da massa de benzoxazina a ser utilizada na obtenção do compósito, de acordo com a equação (5), mantendo um conteúdo volumétrico de fibras de, aproximadamente, 60% (massa/massa). Para esta finalidade, a massa específica adotada para benzoxazina (ρ_m) foi de 1,22 g/cm³ e para o reforço (ρ_f) foi de 1,77 g/cm³ (MAZUR, 2010; NOGUEIRA, 2004).

$$\frac{m_m}{m_f} = \frac{\rho_m}{\rho_f} \times \left(\frac{1-f}{f} \right) \quad (5)$$

onde:

m_m = massa da matriz;

m_f = massa da fibra de carbono;

ρ_m = massa específica da matriz (g/cm³);

ρ_f = massa específica do reforço (g/cm³);

f = conteúdo volumétrico da fibra (%).

- c) Após a pesagem, a matriz foi aquecida, a temperatura de 60°C, para diminuir sua viscosidade, e aplicada com um pincel em cada camada de tecido, sobrepondo uma camada de tecido sobre a outra com orientação 0/90°, até a obtenção da placa de compósito. Todo este conjunto foi disposto sobre um filme plástico flexível, cujo tipo de material escolhido é compatível com a temperatura e o tempo de cura dos laminados e a espessura do filme é resistente à pressão que será aplicada. Este filme flexível formará a bolsa de vácuo necessária para se obter a compactação uniforme das

camadas e extração de voláteis, solvente e umidade, evitando a formação de porosidades ou vazios e auxiliando na remoção do excesso de resina que pode formar bolsas da mesma ao longo do compósito (Figura 28) (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Figura 28 ó Camadas de tecido/resina sobrepostas em 0/90° sobre plástico flexível que dará origem a bolsa de vácuo.



Fonte: (A AUTORA)

- d) Na montagem dessa bolsa, além do filme plástico, é necessário utilizar um tecido separador que atua como um desmoldante posicionado sobre a última camada do laminado visando proporcionar uma superfície quimicamente limpa para colagem, quando este é removido, evitando que o tecido absorvedor do excesso de resina fique aderido ao tecido superficial removível ou à superfície não acabada do produto. Este tecido é de fibra de vidro impregnada com silicone ou teflon e de malha porosa para permitir que o excesso de resina e os voláteis removidos dos laminados fluam livremente através deste (Figura 29) (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Figura 29 ó Camada de tecido separador.



Fonte: (A AUTORA)

- e) Sobre a camada do tecido separador é utilizado uma camada de tecido absorvedor. Esta camada cobre toda a área do laminado, de modo que a absorção do excesso de resina seja uniforme (Figura 30) (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Figura 30 ó Camada de tecido absorvedor.



Fonte: (A AUTORA)

- f) Em seguida é colocada uma camada de tecido canalizador cuja principal característica é assegurar que o ar e os gases resultantes da cura sejam removidos mesmo sob a ação da pressão aplicada durante o processo (Figura 31) (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Figura 31 ó Camada de tecido canalizador.



Fonte: (A AUTORA)

- g) Sobreposto as camadas é colocado uma chapa fina de aço inox com quatro furos de 1,0 mm de diâmetro distribuídos regularmente cuja função é a de auxiliar na compactação uniforme e melhora o acabamento superficial do lado do laminado que não está em contato com o ferramental de moldagem.

- h) Finalmente, a base do bico para vácuo é posicionada, bem como a fita selante no contorno da borda do ferramental de moldagem, de modo a fechar o filme plástico e formar a bolsa de vácuo (Figura 32).

Figura 32 ó Bolsa de vácuo formada.



Fonte: (A AUTORA)

- i) Com a bolsa de vácuo formada, o bico é acoplado à base que está no interior da bolsa. Este é, então, conectado à mangueira de sucção e aplicado o vácuo de 0,078 MPa, para verificar a existência ou não de vazamentos na bolsa antes da ocorrência do processo de cura dos laminados (Figura 33).

Figura 33 ó Sistema de vácuo acoplado na bolsa de vácuo.



Fonte: (A AUTORA)

- j) O conjunto é então levado para a cura na prensa a quente e o vácuo é mantido durante todo o processo (Figura 34) (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Figura 34 ó Sistema de cura em prensa a quente.



Fonte: (A AUTORA)

3.5.1.2 Preparação do compósito tecido/resina benzoxazina P-DDM

Outro compósito foi produzido no Laboratório do Departamento de Macromoléculas da Case Western Reserve University em Cleveland/Ohio/EUA, utilizando-se da resina denominada benzoxazina P-DDM, para comparação com as propriedades obtidas do compósito de benzoxazina comercial da Henkel produzidos no Brasil. Desta forma, foram realizadas as seguintes etapas:

- a) corte de 6 camadas de tecido de fibra de carbono (PW). As camadas possuem dimensões de 150 mm x 150 mm (largura e comprimento) e com isso foi feita a determinação da massa do reforço utilizado na laminação (m_f);
- b) Determinação da massa de benzoxazina a ser utilizada na obtenção do compósito, de acordo com a equação (5), mantendo um conteúdo volumétrico de fibras de, aproximadamente, 60% (massa/massa). Para esta finalidade, a massa específica adotada para benzoxazina (m_m) foi de 1,22 g/cm³ e para o reforço (m_f) foi de 1,77 g/cm³ (MAZUR, 2010; NOGUEIRA, 2004).
- c) Após a pesagem, a matriz é dissolvida em clorofórmio, para facilitar sua distribuição uniforme, e aplicada com uma pipeta em cada camada de tecido. Cada lâmina foi deixada secando ao ar para eliminar o excesso de solvente que, em excesso, pode

prejudicar a qualidade do compósito. Posteriormente as camadas de tecido foram sobrepostas com orientação 0/90°. Todo este conjunto é disposto em um molde metálico de profundidade aproximada de 1 mm, largura e comprimento de 120 mm por 120 mm, respectivamente. Sobreposto às camadas é colocado uma chapa fina de aço inox para auxiliar a compactação uniforme e melhorar o acabamento superficial do lado do laminado que não deve entrar em contato direto com o ferramental de moldagem.

d) O conjunto é então levado para a cura na prensa a quente.

3.5.1.3 Preparação do compósito tecido/resina benzoxazina oAI-a

Para a fabricação do compósito de tecido/resina benzoxazina oAI-a foi utilizado um processo similar ao descrito anteriormente para a resina benzoxazina P-DDM (item 3.5.1.2). No entanto, foi usado como solvente N, N-dimetilformamida.

3.5.2 Moldagem por compressão a quente

Para a execução do processo de moldagem por compressão a quente, foram utilizadas duas prensas hidráulicas diferentes. A prensa hidráulica modelo SL 11, marca Solab Equipamentos para Laboratório Ltda, com capacidade de 0 a 15 toneladas de pressão, controle de temperatura de 7°C acima da temperatura ambiente até 300°C, disponível no Laboratório de Materiais Compósitos do IAE/DCTA, localizado em São José dos Campos (Figura 35), foi utilizada para preparar o compósito processado com a resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM. Após o posicionamento das camadas de reforço impregnado com polímero, esse conjunto de materiais foi posicionado no ferramental de moldagem da prensa, uma matriz metálica com controle de aquecimento na plataforma superior e inferior independentes por meio de microprocessadores digitais que controlam resistências tipo bastão feitos em aço inox blindado e cuja temperatura é medida por termopares tipo J.

Já as demais resinas, foram processadas em uma prensa hidráulica modelo 2822 MOTORPAK, marca Carver Inc., com capacidade de 0 a 30 toneladas-força de carga, controle de temperatura de 7°C acima da temperatura ambiente até 315°C disponível

Laboratório de Macromoléculas da Case Western Reserve University (CWRU) localizada em Cleveland ó Ohio. Esta prensa possui uma matriz metálica com controle de aquecimento nas plataformas superior e inferior independentes a partir de microprocessadores digitais, que controlam resistências tipo bastão feitos em aço inox blindado e cuja temperatura é medida por termopares tipo J.

Figura 35 ó Prensa utilizada na moldagem por compressão a quente dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina.



Fonte: (SOLAB, 2014).

3.5.3 Obtenção do ciclo de cura

3.5.3.1 Resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM

A partir dos resultados obtidos via análises térmicas e reológicas realizadas por PEREIRA (2011) e confirmadas por testes posteriores, foi possível propor um ciclo de cura para a resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM, que foi utilizado no processamento do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina. O ciclo adotado é composto de seis etapas:

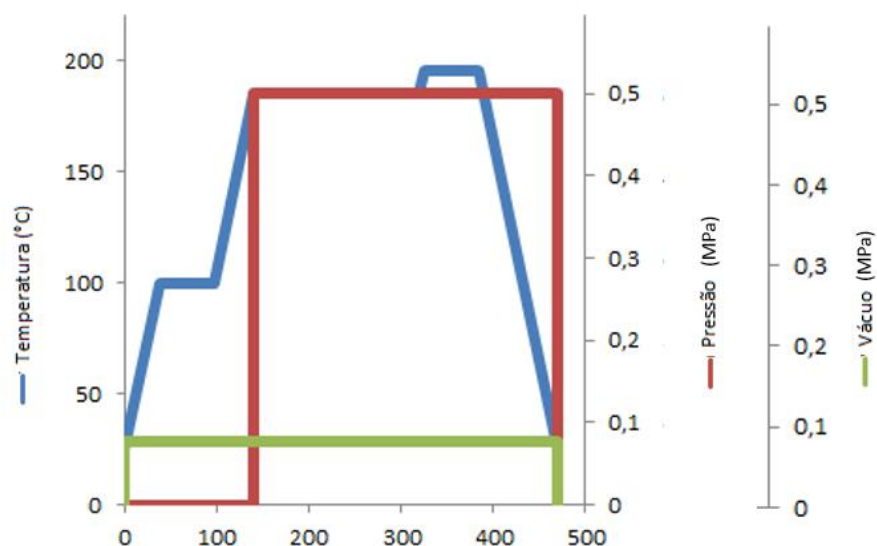
- 1) Aquecimento de 25°C a 100°C a 2°C/min;
- 2) Isoterma de 60 min a 100°C;
- 3) Aquecimento de 100°C a 185°C a 2°C/min;

- 4) Isoterma de 180 min a 185°C;
- 5) Aquecimento de 185°C a 195°C a 2°C/min;
- 6) Isoterma de 60 min a 195°C.

Inicialmente, faz-se a pré-compactação do laminado visando a transferência de calor de forma uniforme da placa aquecedora para o laminado a partir de contato direto. Após esse primeiro contato, o sistema foi aquecido da temperatura ambiente até 100°C e feita uma isoterma de 60 min, visando eliminar os voláteis do sistema. Posteriormente, a temperatura é elevada de 100°C até 185°C e uma nova isoterma de 180 min é realizada. Nesta nova etapa ocorre o início da formação dos oligômeros e a reticulação do sistema. Após este período, outra rampa de aquecimento de 185°C até 195°C com posterior isoterma (de 180 min) é feita para acelerar a reação de cura e a consolidação do compósito. Nestas duas últimas etapas, a pressão é elevada para 0,5 MPa. As taxas de aquecimento são constantes para todas as rampas sendo esta igual a 2 °C.min⁻¹. Durante todo o processo, o vácuo se mantém constante (0,078 MPa) (Figura 36).

Após a etapa do processo de moldagem por compressão a quente o laminado é resfriamento naturalmente no sistema ferramental/compósito, ainda sob pressão antes de ser retirado.

Figura 36 ó Gráfico do ciclo de cura utilizado no processo descrito no item 3.5.3.1.



Fonte: (A AUTORA)

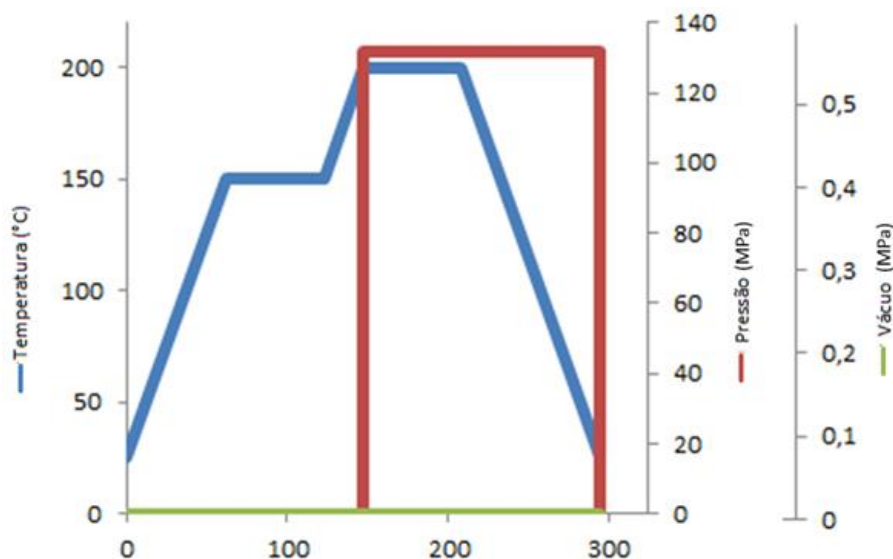
3.5.3.2 Resina benzoxazina P-DDM

Para a resina benzoxazina P-DDM foram utilizados ciclos de cura propostos a partir dos resultados obtidos via análises térmicas e reológicas realizadas pelo grupo do Prof. Dr. Ishida¹.

A resina benzoxazina P-DDM seguiu o seguinte ciclo de cura:

- 1) Aquecimento de 25°C a 150°C a 2°C/min;
- 2) Isotherma de 60 min a 150°C;
- 3) Aquecimento de 150°C a 200°C a 2°C/min;
- 4) Isotherma de 60 min a 200°C;

Figura 37 ó Gráfico do ciclo de cura utilizado no processo descrito no item 3.5.3.2.



Fonte: (A AUTORA)

A prensa foi fechada até tocar o molde onde o compósito estava, sem no entanto ser feita nenhuma pressão sobre o mesmo. Este procedimento visa a transferência de calor de forma uniforme da placa aquecedora para o laminado por meio de contato direto. Após esse primeiro contato, o sistema foi aquecido da temperatura ambiente até 150°C e nesta temperatura foi mantida uma isoterma de 60 min, visando eliminar os voláteis gerados, a

¹ ISHIDA, H. *Anotações de aula ó Polymer Science and Engineering*. CWRU, Cleveland, 2015.

formação dos oligômeros e a reticulação do sistema. Após este período, outra rampa de aquecimento de 150°C até 200°C, com posterior isoterma (60 min), é realizada com o propósito de acelerar a reação de cura e a consolidação do compósito. Nesta última etapa a pressão é elevada para 132 MPa. As taxas de aquecimento são constantes para todas as rampas sendo igual a 2 °C.min⁻¹ (Figura 37).

Após a etapa do processo de moldagem por compressão a quente, o laminado é resfriado naturalmente no sistema ferramental/compósito, ainda sob pressão antes de ser retirado.

3.5.3.3 Resina benzoxazina oAI-a

Já a resina benzoxazina oAI-a foi curada, seguindo-se o seguinte ciclo de cura:

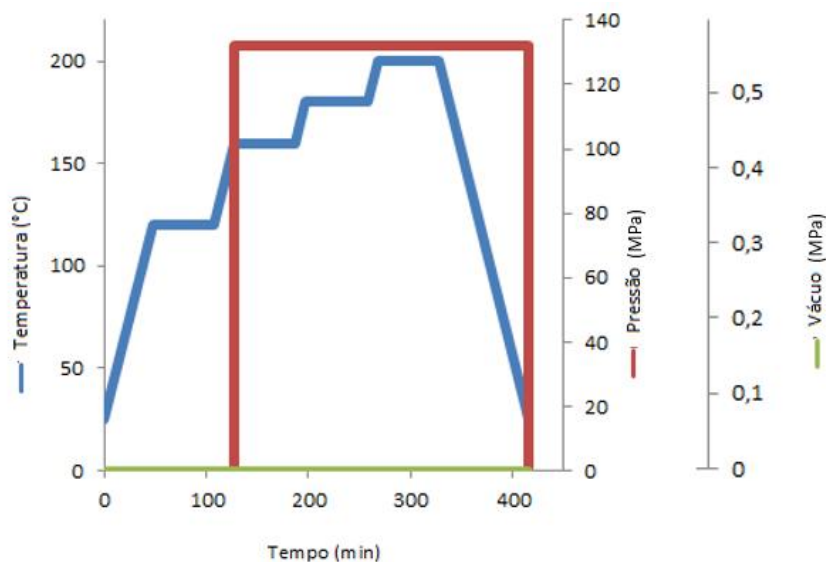
- 1) Aquecimento de 25°C a 120°C a 2°C/min;
- 2) Isoterma de 60 min a 120°C;
- 3) Aquecimento de 120°C a 160°C a 2°C/min;
- 4) Isoterma de 60 min a 160°C;
- 5) Aquecimento de 160°C a 180°C a 2°C/min;
- 6) Isoterma de 60 min a 180°C;
- 7) Aquecimento de 180°C a 200°C a 2°C/min;
- 8) Isoterma de 60 min a 200°C;

A prensa foi fechada até a parte superior tocar o molde, sem no entanto exercer pressão sobre o mesmo, transferindo calor da placa aquecedora para o laminado por meio de contato direto. Após esse primeiro contato, o sistema foi aquecido da temperatura ambiente até 120°C, e nesta temperatura foi mantida uma isoterma de 60 min, visando eliminar os voláteis do sistema. Posteriormente, o sistema foi aquecido até a temperatura de 160°C, permanecendo nesta temperatura por 60 min para a formação inicial dos oligômeros. A etapa seguinte, onde o sistema é aquecido da temperatura de 160°C até 180°C e mantido nesta temperatura por 60 minutos, tem por finalidade, acelerar a formação de oligômeros e a reticulação do sistema. Após este período outra rampa de aquecimento de 180°C até 200°C, com posterior isoterma (de 60 min) é realizada para acelerar a reação de cura e a consolidação do compósito.

A partir da etapa que visa a formação de oligômeros, a pressão é elevada para 132 MPa. As taxas de aquecimento são constantes para todas as rampas sendo igual a $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 38).

Após a etapa do processo de moldagem por compressão a quente o laminado é resfriado naturalmente no sistema ferramental/compósito, ainda sob pressão antes de ser retirado.

Figura 38 ó Gráfico do ciclo de cura utilizado no processo descrito no item 3.5.3.3.



Fonte: (A AUTORA)

3.6 CONDICIONAMENTOS AMBIENTAIS

3.6.1 Não condicionada (referênciaóseca)

As amostras não condicionadas foram secas em estufa a 110°C , até massa constante e posteriormente armazenadas em dessecador à temperatura e luz controladas, por um período não inferior a 24 h. Estas amostras secas foram utilizadas como referência para comparação com as amostras condicionadas.

3.6.2 Condicionamento em banho termostatzado

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram realizados testes visando avaliar os efeitos da exposição a ambientes com elevados teores de umidade e temperatura. Uma vez que, muitos compósitos com aplicações aeronáuticas, durante sua vida útil, têm contato com líquidos e vapores, inclusive os orgânicos e os aquosos, ou mesmo exposições em variações de temperatura e umidade, que podem afetar o desempenho dos mesmos tanto a curto quanto a longo prazo (THOMASON, 1995).

Para a realização destes testes, as amostras que sofreram este tratamento, após secas em estufa a 110°C até massa constante, foram imersas em água destilada, à temperatura de 80°C por um período de 72 h. Este procedimento foi baseado na norma ASTM D 5229/ D 5229M-92, procedimento B, destinada a compósitos estruturais a serem submetidos aos ensaios mecânicos na condição úmida.

Os corpos de prova foram removidos após 1, 2, 4, 24, 48 e 72 h para a avaliação do teor de umidade absorvida. Os corpos de prova foram pesados em uma balança analítica com precisão de 0,1 mg.

Os efeitos da transferência das amostras, do banho à balança, sobre a determinação do ganho de massa é desprezível. A operação desta transferência foi realizada rapidamente de forma a evitar o contato com o ambiente e, conseqüentemente, interferência no conteúdo de umidade absorvida.

As amostras condicionadas foram utilizadas para as caracterizações dinâmico-mecânica - seções 3.7.5.4 e 3.7.6.1.

3.6.3 Condicionamento em querosene de aviação (JET-A-1)

Os efeitos sofridos pela amostra pela exposição a um ambiente rico em querosene de aviação foram avaliados a partir da imersão de corpos de prova neste produto por 72h à temperatura ambiente. O ganho de massa foi avaliado após 1, 2, 4, 24, 48 e 72h em uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. O efeito dessa transferência é desprezível para a determinação do ganho de massa, visto que todo o procedimento foi realizado de forma a minimizar o contato com o ambiente e a interferência de absorção do produto. Todas as

amostras condicionadas nestas condições foram utilizadas para as caracterizações dinâmico-mecânicas - seções 3.7.5.4 e 3.7.6.1.

O querosene de aviação utilizado foi o JET-A-1, também conhecida por JET-A, sendo este um tipo de combustível desenvolvido para uso em aeronaves com motor a jato de acordo com normas internacionais e que segue as especificações descritas na Tabela 7. Este combustível foi cedido pelo IAE/DCTA, localizado em São José dos Campos.

Tabela 7 ó Especificações do combustível JET-A-1.

Propriedades	Valores
Coloração	incolor
Temperatura de combustão (°C)	38
Temperatura de auto-ignição (°C)	210
Ponto de congelamento (°C)	-40
Densidade a 15 °C (kg/L)	0,775-0,840

Fonte: (CASPER, 2006; COMBUSTÍVEL DE JATO, 2015).

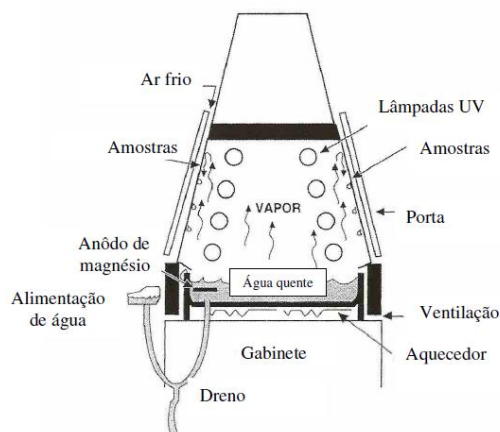
3.6.4 Condicionamento por radiação ultravioleta

No intuito de avaliar o processo de envelhecimento e, conseqüentemente, os efeitos da degradação física da matriz polimérica pela ação da radiação ultravioleta, corpos de prova de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina foram expostos às condições artificiais de intempérie simulada em uma câmara de climatização por radiação UV marca QUV *Accelerated Weathering Test*, modelo QUV/Spray com controle de irradiância solar, que utiliza lâmpadas do tipo UVA-340, de acordo com a norma ASTM G 155 (Figura 39). Utilizando-se deste condicionamento, foi avaliada a variação de massa do corpo de prova antes e após sua exposição à radiação UVA. Utilizou-se, para isso, uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Estes corpos de prova condicionados foram posteriormente utilizados para avaliação dinâmico-mecânica - seções 3.7.5.4 e 3.7.6.1.

Esta câmara de teste de radiação UV/condensação/borrifação (*spray*), que simula os efeitos de degradação na superfície de produtos causados pela luz solar, chuva e orvalho apresenta um ciclo de envelhecimento acelerado que é repetido a cada 120 min, sendo que

102 min são destinados à insolação, com teor de umidade relativa de 55 +/- 5% e temperatura de 63°C +/- 3% e 18 min são utilizados para condensação. Este equipamento encontra-se disponível no Laboratório de Condicionamento Ambiental do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/FEG.

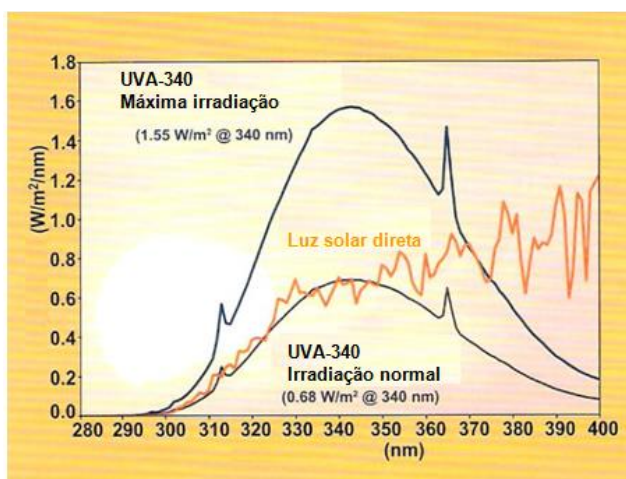
Figura 39 é Câmara de radiação ultravioleta UV.



Fonte: (MAZUR, 2010)

O período de exposição utilizado para a realização deste trabalho foi de 600 h que equivalem a aproximadamente 7 meses de envelhecimento em clima tropical (ASTM G 155, 2005).

Figura 40 é Comparação entre as lâmpadas UVA-340 com a luz solar.



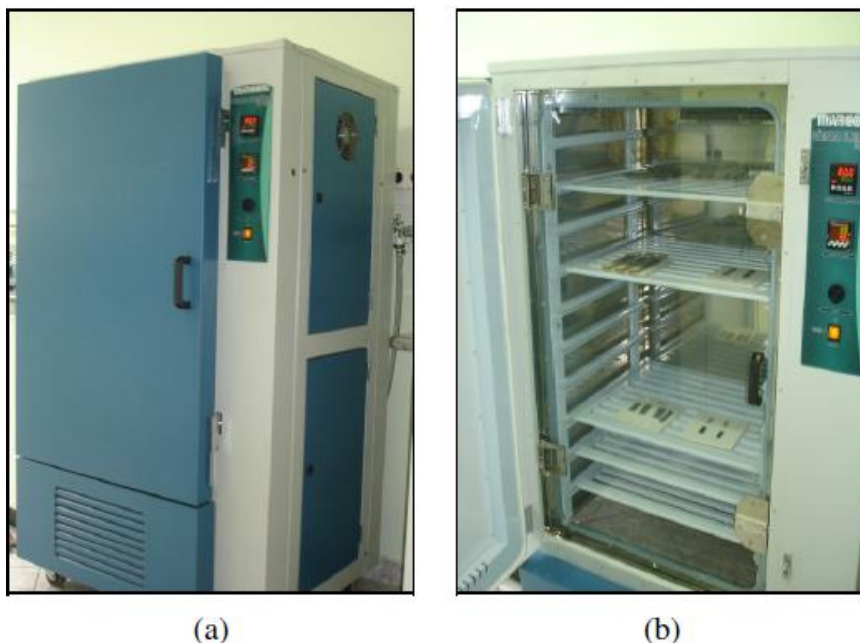
Fonte: Adaptado de (Q-LAB, 2009)

A lâmpada usada nesta exposição (UVA), cuja emissão de pico se apresenta em 340 nm, oferece a melhor simulação possível da luz solar na região de comprimento de onda de 365 nm a 295 nm, que é considerada a região crítica do corte de energia solar (Figura 40), não degradando o material tão rapidamente quanto as lâmpadas UVB e acarretando uma correlação melhor com a resistência do material ao ar livre. Por isso, são muito utilizadas para comparação entre diferentes tipos de polímeros.

3.6.5 Condicionamento higrotérmico

Para o condicionamento higrotérmico dos laminados foi utilizada uma câmara de climatização computadorizada da marca Marconi, modelo MA 835/U5, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá (Figura 41).

Figura 41 ó Câmara de condicionamento higrotérmico da marca Marconi (a) e detalhes de seu interior (b).



Fonte: (MAZUR, 2010)

As amostras foram submetidas à secagem em uma estufa a 110°C por 12 h e posterior pesagem em balança. Este ciclo foi repetido usando-se 3 h de condicionamento, até a amostra apresentar massa constante.

Com a massa constante estabelecida, as amostras foram condicionadas em uma câmara higrotérmica, sendo constantemente realizado o controle da alteração da massa do material, a partir do ganho de umidade no compósito em função do tempo em amostras de acompanhamento, até atingir o estado efetivo de equilíbrio de umidade na estrutura do compósito. Este condicionamento foi realizado de acordo com a norma ASTM D5229/D5229M-92. Esta norma sugere um período máximo de condicionamento de 8 semanas (2 meses), à temperatura de 80°C e umidade relativa de 90% ou até a obtenção de peso constante.

Para este condicionamento foram utilizados 5 (cinco) corpos de prova para cada grupo de teste e o cálculo de absorção de cada laminado, após oito semanas de condicionamento higrotérmico, foi definido como a porcentagem em massa seca, expressa pela equação (6), na forma:

$$M = \left| \frac{M_u - M_s}{M_s} \right| \times 100 \quad (6)$$

onde:

M = Percentual em massa (%);

M_u = Massa de amostra úmida (g);

M_s = Massa de amostra seca (g).

3.7 AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO LAMINADO

Todas as amostras utilizadas no presente trabalho foram obtidas a partir das placas produzidas no Laboratório de Materiais Compósitos do IAE/DCTA ou nos Laboratórios da Case Western Reserve University (CWRU).

3.7.1 Inspeção visual dos compósitos poliméricos

Os compósitos processados foram inicialmente avaliados por inspeção visual para verificação da compactação, da existência de delaminação e de porosidade superficial provenientes do processo de fabricação a que este material foi submetido.

3.7.2 Microscopia acústica - Ultrassom

Os compósitos foram também analisados por inspeção acústica por ultrassom com o propósito de avaliar o conteúdo de vazios, detectar eventuais corpos estranhos, delaminações, porosidades superficiais e interlaminares, acúmulo de resina dentre outros problemas inerentes do processo de fabricação, utilizando-se para esta finalidade, um equipamento da marca *Matec Ultrasonic Inspection System*, modelo MUIS 32, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Campus de Guaratinguetá (Figura 42). Para a realização desta análise foram utilizadas as três placas do compósito de fibras de carbono/resina benzoxazina (duas com a resina comercial da Henkel e uma com a resina sintetizada pelo grupo do Prof. Dr. Ishida) 200 mm x 200 mm x 1,0; 1,5 ou 3,0 mm. O método utilizado foi o de pulso-eco, com transdutor de 10 MHz plano e ganho variando entre 18 e 20 dB/min. O equipamento foi calibrado de acordo com as especificações do fabricante.

A inspeção das placas foi realizada utilizando-se um sistema de inspeção por ultrassom automático C (*C-Scan*) por transmissão via jato de água (meio acoplante), que reduz o espalhamento das ondas e as direciona para o alvo a ser verificado. Nesse método, a amostra é imersa em água com um par de transdutores de cada lado. O transdutor é um dispositivo que contém um cristal piezoelétrico, que converte a energia elétrica em vibrações mecânicas e que são transmitidas através da peça e recebidas por um transdutor na outra face da amostra, mostrando as variações da atenuação do ultrassom nas diferentes áreas do material (BANDEIRA, 2011; MAZUR, 2010).

Figura 42 ó Equipamento de ultrassom *C-Scan* por imersão em água.



Fonte: (BANDEIRA, 2011)

Os dados obtidos de atenuação (A_T) são registrados graficamente e utilizados em um padrão de cores para distinguir os níveis de atenuação em cada ponto do corpo de prova. Esta escala de cores está relacionada com o sinal de tensão expresso em Volts (V) no transdutor emissor (V_1) e no transdutor receptor (V_2) e a atenuação é determinada pela equação (7), onde 10V equivale a uma atenuação de 0dB (cor branca) e 0V equivale a atenuação completa, correspondendo a 0% de retorno do sinal emitido ou atenuação total (cor negra) e os demais são função destes (Figura 43).

$$A_T = 20 \log \frac{V_1}{V_2} \quad (7)$$

Onde: A_T é a atenuação expressa em dB (deciBel);

V_1 é o sinal da tensão expresso em Volts e emitido pelo transdutor emissor;

V_2 é o sinal da tensão em Volts e recebido pelo transdutor receptor.

Figura 43 ó Legenda do mapa de cores.



Fonte: (BANDEIRA, 2011)

3.7.3 Microscopia

Segundo Cândido (2001), a partir de análises microscópicas é possível determinar a morfologia de um laminado, a orientação e o número de camadas, a distribuição das fibras na região de fratura, o tamanho e a distribuição de falhas, que podem ter sido causadas por defeitos de fabricação, tais como vazios, objetos estranhos, desalinhamento de fibras, rugas nas camadas, bolsa de resina, além de danos estruturais causados por delaminações e microtrincas (CÂNDIDO, 2001).

As microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) são as técnicas mais aplicadas na análise microestrutural dos compósitos. Estas revelam os defeitos e dão subsídios de suas características. Na maioria das vezes essas técnicas são complementares, tendo cada uma delas seu campo específico de aplicação (CÂNDIDO, 2001). Neste estudo, no entanto,

foram realizadas apenas as análises de MO, pois as amostras liberam materiais voláteis que poderiam afetar o MEV.

3.7.3.1 Microscopia Óptica

Para este trabalho, as imagens foram adquiridas com o uso de um microscópio óptico de reflexão da marca Zeiss, modelo Axio Imager.Z2M, equipado com uma câmara digital Zeiss AxioCam Icc3, existente no Laboratório de Microscopia do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. As imagens foram ampliadas em até 200x, com o uso de lentes objetivas Zeiss EC EPIPLAN-HD 5x e 20x, que possuem, respectivamente, abertura numérica de 0,13 e 0,4 e distância de trabalho de 3,0 mm. Posteriormente, as imagens geradas foram tratadas com o auxílio da técnica de reconstrução por extensão de foco utilizando o software NIH Image J.

3.7.4 Determinação da fração volumétrica em fibras do compósito

A fração volumétrica em fibras do compósito foi avaliada de acordo com a norma ASTM 3171 (2009). As amostras utilizadas para este teste possuíam dimensões de 50 mm x 10 mm x 1,5 mm (comprimento, largura e espessura) e massa de, aproximadamente, 1,5g. Estas foram secas em estufa a 100°C por cerca de 1h, sendo posteriormente dissolvidas em meio de ácido sulfúrico concentrado a quente (100 +/- 5°C), conforme especificado no procedimento B desta norma (CÂNDIDO, 2001).

Após a degradação da matriz polimérica, fez-se a cuidadosa adição de peróxido de hidrogênio 50% (v/v), oxidando o meio até que a solução se apresentasse translúcida (CÂNDIDO, 2001; ORTIZ, 2008).

Os resíduos foram, então, filtrados, lavados com água destilada, secos em estufa a 100°C e pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg (CÂNDIDO, 2001).

A fração volumétrica do reforço foi calculada usando a equação (8), enquanto que, para se calcular a fração volumétrica da resina utilizou-se a equação (9). Estes cálculos foram realizados a partir da massa de fibra obtida no ensaio e da massa específica dos constituintes

do compósito em análise. O conteúdo de vazios pode ser obtido como apresentado na equação (10) (CÂNDIDO, 2001; ORTIZ, 2008).

$$V_f = \left(\frac{M_f}{P_A} \right) \left(\frac{\rho_L}{\rho_f} \right) * 100 \quad (8)$$

$$V_r = \left(\frac{(P_A - M_f)}{P_A} \right) \left(\frac{\rho_L}{\rho_r} \right) * 100 \quad (9)$$

$$V_v = 100 - (V_f + V_r) \quad (10)$$

Onde: V_f é o volume da fibra, V_r é o volume da resina, V_v representa o volume de vazios, P_A consiste na massa da amostra, M_f é a massa da fibra, ρ_L é a massa específica do compósito, ρ_f representa a massa específica da fibra e ρ_r é a massa específica da resina.

Neste trabalho, os testes foram realizados em triplicata no Laboratório de Química do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/FEG.

3.7.5 Análise Térmica

3.7.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial ó DSC

Neste trabalho, as análises de DSC foram realizadas com o intuito de determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) do compósito estudado para fins de comparação com os dados obtidos no DMA 6100 da *SII Nanotechnology Inc.* e obtenção dos valores de cura residual da matriz polimérica. As análises por DSC, em condições dinâmicas, foram realizadas em um equipamento *SII Nanotechnology-SEIKO* Modelo 6220 (Figura 44), disponível no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/FEG. O equipamento foi previamente calibrado de acordo com as especificações do fabricante (com índio e zinco) e os testes foram realizados de acordo com as seguintes condições:

1º Aquecimento: 30 a 300°C;
Taxa de aquecimento: 10°C.min⁻¹;
Resfriamento: 300 a 30°C;
Taxa de resfriamento: 20°C.min⁻¹;
2º Aquecimento: 30 a 300°C;
Taxa de aquecimento: 10°C.min⁻¹;
Fluxo de nitrogênio: (20 mL/min).

Os valores de T_g foram obtidos a partir da segunda curva de aquecimento, após a destruição da história térmica do material, enquanto que o grau de cura foi obtido na primeira curva de aquecimento. Para esta análise foram pesados aproximadamente 10 mg da amostra que foi condicionada em placas de alumínio devidamente lacradas (placas para sólidos). O programa computacional existente no módulo central do equipamento é o *Muse Measurement* ó Versão 6.2U (1989 - 2006). Este programa permite o gerenciamento das análises, bem como, a avaliação das curvas obtidas.

Figura 44 ó Equipamento de DSC da *SII Nanotechnology -Seiko*, modelo 6220.



Fonte: (A AUTORA)

3.7.5.2 Análise termogravimétrica ó TGA

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em triplicatas, com o objetivo de avaliar a temperatura de *onset* de degradação, bem como o volume da fibra do compósito, utilizando o equipamento TG/DTA 6200, modelo EXSTAR6000 da *SII Nanotechnology* ó

Seiko (Figura 45), com módulo automático de controle de gases, disponível no Laboratório de Análises Térmicas da UNESP, Campus de Guaratinguetá.

Para todas as análises foi utilizada uma massa de aproximadamente 10,0 mg, porta-amostra de platina e alumina como material de referência. As amostras foram aquecidas utilizando uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo constante de nitrogênio de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e em uma faixa de temperaturas compreendida entre 25 e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os ajustes e a calibração foram realizados de acordo com as especificações do fabricante.

Figura 45 ó Equipamento de TG/DTA da *SII Nanotechnology*, modelo 6000.



Fonte: (A AUTORA)

Esta técnica avalia a mudança da massa em função da temperatura ou tempo, quando a amostra está submetida a um programa controlado de temperatura². A análise dos resultados é realizada de acordo com a norma ASTM E 2550, que determina que a T_i (Temperatura inicial) é a menor temperatura que detecta o início da variação de massa para um determinado conjunto de condições experimentais e a T_f (Temperatura final) é a menor temperatura indicando que o processo responsável pela variação de massa foi concluído. Além disso, a temperatura de *onset* (T_{onset}) é a temperatura extrapolada de início da variação de massa medida pela interseção de duas retas tangentes à curva, cuja primeira linha tangente é selecionada a partir de um ponto na curva anterior ao decaimento e a segunda tangente é construída a partir do ponto de inflexão da curva de TGA¹. A variação de massa pode ser avaliada, mediante a escolha de um ponto anterior ao evento e um ponto após o evento que se deseja dimensionar (Figura 46).

Os cálculos dos volumes das fibras foram realizados utilizando as equações (23), (24) e (25) e os resultados foram comparados com os dados obtidos via digestão ácida.

² COSTA, M. L. **Anotações de aula óCurso de Análise Térmica**. UNESP/FEG, Guaratinguetá, 2010 apud.

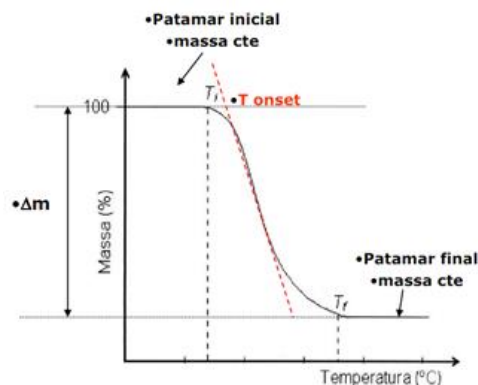
$$\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m V_m \quad (23)$$

$$W_f = \frac{\rho_f}{\rho_c} V_f \quad (24)$$

$$W_m = \frac{\rho_m}{\rho_c} V_m \quad (25)$$

Onde ρ_f , ρ_c , e ρ_m são, respectivamente, a massa específica da fibra, do compósito e da matriz; V_f e V_m é o volume teórico da fibra e da matriz e W_f e W_m são os volumes da fibra e da matriz, respectivamente.

Figura 46 ó Curva de decomposição térmica de um material³.



Fonte: (COSTA, 2010)

3.7.5.3 Análise termomecânica - TMA

A técnica de análise termomecânica (TMA) foi utilizada, neste trabalho, com o intuito de medir a temperatura de transição vítrea visando comparar estes dados com os obtidos via DMA e o coeficiente de expansão térmica linear dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina comercial.

De forma geral, esta técnica permite avaliar as mudanças dimensionais de uma amostra a partir de variações da temperatura (ICHIMURA, 1985). A deformação de uma substância, sob carga não oscilatória, é medida em função da temperatura ou tempo (quando a

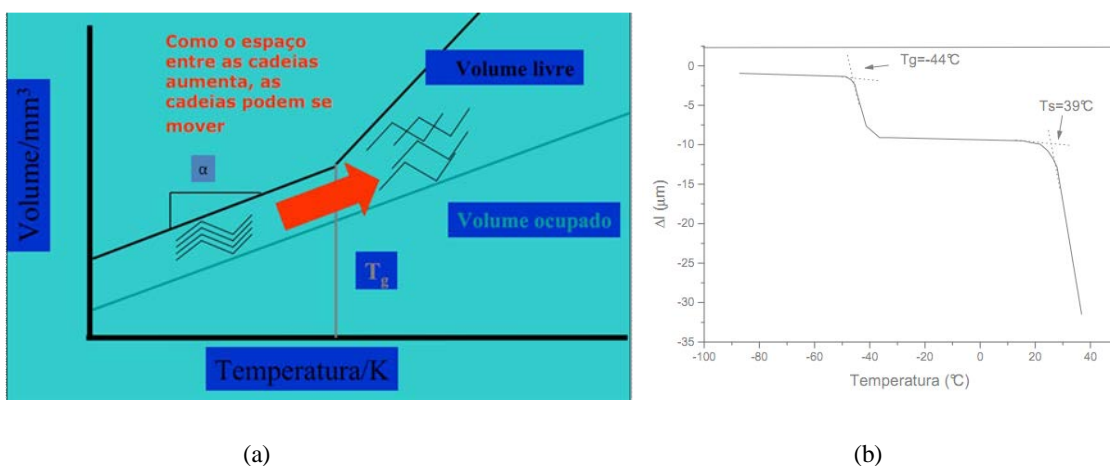
¹ COSTA, M. L. Anotações de aula óCurso de Análise Térmica. UNESP/FEG, Guaratinguetá, 2010 apud.

temperatura é constante), enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura¹.

O equipamento TMA/SS 7100 da empresa *SII Nanotechnology Inc.* utilizado no presente trabalho é composto de uma ponta de teste que permanece em contato com a amostra sendo este acoplado a um sensor de deslocamento vertical (LVDT - *Linear Variable Differential Transformer*) de forma que, qualquer variação na dimensão da amostra possa ser detectada. A amostra é colocada sobre um suporte de quartzo dentro de um forno com temperatura programável e controlada⁴.

As curvas resultantes dos testes (Figura 47) permitem avaliar a temperatura de transição vítrea (T_g), que corresponde àquela proveniente da expansão térmica do volume livre, permitindo maior mobilidade da cadeia polimérica acima desta transição. Este aumento do volume livre permite uma série de movimentações das cadeias poliméricas e é causado pela absorção de energia. Abaixo da T_g existem diferentes segmentos da cadeia, cada um com um volume livre próprio, que depende da história térmica do polímero e do seu processamento. A partir desta técnica, a T_g é lida no ponto de intersecção de duas retas tangentes à curva. A primeira linha tangente é selecionada a partir de um ponto antes do início do evento de aumento do volume livre e a segunda a partir do ponto de inflexão da curva (FARIA, 2012).

Figura 47 ó Exemplo de uma análise de neoprene: (a) Variação do volume livre para determinação da T_g e ; (b) determinação da T_g e da temperatura de amolecimento (T_s).



Fonte: Adaptado de (FARIA, 2012)

⁴ COSTA, M. L. *Anotações de aula óCurso de Análise Térmica*. UNESP/FEG, Guaratinguetá, 2010 apud.

Já o coeficiente de expansão térmica linear (α) é medido a partir da equação (11) e corresponde proporcionalmente ao aumento da expansão da amostra durante o aquecimento, onde α é o coeficiente de expansão térmica linear ($^{\circ}\text{C}^{-1}$); ΔL é a variação de dimensão no intervalo de temperatura ΔT e L é o tamanho inicial.

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L \times \Delta T} \quad (11)$$

Os compósitos poliméricos de fibra de carbono/resina benzoxazina comercial foram analisados em um TMA/SS 6100 (*Thermo Mechanical Analysis*) marca *SII-Nanotechnology Inc. - Seiko*, modelo EXSTAR6000, *SW Muse Standard Analysis* Versão 6.2U, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP-FEG. Este equipamento foi calibrado em altura, temperatura e força, de acordo com as especificações do fornecedor, e checado periodicamente com padrões. As amostras foram cortadas em fresas e lixadas para a obtenção de dimensões repetitivas de 9,0 mm x 9,0 mm e 1,5 ou 3,0 mm (comprimento x largura x espessura) e deixadas expostas a um ambiente com temperatura, umidade e luz controladas, por um período não inferior a 24h.

Os corpos de prova foram analisados em triplicata, utilizando-se o modo de compressão sob as seguintes condições: modo de medida: expansão; medidas dinâmicas na faixa de 30 a 300 $^{\circ}\text{C}$; taxa de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$; força de 49 mN e atmosfera de N_2 (100 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$).

3.7.5.4 Análise dinâmico-mecânica ó DMA

Para a realização das análises dinâmico-mecânicas (DMA) foi utilizado um equipamento da SII Nanotechnology ó Seiko, modelo EXSTAR DMS 6100, disponível no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP-FEG, utilizando modo de deformação denominado *Bend* (ou *Dual Cantilever*) sob as seguintes condições:

Modo de medida: multifrequência;

Medidas dinâmicas na faixa de: 30 a 300 $^{\circ}\text{C}$;

Taxa de aquecimento: 3 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$;

Amplitude: 10 μm ;

Força: 2000 mN;

Atmosfera: N₂

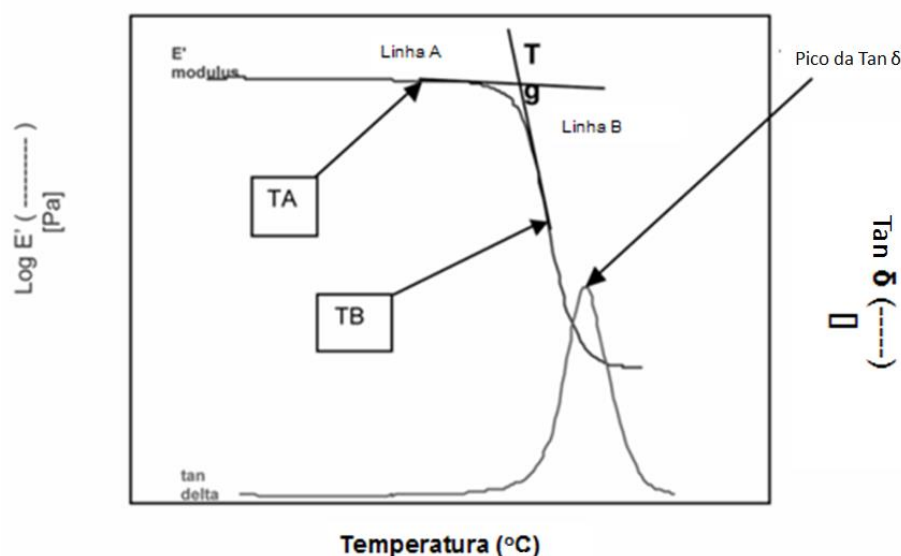
Fluxo gasoso: 100 mL.min⁻¹;

Frequências: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10 Hz.

Os corpos de prova foram preparados de acordo com a norma ASTM D 4065-06 e da garra utilizada para ensaio no equipamento DMA 6100 da *SII Nanotechnology Inc.* e possuem dimensões de 50 mm de comprimento, 10 mm de largura e 1,5 mm de espessura para a primeira placa e 3,0 mm para a segunda placa com variação máxima, entre eles, de 2% conforme a norma anteriormente citada. As dimensões foram medidas utilizando-se de um paquímetro digital e os valores de espessura foram tomados no ponto mais próximo da linha central da amostra, que corresponde ao ponto onde o eixo de força e vibração faz contato com o corpo de prova durante a varredura por DMA. Todos os testes foram realizados em triplicata.

Para a obtenção de um corte com qualidade, minimizando a possibilidade de delaminação, devido às fibras de carbono serem naturalmente rígidas e frágeis e o compósito ser, por isso, muito sensível à delaminação, as amostras foram cortadas em fresadora universal disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/FEG.

Figura 48 ó Determinação da T_g em DMA.



Fonte: Adaptado de (ASTM D 7028, 2007)

Estas análises objetivaram determinar a resposta do material quando da aplicação de uma tensão senoidal ou periódica aos compósitos obtidos de fibra de carbono/benzoxazina. As

amostras utilizadas para este ensaio foram secas em estufa e condicionadas por imersão em água, em querosene de aviação, exposta à radiação UVA e em câmara higrotérmica.

O princípio de operação deste equipamento se baseia na aplicação de uma força senoidal sobre uma amostra, resultando em uma onda senoidal medida a partir de um dispositivo de deslocamento linear denominado LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*). A temperatura é controlada por termopares e alterada pelo conjunto forno-sistema de resfriamento. Neste trabalho, a T_g foi determinada a partir da interseção de duas retas tangentes ao módulo de armazenamento (E'), considerando-se a temperatura de *onset* na curva de E'' de acordo com a norma ASTM D 7028 (2007) e o ponto máximo do pico para E'' e de pico máximo de $\tan \delta$. No entanto, o E' é mais conservativo, portanto, este vem sendo mais utilizado para a determinação da T_g na indústria aeronáutica (MIL-HDBK-17-3F, 2002).

No caso do módulo de armazenamento, a primeira linha tangente (linha A ou TA) é selecionada a partir de um ponto, na escala de temperatura antes da transição e a segunda linha tangente (linha B ou TB) é construída a partir do ponto de inflexão (Figura 48).

3.7.6 Ensaio mecânicos

3.7.6.1 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar

O ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar em três pontos (também denominado de *short beam*), conhecido pela sigla ILSS (*Interlaminar Shear Strength*), é considerado um dos métodos mais simples de cisalhamento em três pontos, que fornece valores confiáveis de resistência ao cisalhamento interlaminar, por isto foi escolhido para uso neste trabalho.

Os ensaios de ILSS foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP em Guaratinguetá, baseados na norma ASTM D 2344. Esta norma estabelece, para compósitos reforçados com fibras contínuas, uma razão vão/espessura igual a 4 para a carga aplicada por um cilindro superior e razão comprimento/espessura igual a 6. Durante esta avaliação foi utilizada a máquina de ensaio universal da marca Shimadzu, com uma célula de carga de 10 kN e velocidade de ensaio de 1 mm/min, conectado a um computador que processa graficamente as curvas de carga x deslocamento. Associado a esta máquina foi utilizado um dispositivo de ensaio de flexão em

três pontos (Figura 49). Estes ensaios foram realizados em amostras não condicionadas e condicionadas.

Os corpos de prova apresentam as dimensões (12 mm x 3,0 mm x 1,5 mm) para o compósito de 1,5 mm de espessura e (22,0 mm x 6,0 mm x 3,0 mm) para o compósito de 3,0 mm de espessura.

A resistência ao cisalhamento interlaminar é calculada de acordo com a equação (12).

$$R = \frac{3\sigma_{máx}}{4l \times e} \quad (12)$$

onde:

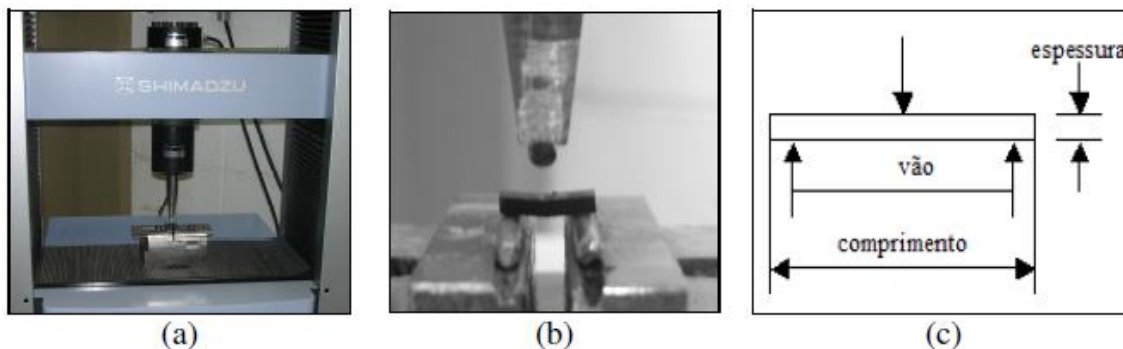
R = resistência ao cisalhamento interlaminar;

$\sigma_{máx}$ = tensão limite de resistência à tração ou carga máxima de ruptura;

l = largura do corpo de prova em mm;

e = espessura do corpo de prova em mm.

Figura 49 ó Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar: (a) vista da máquina de ensaio universal da Shimadzu; (b) dispositivo de ensaio ILSS e (c) representação esquemática dos esforços.



Fonte: (MAZUR, 2010)

3.8 TRATAMENTO MATEMÁTICO

Todos os dados obtidos em triplicata foram tratados e avaliados matematicamente. De acordo com cada caso avaliou-se:

- a variância (S^2) - mostra o quanto os resultados variam em relação à média (equação (13));
- o desvio padrão (S) - fornece o grau de precisão dos dados que é calculado em relação ao valor médio (equação (14));
- o coeficiente de variação (CV) - compara o desvio padrão com a média visando expressar a medida da variabilidade em percentagem (equação (15));
- a regressão linear simples - estabelece uma relação de causalidade, de modo a avaliar os resultados obtidos (equações (16), (17), (18), (19) e (20)).

No caso da regressão linear simples, o coeficiente de correlação linear de *Pearson* ou, simplesmente coeficiente de correlação (r), indica qual o grau de correlação entre as médias estudadas e pode variar de -1 a +1, estabelecendo uma relação de causalidade, possibilitando a quantificação da mudança observada em uma das variáveis quando a outra se altera.

Quanto mais próximo os valores obtidos estiverem de +1 ou -1, maior é a correlação entre estas variáveis. No entanto, no primeiro caso estas são diretamente proporcionais enquanto que no segundo caso estas são inversamente proporcional. Quando os valores se aproximam de 0 (zero) as correlações entre as variáveis são pouco significativas.

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (13)$$

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (14)$$

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} * 100 \quad (15)$$

$$Y = a + bX \quad (16)$$

$$a = \bar{Y} - b\bar{X} \quad (17)$$

$$b = r_{X,Y} * \frac{S_Y}{S_X} \quad (18)$$

$$r_{x,y} = \frac{\text{cov}(X,Y)}{S_x S_y} \quad (19)$$

$$\text{cov}(X,Y) = S_{x,y} = \frac{\sum [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{n-1} \quad (20)$$

Onde:

S^2 é a variância;

x_i é referente aos valores individuais;

\bar{x} é um ponto de referência, usualmente a média das observações;

n é o número de amostras;

S é o desvio padrão;

CV é o coeficiente de variação;

\bar{X} é o valor médio;

a é o coeficiente linear da reta;

b é o coeficiente angular da reta;

r é o coeficiente de correlação entre duas variáveis;

$\text{cov}(X,Y)$ é a covariância.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados e discussões obtidos ao longo do desenvolvimento da presente tese, sendo: (1) síntese da resina; (2) caracterização das resinas benzoxazinas (ou utilização dos dados fornecidos pelo fabricante) e do tecido de fibra de carbono para confirmação dos dados recebidos do fabricante; (3) laminação do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina; e (4) caracterização dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina, enfatizando a caracterização físico-química dos mesmos, por diferentes metodologias e os estudos realizados envolvendo a influência dos condicionamentos em ambientes úmidos, em ambientes ricos em querosene de aviação, após a exposição à radiação UVA e após o condicionamento deste material em câmara higrotérmica. Os dados foram comparados aos obtidos em literatura sobre a resina epóxi HexPly® F584TM e a resina fenólica.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ TERMORRÍGIDA

4.1.1 Síntese da resina benzoxazina

Como descrito no Capítulo 3, a resina *o*AI-a foi sintetizada segundo rota descrita pelo grupo do Prof. Dr. Ishida (ZHANG e ISHIDA, 2015). Esta síntese é dividida em duas etapas, a primeira para formar um produto intermediário, denominado N,2-bis(2-hidroxifenil)-1,3-dioxoisindolina-5-carboxiamida (*o*AI) e a segunda para formar a 1,3-dioxi-N,2-bis(3-phenol-3,4-dihidro-2H-benzo(e)(1,3)oxazin-8-il)isoindolina-5-carboxamida (*o*AI-a).

Na primeira etapa da síntese para a obtenção da *o*AI-a foi obtido um composto viscoso de cor laranja/marrom, ligeiramente diferente do relatado por ZHANG e ISHIDA (2015), que descrevem em seu trabalho a obtenção de pó amarelo. Isto se deve, principalmente, pela forma rápida como o material foi precipitado durante sua síntese, não dando tempo para a formação de mônmeros de baixa massa molar.

Em decorrência deste fato, o material foi seco em estufa a vácuo, pulverizado e novamente lavado. Após este procedimento obteve-se um pó de coloração amarelo alaranjado, próximo ao descrito por ZHANG; ISHIDA (2015), que foi utilizado na etapa seguinte para obtenção do produto final.

O rendimento nesta primeira etapa para a produção da resina *oAI* foi de 28%, ficando muito abaixo do descrito por ZHANG; ISHIDA (2015), que foi de 85%. Isto se deve, provavelmente, às subseqüentes lavagens, com perdas do material.

Na segunda fase da síntese, o produto obtido (*oAI-a*), de coloração amarelo alaranjado apresentou um rendimento de 94%, próximo aos 95% descritos no trabalho de ZHANG; ISHIDA (2015).

4.1.2 Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho ó FT-IR

4.1.2.1 Resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (Comercial)

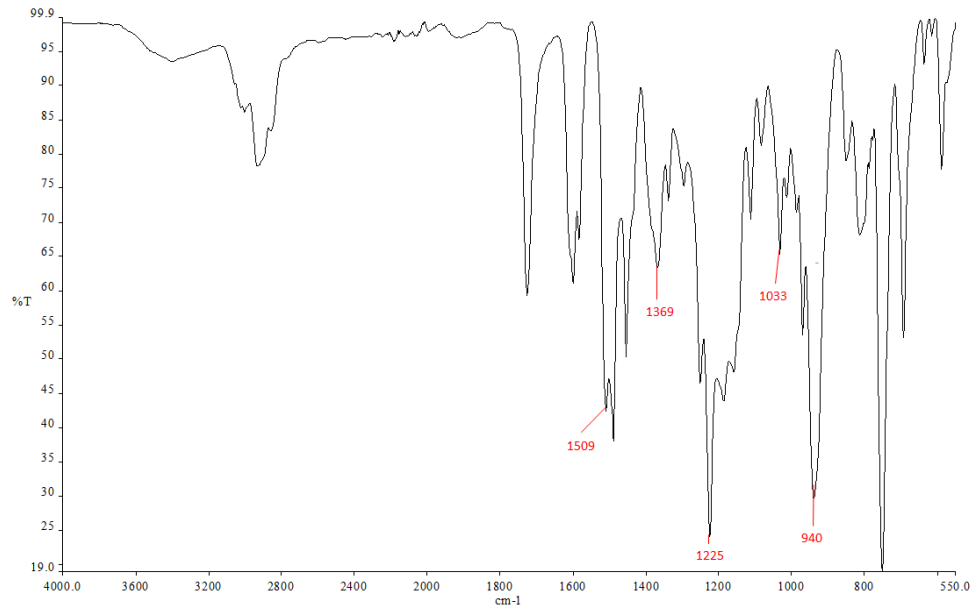
A caracterização de resinas benzoxazinas comerciais via FT-IR é de difícil realização, uma vez que normalmente estas resinas apresentam-se combinadas com agentes tenacificantes (podendo este ser de natureza termoplástica ou elastomérica) (MAZUR, 2010). Além disso, os espectros disponíveis na literatura sobre estas resinas são poucos (DUNKERS; ISHIDA, 1995).

Como a resina utilizada encontra-se no estado líquido, a técnica mais apropriada de análise por FT-IR é a partir da utilização de filmes líquido/lamínula, porém, utilizou-se o acessório conhecido como UATR (técnica de FT-IR por reflexão), que embora seja uma técnica de superfície apresenta excelentes resultados (Figura 50).

As bandas características da resina benzoxazina comercial foram analisadas em FT-IR e obteve-se as bandas em transmitância, nos seguintes comprimentos de onda: 940 cm^{-1} , característico da deformação fora do plano das ligações C-H presente no anel benzênico; 1033 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento simétrico do grupamento Ar-O-C; 1225 cm^{-1} também correspondente ao estiramento Ar-O-C, mas neste caso, assimétrico; 1369 cm^{-1} é característico da deformação da ligação C-N e 1509 cm^{-1} , que corresponde a dupla ligação entre carbonos aromáticos (C=C) (Tabela 8) (ISHIDA; AGAG, 2011; SMITH, 1979). Estas informações levam a crer que o monômero desta

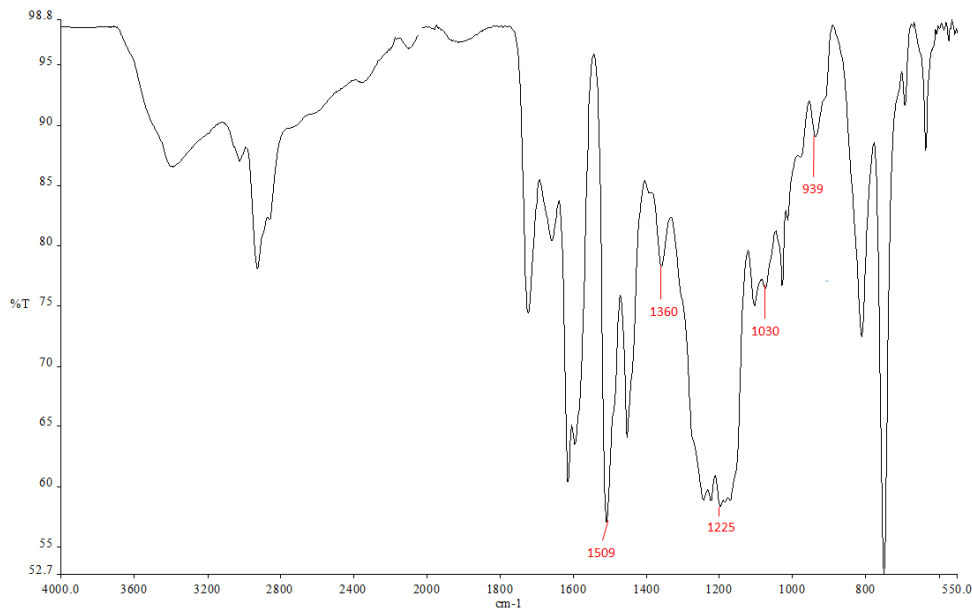
resina está baseado no 1,3,2 benzoxazina ou no 1,3,4-benzoxazina, devido ao tipo de ligação presente.

Figura 50 ó Espectro de FT-IR da resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, obtido pela técnica de UATR com torque de 120N.



Fonte: (A AUTORA)

Figura 51 ó Espectro de FT-IR obtido pela técnica de UATR com torque de 120N do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (referência).



Fonte: (PEREIRA, 2011)

Como pode ser observado nesta tese, o espectro obtido da resina Epsilon 99100 RTM, apresenta as mesmas bandas observadas no trabalho de PEREIRA (2011), que também caracterizou a resina Epsilon 99100 RTM, demonstrando que a resina não sofreu qualquer contaminação durante seu período de armazenamento e pode ser usada no desenvolvimento desta tese de doutorado (Figura 51).

As inconsistências observadas entre os espectros obtidos a partir da literatura (ISHIDA; AGAG, 2011; PEREIRA, 2011; SMITH, 1979) e os obtidos experimentalmente no presente trabalho, bem como a sobreposição de algumas bandas, podem ser justificadas pela diferença entre as formulações das resinas comercialmente disponíveis e dos agentes de cura presentes nos diferentes sistemas.

Tabela 8: Bandas características da resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM obtidas pela técnica de UATR e atribuídas aos modos vibracionais típicos.

Número de onda (cm ⁻¹) Amostra Epsilon 99100 RTM	Número de onda (cm ⁻¹) Amostra Referência	Número de onda (cm ⁻¹) Literatura	Grupo funcional	Modo vibracional
940	939	920-990	C ó H (Fora do plano)	Deformação
1033	1030	1010-1050	Ar ó O ó C	Estiramento simétrico
1225	1225	1210-1310	Ar ó O ó C	Estiramento assimétrico
1369	1360	~ 1400	C ó N	Deformação
1509	1509	1500	C = C	Estiramento

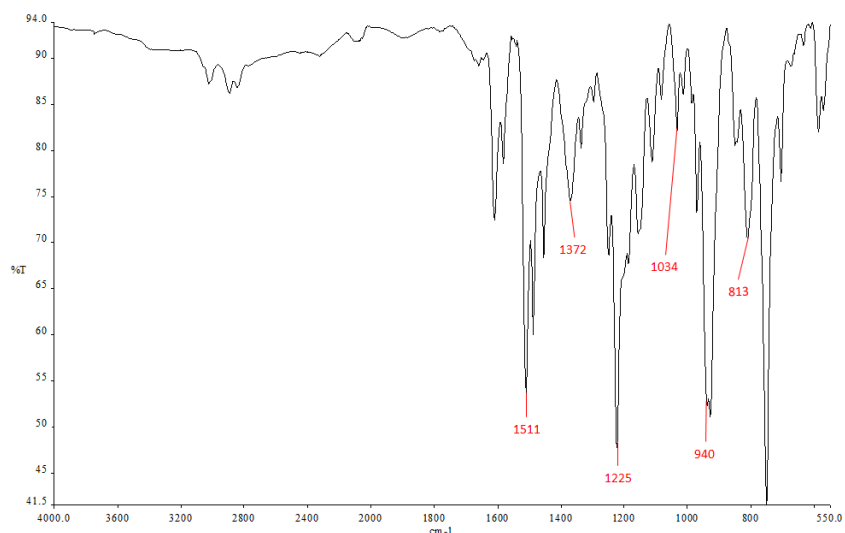
Fonte: Adaptado de (ISHIDA; AGAG, 2011; PEREIRA, 2011; SMITH, 1979)

4.1.2.2 Resina Benzoxazina P-DDM

O espectro obtido da caracterização por FT-IR da resina benzoxazina P-DDM, produzida pelo grupo do Prof. Dr. Ishida (Figura 52), apresenta bandas características do anel de benzeno ligado a um anel de oxazina, com deformações para fora do plano da ligação C-H em 940 cm⁻¹, bem como estiramento assimétrico, devido ao C-O-C

presente no éter do anel aromático da benzoxazina na banda a 1225 cm^{-1} , caracterizando este material como uma resina benzoxazina (DUNKERS; ISHIDA, 1995; PEREIRA, 2011; ; SMITH, 1979; ZHANG; ISHIDA, 2015),.

Figura 52 ó Espectro de FT-IR obtido pela técnica de UATR com torque de 120N da resina benzoxazina P-DDM.



Fonte: (A AUTORA)

Tabela 9: Bandas características da resina benzoxazina P-DDM obtidas pela técnica de UATR e atribuídas aos modos vibracionais típicos.

Número de onda (cm^{-1}) Resina benzoxazina P-DDM	Número de onda (cm^{-1}) Literatura	Grupo funcional	Modo vibracional
813	800-830	Benzeno Dissubstituído	Deformação
940	920-990	C ó H (Fora do plano)	Deformação
1034	1010-1050	Ar ó O ó C	Estiramento simétrico
1225	1210-1310	Ar ó O ó C	Estiramento assimétrico
1372	~ 1400	C ó N	Deformação
1511	1500	C = C	Estiramento

Fonte: Adaptado de (DUNKERS; ISHIDA, 1995; ISHIDA; AGAG, 2011; PEREIRA, 2011; SMITH, 1979)

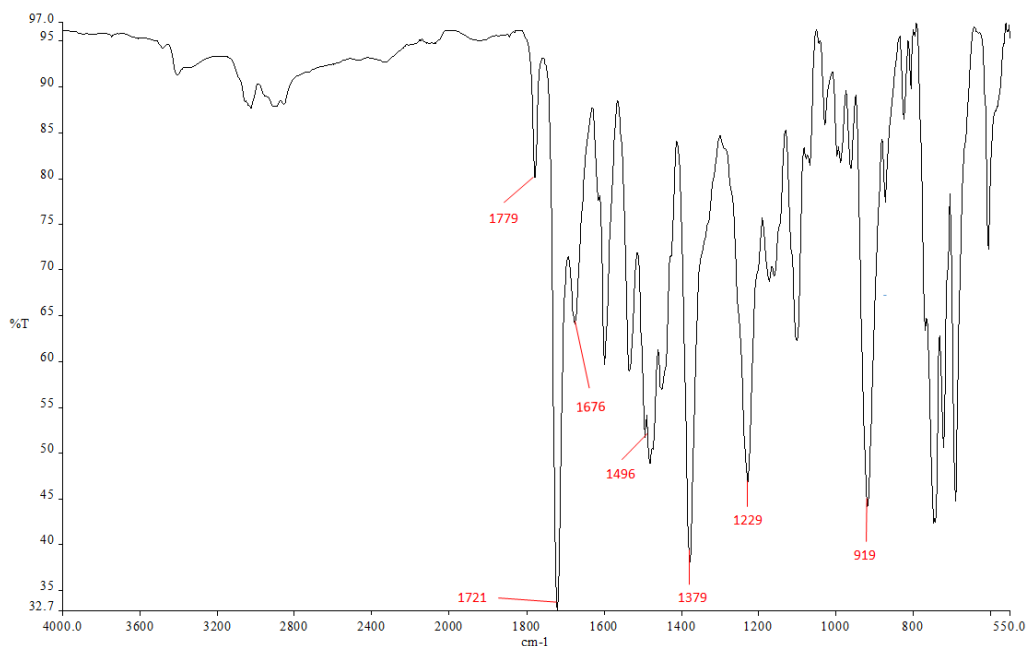
Além disto, pode-se observar a partir da Tabela 9 uma banda em 813 cm^{-1} característica de moléculas de benzeno dissustituídas, a 1372 cm^{-1} a deformação da ligação C-N e em 1511 cm^{-1} a dupla ligação entre carbonos aromáticos (C=C) (Tabela 9) (ISHIDA; AGAG, 2011; SMITH, 1979).

4.1.2.3 Resina Benzoxazina *o*AI-a

A Figura 53 apresenta as bandas observadas no espectro de infravermelho, que foram utilizadas para comprovar a formação de amida, imida e anéis de oxazina no monômero e, assim, confirmar a síntese da resina *o*AI-a.

O espectro apresentou uma banda em 1779 cm^{-1} (Tabela 10), que é característica da presença do grupamento imida e é atribuída ao estiramento simétrico do grupamento C-C(=O)-N e outra banda em 1721 cm^{-1} , que caracteriza o mesmo grupamento imida e é atribuída ao estiramento assimétrico do mesmo grupamento. Além disso, uma banda a 1380 cm^{-1} ocorre devido à deformação axial da ligação C-N (ZHANG; ISHIDA, 2015).

Figura 53 ó Espectro de FT-IR da resina benzoxazina *o*AI-a obtido pela técnica de UATR com torque de 120N.



Fonte: (A AUTORA)

As amidas são caracterizadas pela presença da banda em 1676 cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional I (ZHANG; ISHIDA, 2015). As bandas presentes em torno de 1500 cm^{-1} são típicas de moléculas de benzeno assimétricas trissubstituídas e embasam a tese de que houve a síntese do produto *o*AI-a, sendo os grupamentos imida e amida incorporados aos monômeros de benzoxazina (ZHANG; ISHIDA, 2015).

Tabela 10: Bandas características da resina benzoxazina *o*AI-a sintetizada obtidas pela técnica de UATR e atribuídas aos modos vibracionais típicos.

Número de onda (cm^{-1}) Resina benzoxazina <i>o</i> AI-a	Número de onda (cm^{-1}) Amostra Referência	Número de onda (cm^{-1}) Literatura	Grupo funcional	Modo vibracional
919	925	920-990	C-H (Fora do plano)	Deformação
1229	1234	1210-1310	C ó O ó C	Estiramento assimétrico
1379	1380	~1400	C ó N	Deformação
1496	1498	1490	Benzeno Trissubstituído	
1676	1675	1670-1700	C = O	Estiramento
1721	1724	1680-1745	C ó C(= O) ó N	Estiramento assimétrico
1779	1780	1735-1790	C ó C(= O) ó N	Estiramento simétrico

Fonte: Adaptado de (DUNKERS; ISHIDA, 1995; PEREIRA, 2011; SMITH, 1979; ZHANG; ISHIDA, 2015)

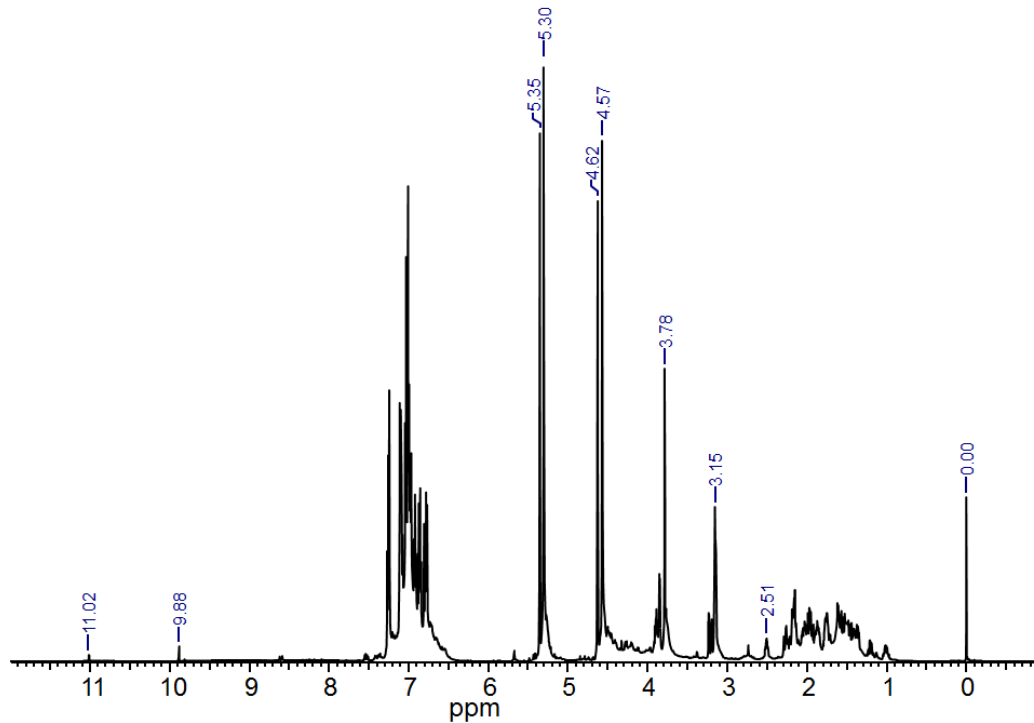
O modo de estiramento assimétrico devido ao C-O-C presente no éter do anel aromático da benzoxazina apresenta uma banda em 1229 cm^{-1} e as deformações para fora do plano da ligação C-H em 919 cm^{-1} , presentes no espectro, mostram bandas características do anel de benzeno ligado a um anel de oxazina (DUNKERS; ISHIDA, 1995; PEREIRA, 2011; SMITH, 1979; ZHANG; ISHIDA, 2015).

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear - RMN

4.1.3.1 Resina Benzoxazina Epsilon 99100 RTM

A Figura 54 apresenta o espectro de RMN ^1H da resina comercial benzoxazina Epsilon 99100 RTM, onde se pode observar as ressonâncias típicas atribuídas às estruturas das resinas benzoxazinas que são: $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$, que se apresenta na forma de dois picos a 4,52 ppm e 4,62 ppm e $\delta\text{O-CH}_2\text{-N}$ em 5,40 ppm e 5,35 ppm, que se apresentam na forma de duplete, devido à natureza assimétrica do ambiente magnético da molécula (Tabela 11) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; ZHANG; ISHIDA, 2015). De acordo com ISHIDA e AGAG (2011), este par característico ($\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ e $\delta\text{O-CH}_2\text{-N}$) vem frequentemente separado por cerca de 0,8-0,9 ppm (ZHANG; ISHIDA, 2015).

Figura 54 ó Espectro RMN ^1H da resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM.



Fonte: (A AUTORA)

Além disso, pode-se observar a presença de prótons de carbonos aromáticos visíveis no espectro na faixa de 6,16 ppm até 7,46 ppm e prótons de carbonos alifáticos na faixa de 0,73 ppm até 2,38 ppm. Os prótons aromáticos podem ser provenientes do anel benzênico da resina benzoxazina, de oligômeros formados durante a síntese e que são solúveis no meio ou de grupamentos aromáticos presentes na molécula. Já os prótons provenientes dos carbonos alifáticos são decorrentes do óCH_2 dos anéis oxazinas da resina benzoxazina ou de outros prótons de carbonos alifáticos presentes no meio.

Tabela 11 - Dados atribuídos aos espectros da resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM.

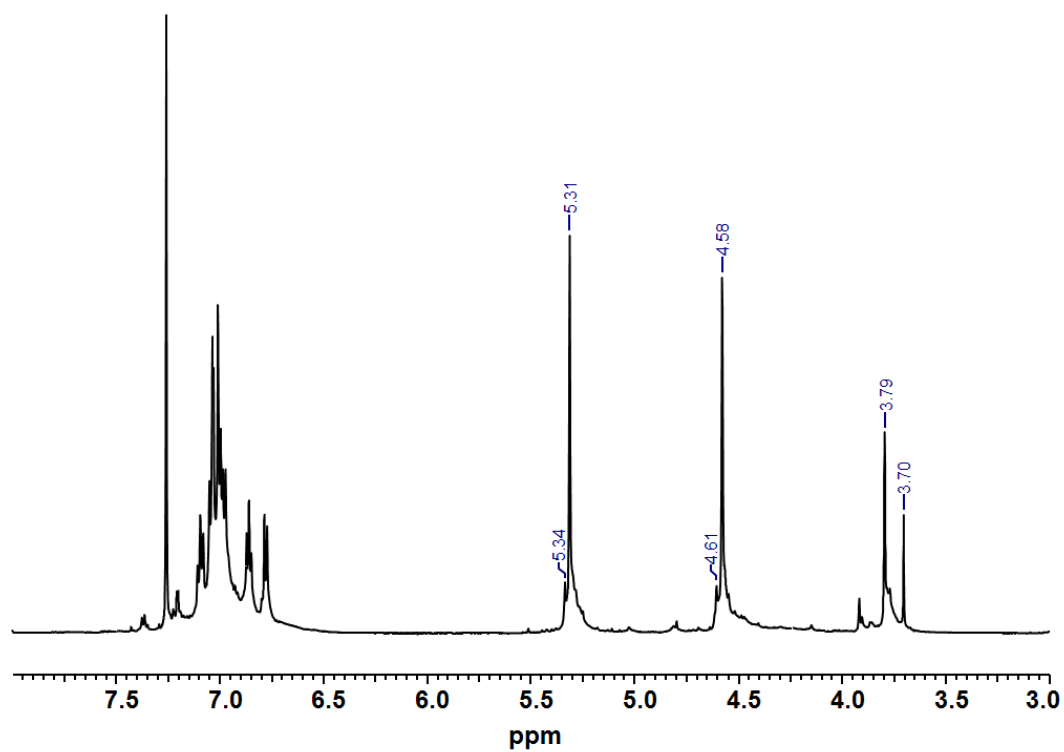
	Amostra
	(ppm)
H Alifático	0,73 ó 2,38
Ar-CH₂-N (oxazina)	4,52; 4,62
-O-CH₂-N (oxazina)	5,40; 5,35
H Aromático (H, Ar)	6,16 ó 7,46
Oligômeros ou impurezas	9,88; 11,02

Fonte: Adaptado de (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; ZHANG; ISHIDA, 2015)

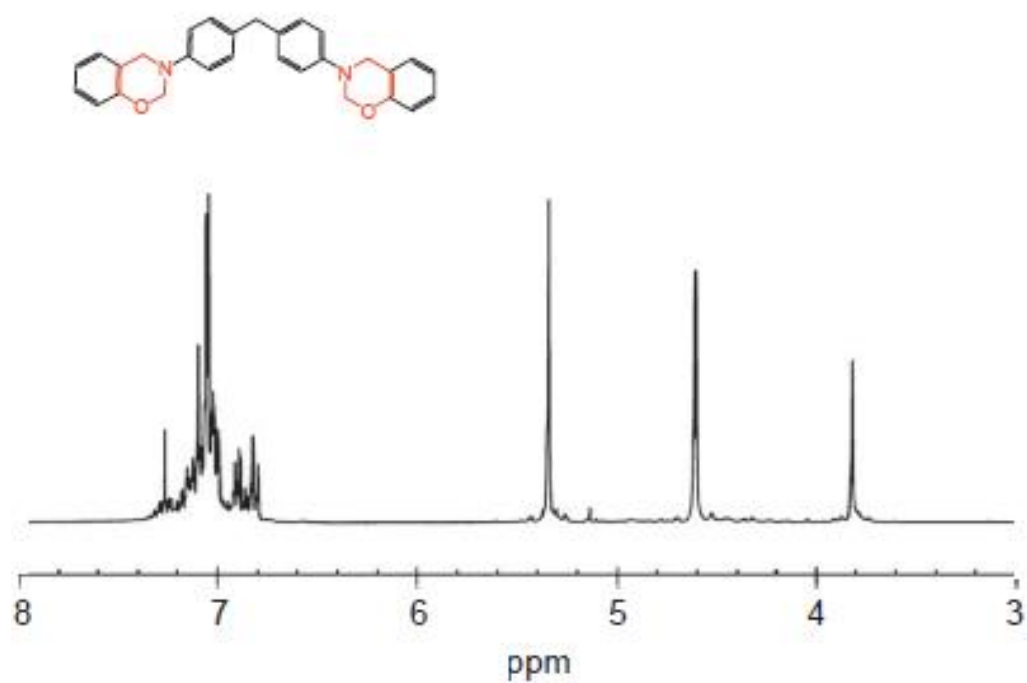
4.1.3.2 Resina Benzoxazina P-DDM

A Figura 55 apresenta o espectro de RMN ^1H da resina benzoxazina P-DDM, que por sua vez mostra picos similares aos apresentados na literatura para a mesma resina benzoxazina P-DDM, no capítulo 38, do Handbook de Benzoxazina de ISHIDA e AGAG (2011) (Figura 56). O espectro de RMN ^1H mostra as mesmas ressonâncias típicas atribuídas às estruturas das resinas benzoxazinas (Ar-CH₂-N com picos na forma de duplete em 4,58 ppm e 4,61 ppm e -O-CH₂-N em 5,31 ppm e 5,34 ppm) (Tabela 12) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; ZHANG; ISHIDA, 2015).

Os prótons aromáticos podem ser observados na faixa de 6,34 ppm até 7,66 ppm provenientes do anel benzênico da resina benzoxazina, de oligômeros formados durante a síntese que são solúveis no meio ou de grupamentos aromáticos presentes na molécula.

Figura 55 ó Espectro RMN ^1H da resina benzoxazina P-DDM.

Fonte: (A AUTORA)

Figura 56 ó Espectro RMN ^1H da resina benzoxazina P-DDM (referência).

Fonte: Adaptado de (ISHIDA; AGAG, 2011)

Estes resultados somados aos resultados obtidos com a análise de FT-IR caracterizam a resina como resina benzoxazina fenol-diamino difenil metano (resina benzoxazina P-DDM), podendo, assim, ser usada no desenvolvimento da presente tese.

Tabela 12 - Dados atribuídos aos espectros da resina benzoxazina P-DDM.

	Amostra (ppm)
H Alifático	3,79
Ar-CH ₂ -N (oxazina)	4,58 ó 4,61
-O-CH ₂ -N (oxazina)	5,31 ó 5,34
H Aromático (H, Ar)	6,34 ó 7,66 (20H, Ar)

Fonte: Adaptado de (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; ZHANG; ISHIDA, 2015)

4.1.3.3 Resina Benzoxazina *o*AI-a

A Figura 57 apresenta o espectro de RMN ¹H do produto obtido na primeira etapa da síntese da *o*AI-a, ou seja, a *o*AI. Nesta primeira fase da síntese podem ser observados picos de ressonância no espectro de RMN ¹H similares aos do trabalho apresentado por ZHANG e ISHIDA (2015), caracterizando a formação da *o*AI (Tabela 13).

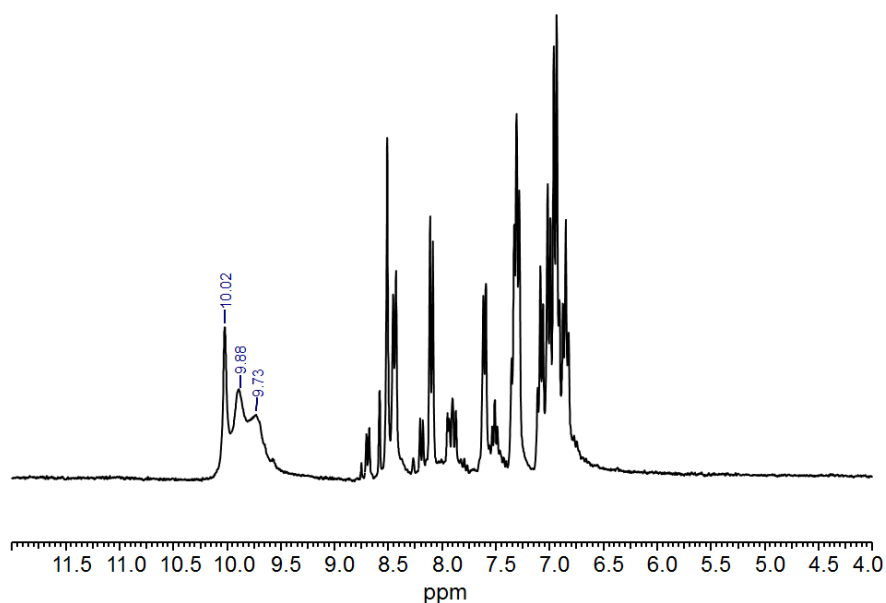
Tabela 13 - Dados atribuídos aos espectros da resina *o*AI (amostra e referência).

	Amostra (ppm)	Referência (ppm)
H Aromático (H, Ar)	6,51 ó 8,88 (16H, Ar)	6,79 ó 6,65 (11H, Ar)
<i>Singlete</i> OH (s, OH)	9,73	9,71
<i>Singlete</i> OH (s, OH)	9,88	9,90
<i>Singlete</i> NH (s, NH)	10,02	10,01

Fonte: Adaptado de (ZHANG; ISHIDA, 2015)

A resina obtida após a segunda fase da síntese apresenta em seu espectro de RMN ^1H (Figura 58) as mesmas ressonâncias típicas atribuídas às estruturas das resinas benzoxazinas ($\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ com picos na forma de dupletes em 4,71 ppm e 4,75 ppm e $-\text{O-CH}_2\text{-N}$ em 5,44 ppm e 5,55 ppm) (ZHANG; ISHIDA, 2015). Pode-se observar, também, que há uma ressonância em 9,96 ppm que caracteriza a presença do grupo amida ($-\text{NH}-$) (Tabela 14) e que o espectro apresenta uma menor quantidade de ruídos de fundo que o espectro padrão (Figura 59), o que caracteriza um produto de melhor qualidade (maior pureza).

Figura 57 ó Espectro RMN ^1H da resina *o*AI.



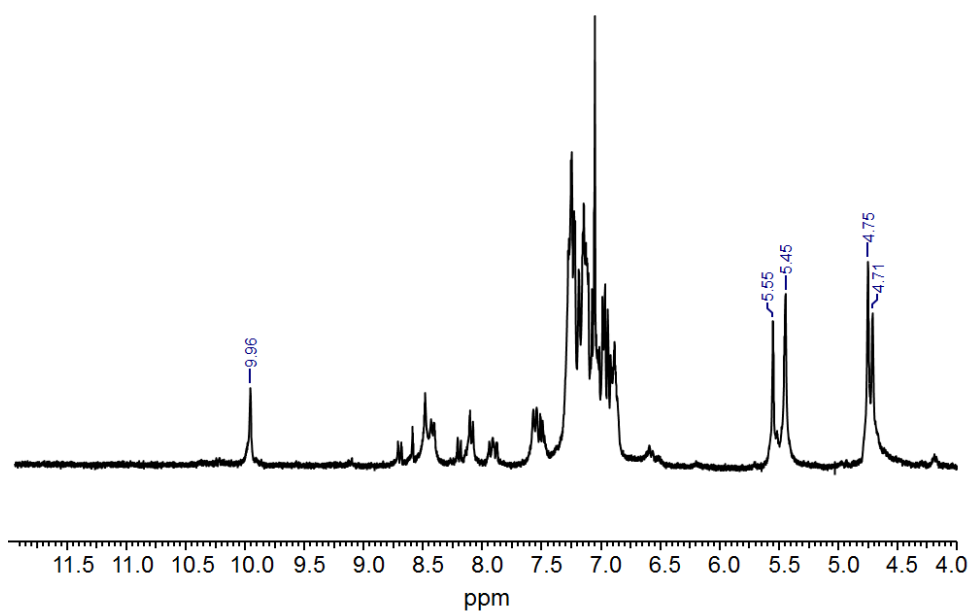
Fonte: (A AUTORA)

Tabela 14 - Dados atribuídos aos espectros da resina benzoxazina *o*AI-a (sintetizada e referência).

	Sintetizada	Referência*
	(ppm)	(ppm)
Ar-CH₂-N (oxazina)	4,71; 4,75	4,70; 4,74
-O-CH₂-N (oxazina)	5,44; 5,55	5,43; 5,54
H Aromático (H, Ar)	6,74 ó 8,78	6,54 ó 8,57
	(34H, Ar)	(19H, Ar)
Singlete NH (s, NH)	9,96	9,95

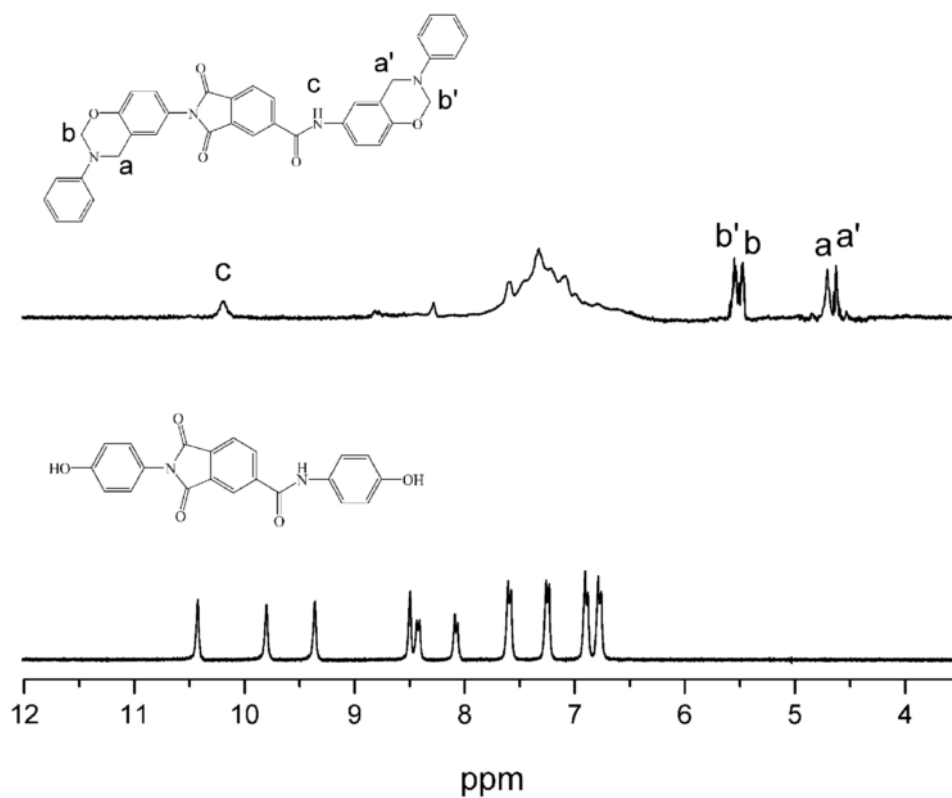
Fonte: (ZHANG; ISHIDA, 2015).

Figura 58 ó Espectro RMN ^1H da resina benzoxazina *o*AI-a.



Fonte: (A AUTORA)

Figura 59 ó Espectro RMN ^1H da *o*AI e *o*AI-a (referência).



Fonte : (ZHANG; ISHIDA, 2015)

Estes resultados somados aos obtidos com a análise de FT-IR embasam a tese da formação do produto desejado (resina benzoxazina oAI-a), podendo, assim, este ser utilizado para fabricação dos compósitos para a presente tese.

4.1.4 Análise Térmica

4.1.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

4.1.4.1.1 Resina Benzoxazina Epsilon 99100 RTM

A Figura 60 apresenta a curva de DSC da resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM obtida, sendo utilizada para esta análise à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A Tabela 15, obtida a partir dos resultados provenientes da Figura 60, resume os principais eventos observados a partir da curva de DSC da resina utilizada, onde se encontram apresentados os valores de temperatura de início, de *onset*, de pico e final de cura, bem como a variação de entalpia de cura da resina benzoxazina. A cura dinâmica da resina benzoxazina inicia-se à temperatura de 169°C . Esta corresponde à temperatura mais elevada antes do início da formação do pico e da derivada sofrer inflexão. O pico máximo de cura se encontra a 226°C e a temperatura final de cura em 282°C medida no ponto de menor temperatura após a formação do pico (onde a derivada volta a ficar estável). A reação exotérmica de cura apresenta uma entalpia de $288 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. O valor de entalpia está de acordo com os encontrados na literatura (PEREIRA, 2011; WANG, ISHIDA, 2002) que é de aproximadamente $285 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, sendo este um indicativo do grau de conversão medido em determinada etapa do processo de cura, ou seja, de quanto um sistema polimérico está curado. Quanto maior for o valor da entalpia de cura, maior terá sido o choque entre as moléculas dos reagentes, portanto, maior será o número de ligações cruzadas e, conseqüentemente, mais curado estará o sistema (FANG et al., 2007).

Além disto, pode-se observar que os valores estão compatíveis com os apresentados por PEREIRA (2011) (Tabela 15), o que comprova que a resina não sofreu

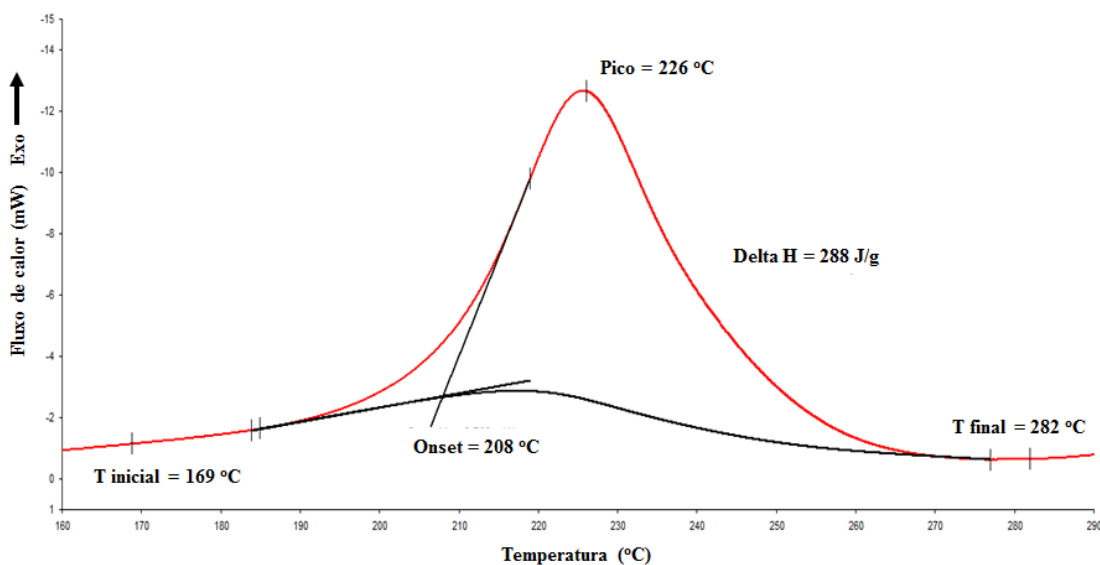
degradação durante seu período de armazenagem. Desta forma, esta pode ser usada para o desenvolvimento deste trabalho e possibilita a utilização dos dados apresentados pela mesma para o desenvolvimento de um ciclo de cura.

Tabela 15 - Dados obtidos na literatura e a partir da análise de DSC para a cura da resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

	$T_{\text{inicial}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{onset}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{pico}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$H (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
Dados de Literatura	166	206	230	286	- 291
Dados obtidos no presente trabalho	169	208	226	282	- 288

Fonte: Adaptado de (PEREIRA, 2011)

Figura 60 - Curva de DSC da resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM obtida à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



Fonte: (A AUTORA)

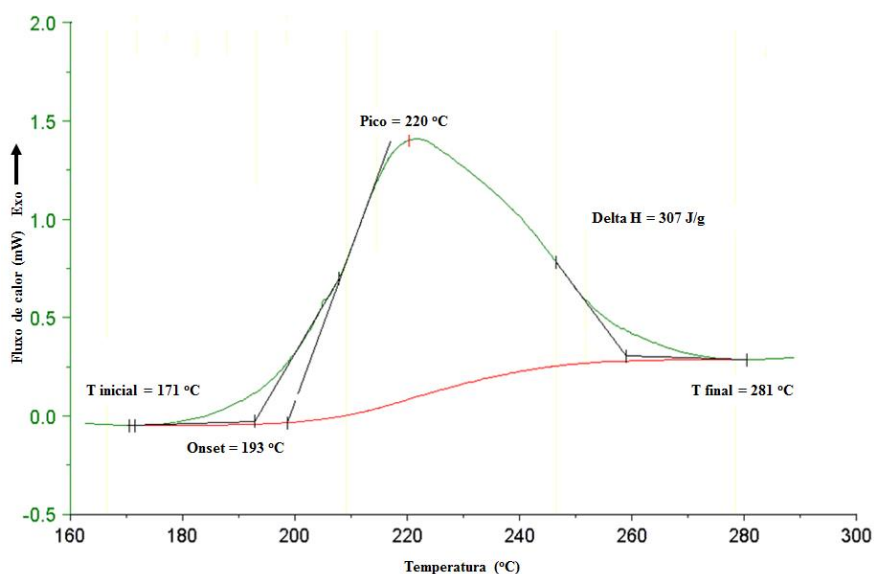
4.1.4.1.2 Resina Benzoxazina P-DDM

A Figura 61 apresenta a curva de DSC da resina benzoxazina P-DDM obtida à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A partir das curvas apresentadas na Figura 61, pode-se obter a temperatura inicial, a temperatura de *onset*, que corresponde à temperatura inicial extrapolada, a temperatura de pico e a temperatura final de cura (Tabela 16).

O resultado de entalpia da reação exotérmica, com um valor de 307 J.g^{-1} está próximo dos valores encontrados na literatura (PEREIRA, 2011; WANG, ISHIDA, 2002), que é de aproximadamente 285 J.g^{-1} e indicam o calor gerado na cura do material estudado.

Estes resultados possibilitam a utilização dos dados apresentados no desenvolvimento de um ciclo de cura e a utilização desta resina para a fabricação dos compósitos nesta tese.

Figura 61 - Curva de DSC da resina benzoxazina P-DDM obtida à taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$.



Fonte: (A AUTORA)

Tabela 16 - Dados obtidos a partir da análise de DSC para a cura da resina P-DDM.

	$T_{\text{inicial}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{onset}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{pico}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{final}} (^\circ\text{C})$	$H (\text{J.g}^{-1})$
Dados obtidos na análise de DSC	171	193	220	281	307

Fonte: (A AUTORA)

4.1.4.1.3 Resina Benzoxazina oAI-a

A Figura 62 juntamente com a Tabela 17 apresentam os resultados provenientes da curva de DSC da resina benzoxazina oAI-a e mostram que os valores obtidos

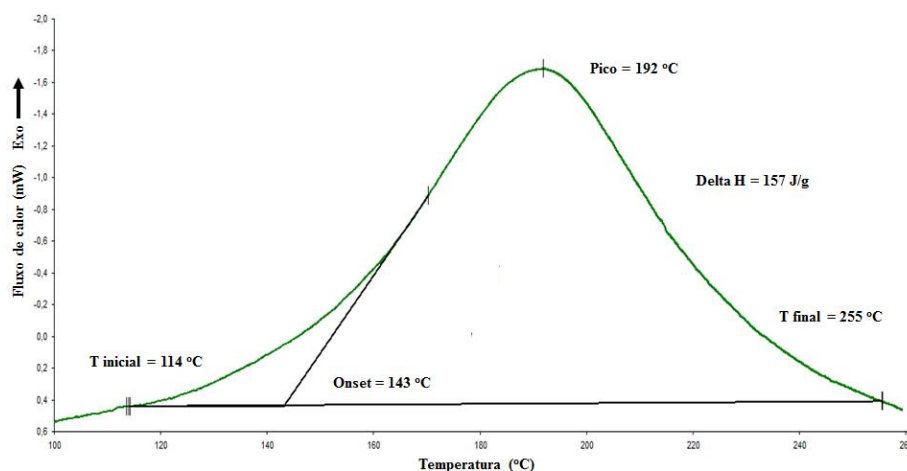
apresentam-se ligeiramente menores que os resultados de ZHANG e ISHIDA (2015). Isto provavelmente se deve ao fato dos testes terem sido realizados em equipamentos com diferentes sensibilidades e, com algumas condições experimentais diferentes como, uso de massa muito menor no caso do trabalho de ZHANG e ISHIDA (2015), que usam aproximadamente 1 mg, enquanto este trabalho utiliza cerca de 5 mg.

Tabela 17 - Dados obtidos a partir da análise de DSC para a cura da resina oAI-a e dados obtidos na literatura.

	T _{inicial} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{final} (°C)	H (J.g ⁻¹)
Dados de Literatura	155	166	214	255	----
Dados obtidos no presente trabalho	114	143	192	255	157

Fonte: Adaptado de (ZHANG e ISHIDA, 2015)

Figura 62 - Curva de DSC da resina benzoxazina oAI-a obtida à taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.



Fonte: (A AUTORA)

Os principais eventos obtidos a partir da curva de DSC da resina estudada, benzoxazina oAI-a, são a temperatura de início, que se apresenta em torno de 114°C e representa a temperatura inicial de cura e o início da abertura dos anéis para a polimerização da resina. Neste caso em particular, segundo ZHANG e ISHIDA (2015) a presença de um átomo de hidrogênio da amida que está posicionado adjacente ao anel oxazina, atua como um iniciador auto complementar, ou seja, atua como um incentivo interno para estimular a abertura do anel e o início da polimerização, o que justificaria uma menor temperatura de início. Com o aumento da temperatura observa-se a

temperatura de *onset* que ocorre a 143°C, a temperatura de pico (192°C), que caracteriza a temperatura máxima de cura e a temperatura final de cura que ocorre em 255°C.

Além disso, pode ser observada a entalpia da reação exotérmica, com um valor de 157 J.g⁻¹, que encontra-se abaixo dos valores encontrados na literatura (PEREIRA, 2011; WANG, ISHIDA, 2002), que são de aproximadamente 285 J.g⁻¹ e indicam o grau de conversão medido em determinada etapa do processo de cura ou simplesmente a energia necessária para curar determinado sistema. Neste último caso, pode-se afirmar que a resina sintetizada *oAI-a* gera menor calor exotérmico, possuindo uma cura mais controlada que as demais benzoxazinas estudadas no presente trabalho.

Apesar das diferenças observadas, estes resultados somados aos anteriores embasam a tese da formação da resina benzoxazina *oAI-a*, o que possibilita a utilização dos dados apresentados para o desenvolvimento de um ciclo de cura e a utilização desta resina para a fabricação dos compósitos nesta tese.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO REFORÇO

4.2.1 Massa por área (Gramatura)

Após o condicionamento por 24h à temperatura de 20°C, amostras do tecido de fibra de carbono foram cortados e pesados (Tabela 18). Os resultados apresentaram coerência entre si com um coeficiente de variação baixo (0,8%) e próximo ao valor fornecido pelo fabricante que é de 196 g/m², confirmando as especificações fornecidas e dando embasamento para os cálculos de teor de fibras a ser utilizado na construção do compósito polimérico.

Tabela 18 ó Peso por área do tecido de fibra de carbono.

Amostra	Urdume	Trama	Peso (g)	Peso/Área (g/m ²)	Média	CV(%)
1	13,9	13,3	3,579	193,6		
2	13,0	13,0	3,312	196,0	194,2	0,7981
3	12,9	13,0	3,238	193,1		

Fonte: (A AUTORA)

4.2.2 Construção

O número de fios no urdume e na trama se apresentou constante ao longo do tecido com coeficiente de variação iguais a 1,4% e 1,7% (urdume e trama, respectivamente) e próximo aos valores fornecidos pelo fabricante de 12,5 fios/in (MAZUR, 2010). No entanto, o número de fios do urdume é menor que o número de fios da trama (Tabela 19), o que reforça a necessidade de uma construção do tipo (0/90°).

Tabela 19 ó Número de fios por polegada no tecido.

Amostra	N° de fios (pol/in)	
	Urdume	Trama
1	12,4	12,7
2	12,4	12,7
3	12,2	12,4
4	12,7	12,7
5	12,4	13,0
Média	12,4	12,7
CV (%)	1,44	1,67

Fonte: (A AUTORA)

4.2.3 Espessura

Tabela 20 ó Espessura do tecido de fibra de carbono.

Amostra	1	2	3	4	5
Espessura (mm)	0,270	0,299	0,280	0,288	0,300
Média (mm)	0,287				
CV (%)	5,127				

Fonte: (A AUTORA)

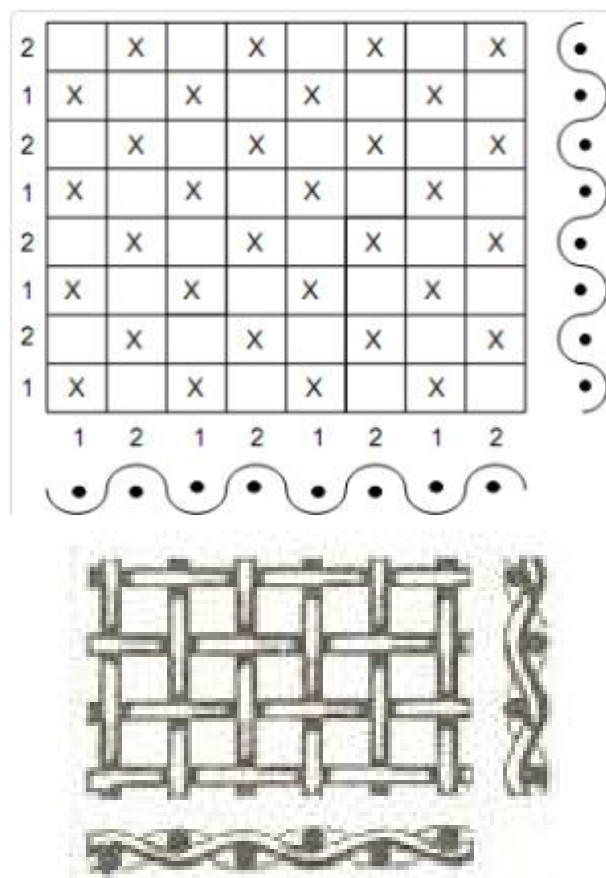
O tecido apresentou espessura de aproximadamente 0,29 mm com coeficiente de variação de 5,1%, conforme apresentado na Tabela 20. Estes valores, juntamente com

os obtidos no cálculo de gramatura, foram utilizados para obtenção da massa da resina objetivando um compósito com 60% em volume de fibra.

4.2.4 Tipo de tecido

O tecido utilizado neste trabalho como elemento de reforço apresenta uma construção simples resultante do entrelaçamento de cada fio de trama sucessivamente passado por cima e por baixo de cada fio urdume e vice-versa (Figura 63) caracterizando uma construção biaxial conhecida como tecido plano (*Plain Weave*).

Figura 63 ó Construção típica de tecido *Plain Weave*.



Fonte: (TEXTILE SCHOOL, 2014)

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO PRODUZIDOS COM OS DIFERENTES TIPOS DE BENZOXAZINA ESTUDADOS NO PRESENTE TRABALHO

4.3.1 Compósito de fibra de carbono/ resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM

4.3.1.1 Inspeção visual dos compósitos processados

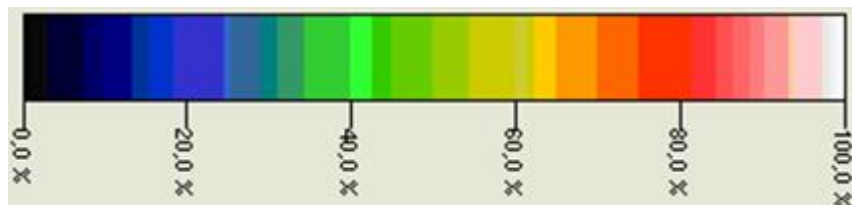
Os compósitos produzidos com fibra de carbono/resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM não apresentaram, visualmente, diferenças significativas quanto à compactação, delaminação, empenamento e porosidade superficial, sendo considerados adequados para os demais estudos realizados no presente trabalho.

4.3.1.2 Microscopia acústica ó Ultrassom

Os ensaios de ultrassom mostraram, a partir da comparação dos resultados encontrados com uma escala de cores (Figura 64), a qualidade do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM produzido. Nesta escala, cada cor corresponde a um percentual de retorno do sinal, sendo que as cores mais escuras indicam um material de baixa qualidade e alto nível de defeitos, enquanto que cores mais claras representam regiões com menor nível de defeitos. Desta forma, é possível quantificar a atenuação do sinal emitido pelo equipamento no compósito, ou seja: a cor preta corresponde a 0% de retorno do sinal emitido, indicando uma menor densidade do compósito nessa região, enquanto que a cor branca corresponde a 100% do retorno do sinal emitido, indicando uma região de maior densidade ou de menor incidência de defeitos.

A partir da análise por ultrassom, obteve-se os gráficos representativos dos resultados provenientes para as duas placas de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM produzidas (Figura 65 (a) e (b)).

Figura 64 ó Escala de cores utilizada nas análises de ultrassom com as respectivas porcentagens de retorno de sinal.

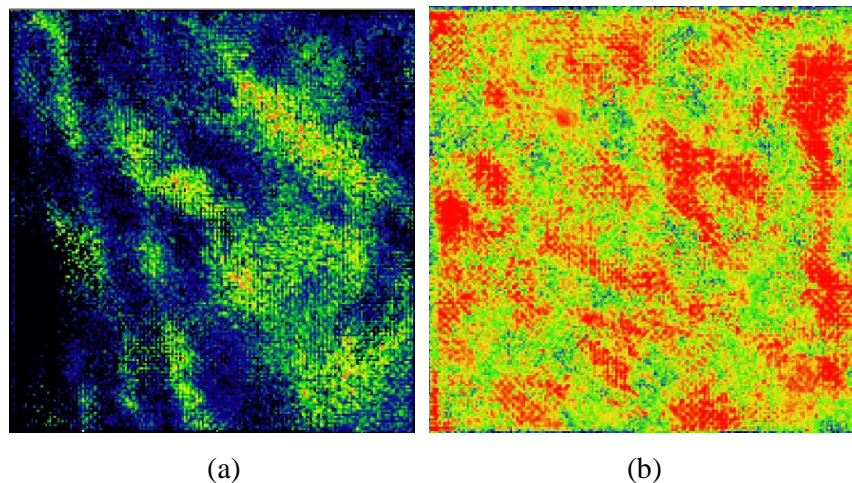


Fonte: (BANDEIRA, 2011)

Comparando-se o padrão de cores com a Figura 65 (a) (placa 1), pode-se observar uma homogeneidade na distribuição de cores do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM produzido, com predominância das cores preta, azul, verde, amarela e vermelha, que indicam, respectivamente, 0 a 70% de retorno do sinal obtido ou seja, a placa (1) de laminado de fibra de carbono/resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM analisada apresentou uma elevada incidência de defeito, podendo haver regiões com boa adesão na interface, entre a matriz e o reforço, outras regiões pobres em resina (vazios) e ainda regiões com a presença de bolsas de resina. Já na placa (2), apresentada na Figura 65 (b), há predominância das cores verde, amarela e vermelha, que indicam um retorno entre 40 e 80% do sinal obtido, ou seja, neste caso foi evidenciado a laminação de um material com uma menor incidência de defeito, com uma distribuição mais homogênea da matriz sobre o reforço e boa adesão fibra/matriz.

Os cantos do laminado de menor espessura (placa 1 ó Figura 65 (a)) apresentam pontos secos (cor preta), que indicam defeitos nesta região, provavelmente devido à etapa de laminação manual. Mediante os resultados encontrados, considerou-se que o compósito obtido ainda não está dentro das especificações estabelecidas para uso aeronáutico e, portanto, não pode ser considerado como adequado para o estudo no presente trabalho. No entanto, deve-se mencionar que o padrão no qual está baseada esta análise é feito de resina epóxi e não de resina benzoxazina, o que pode provocar alterações no sinal. Por isto, este resultado deve ser confirmado por outras técnicas como a microscopia. Assim, no caso deste laminado vir a ser utilizado para testes, os corpos de prova serão, preferencialmente, escolhidos nas regiões identificadas com colorações verde e amarela.

Figura 65 ó Mapa de ultrassom dos compósitos poliméricos produzidos com resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM: (a) espessura nominal de 1,5 mm (placa 1) e (b) espessura nominal de 3,0 mm (placa 2).



Fonte: (A AUTORA)

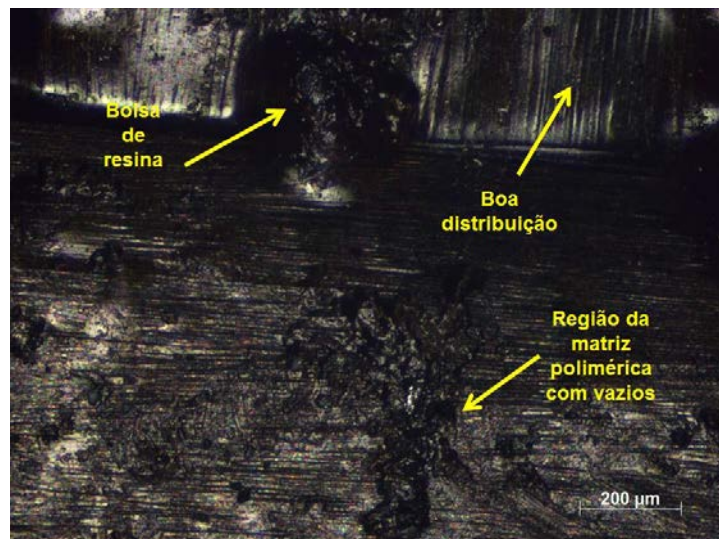
No laminado mais espesso (placa 2 ó Figura 65 (b)), os pontos verdes do compósito indicam diferença de atenuação que, por sua vez, foi atribuída a um desalinhamento das fibras neste ponto, o que não chega a comprometer o desempenho do compósito polimérico sendo este, portanto, considerado como adequado para o estudo no presente trabalho.

4.3.1.3 Microscopia Óptica

A análise morfológica dos compósitos processados foi realizada utilizando-se a técnica de microscopia óptica de reconstrução por extensão de foco em amostras preferencialmente escolhidas das partes identificadas dos compósitos de fibras de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (com 1,5mm de espessura (placa (1)) e com 3,0mm de espessura (placa (2))), visando observar as condições de adesão na interface entre a matriz e o reforço. As microscopias estão apresentadas nas Figura 66 a 70. De uma maneira geral, nas duas microscopias (Figura 66 e Figura 70) há regiões com boa adesão na interface, entre a matriz e o reforço, tendo havido uma boa percolação da matriz no reforço dos compósitos. Esta condição é necessária para se obter boas propriedades mecânicas e viscoelásticas nos compósitos poliméricos avançados.

Entretanto, observa-se nas micrografias do compósito com 1,5 mm de espessura (Figura 66, 67, 68 e 69 ó placa (1)) que o mesmo apresenta, em algumas regiões, um maior número de bolsas de resina quando comparado ao compósito com 3,0 mm de espessura (Figura 70 ó placa (2)), bem como maior número de regiões de vazios. Estas regiões encontram-se relacionadas, provavelmente, com os parâmetros utilizados no processo de moldagem por compressão a quente, técnica de fabricação do compósito (*Hand lay up*) e/ou com as características reológicas do polímero. Além disso, o ferramental de moldagem da prensa pode ter apresentado alguma variação dimensional, dificultando o escoamento do polímero no reforço, causando a variação de espessura do laminado, prejudicando, conseqüentemente, a distribuição da matriz no reforço.

Figura 66 ó Microscopia óptica analisada pela técnica de campo claro do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (espessura nominal de 1,5 mm (placa (1)) mostrando a distribuição das fibras (trama e urdume) e regiões com bolsas de resina e vazios.

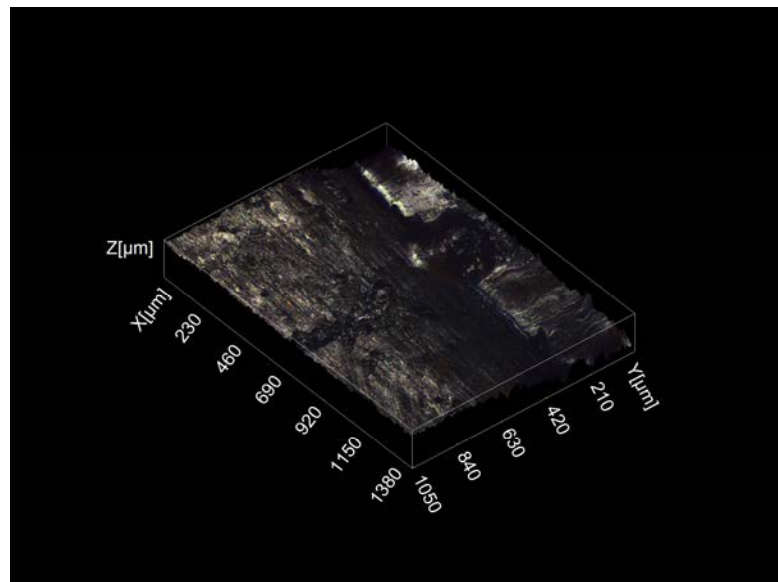


Fonte: (A AUTORA)

Desta forma, os resultados encontrados estão concordantes com a inspeção por ultrassom, no sentido de que o laminado de 3,0 mm de espessura apresenta melhor qualidade que o de 1,5 mm de espessura. No entanto, apesar da presença dessas regiões com bolsas de resina e vazios não ser interessante, pois podem agir como concentradores de tensões e, desta forma, diminuir as resistências mecânica e viscoelástica do material, a partir do início de trincas que podem levar à uma falha catastrófica, ambos os compósitos foram considerados adequados para o

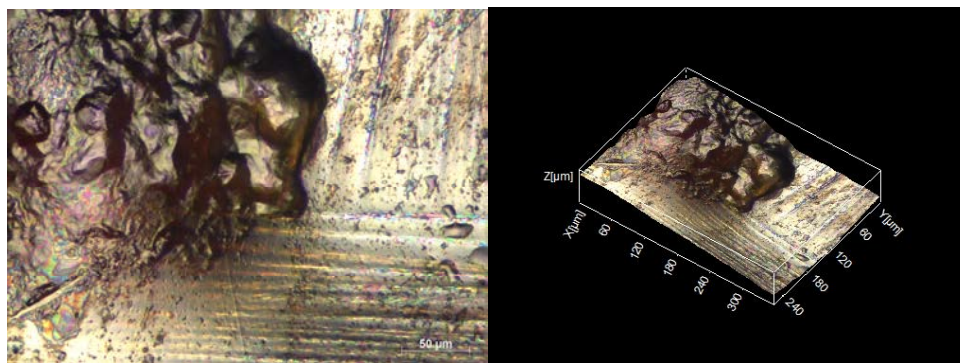
desenvolvimento da presente tese. Isto pode ser considerado, uma vez que não foram encontrados dados na literatura consultada de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina produzidos pela técnica de compressão a quente, assim, o presente trabalho vem contribuir para o domínio tecnológico da fabricação e caracterização de compósitos de resina benzoxazina/fibra de carbono principalmente no âmbito nacional.

Figura 67 ó Microscopia óptica analisada pela técnica de campo claro em 3D do compósito de resina Epsilon 99100 RTM (espessura nominal de 1,5 mm -(placa (1)) mostrando a distribuição das fibras (trama e urdume) e regiões com bolsas de resina e vazios.



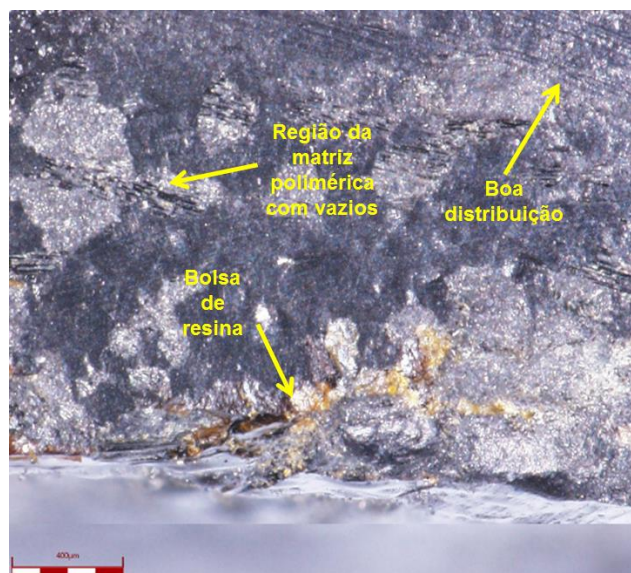
Fonte: (A AUTORA)

Figura 68 ó Microscopia óptica analisada pela técnica de campo claro e em 3D do compósito de resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (espessura nominal de 1,5 mm ó placa (1)) mostrando a distribuição das fibras regiões com bolsas de resina.



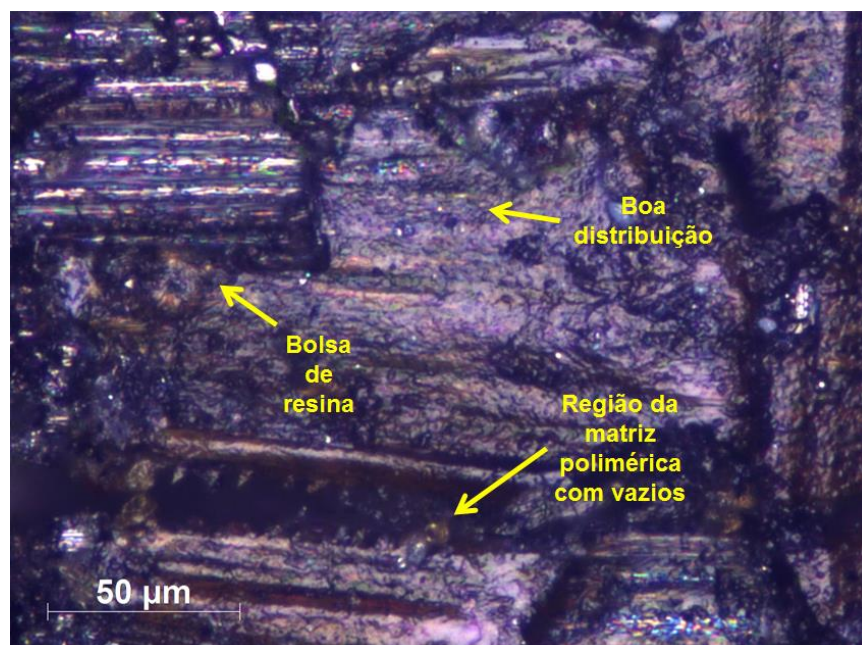
Fonte: (A AUTORA)

Figura 69 ó Seção transversal do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (espessura nominal de 1,5 mm ó placa (1)) mostrando a distribuição das fibras (trama e urdume) e regiões com bolsas de resina e vazios.



Fonte: (A AUTORA)

Figura 70 ó Microscopia óptica analisada pela técnica de campo claro do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (espessura nominal de 3,0 mm ó placa (2)) mostrando a distribuição das fibras (trama e urdume) e regiões com bolsas de resina e vazios.



Fonte: (A AUTORA)

4.3.1.4 Determinação da fração volumétrica em fibras do compósito de resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM

O valor médio da fração volumétrica em fibras encontrado no compósito de 1,5 mm de espessura (placa (1)) foi de 39,0%, enquanto que o do compósito de 3,0 mm (placa (2)) foi de 57,0% (Tabela 21). O primeiro valor está fora dos valores recomendados para compósitos poliméricos termorrígidos com aplicações aeronáuticas (MIL-HDBK-17-2F, 2002), enquanto que o do segundo compósito (placa (2)) está de acordo com resultados encontrados em literatura (MIL-HDBK-17-2F, 2002), que apresenta valores na faixa de 40 a 70% de fração volumétrica em reforço para compósitos termorrígidos de uso aeronáutico, sendo que as indústrias de materiais aeroespaciais utilizam uma faixa mais estreita, sendo esta de 50 a 65% em volume de fibras, o que teoricamente permite boa transferência da carga entre fibras e matriz (FERRARI, 2005; MAZUR, 2010; MIL-HDBK-17-2F, 2002; PARDINI; PERES, 1996).

A Tabela 21 apresenta os resultados médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação de cada medida realizada (foram utilizadas 3 amostras para este ensaio). Para este estudo, considerou-se a massa específica da fibra de carbono como sendo $1,77 \text{ g.cm}^{-3}$ de acordo com a literatura (MAZUR, 2010) e a massa específica da resina benzoxazina como sendo $1,22 \text{ g.cm}^{-3}$, de acordo com as especificações fornecidas pelo fabricante (PEREIRA, 2011).

Além disso, foi avaliado o teor de resina que deveria ser entre 30 e 70% em volume para materiais aeroespaciais com teor de vazios abaixo de 2%. Neste caso, pode-se observar que ambos os compósitos possuem teor de resina dentro deste especificado (Tabela 21). No entanto, o teor de vazio para ambos os compósitos se encontra elevado (Tabela 21) e muito acima do máximo permitido para compósitos com aplicações aeroespaciais que é de 2% (FERRARI, 2005; PARDINI; PERES, 1996; SCHWARTZ, 1983).

Mediante os resultados encontrados, pode-se validar os resultados de microscopia acústica que indicam que a primeira placa (1,5 mm de espessura) possui maior incidência de defeitos que a placa com 3,0 mm de espessura. Verifica-se, ainda, que ambos os compósitos fabricados estão fora das especificações estabelecidas para uso aeronáutico. Porém, para fins de estudo e caracterização, ambas as placas foram consideradas no

presente trabalho, uma vez que não foi encontrada na literatura consultada estudos sobre a produção e caracterização de compósitos de resina benzoxazina/fibra de carbono, principalmente no que tange o âmbito nacional.

Tabela 21- Fração volumétrica do reforço nos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (placa (1) de 1,5 mm de espessura e placa (2) com 3,0 mm de espessura).

Amostra	1	2	3	Média	Desvio padrão	CV (%)
Teor de fibra (1,5 mm) (%)	40,2	38,7	38,2	39,0	1,09	2,79
Teor de fibra (3,0 mm) (%)	58,4	55,7	57,0	57,0	1,39	2,42
Teor de resina (1,5 mm) (%)	44,2	43,9	42,9	43,6	0,69	1,59
Teor de resina (3,0 mm) (%)	33,6	36,0	34,2	34,6	1,27	3,68
Teor de vazio (1,5 mm) (%)	15,6	17,4	19,0	17,3	1,72	9,9
Teor de vazio (3,0 mm) (%)	8,0	8,3	8,8	8,4	0,40	4,80

CV (%) ó coeficiente de variação

Fonte: (A AUTORA)

4.3.1.5 Análise Térmica

4.3.1.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

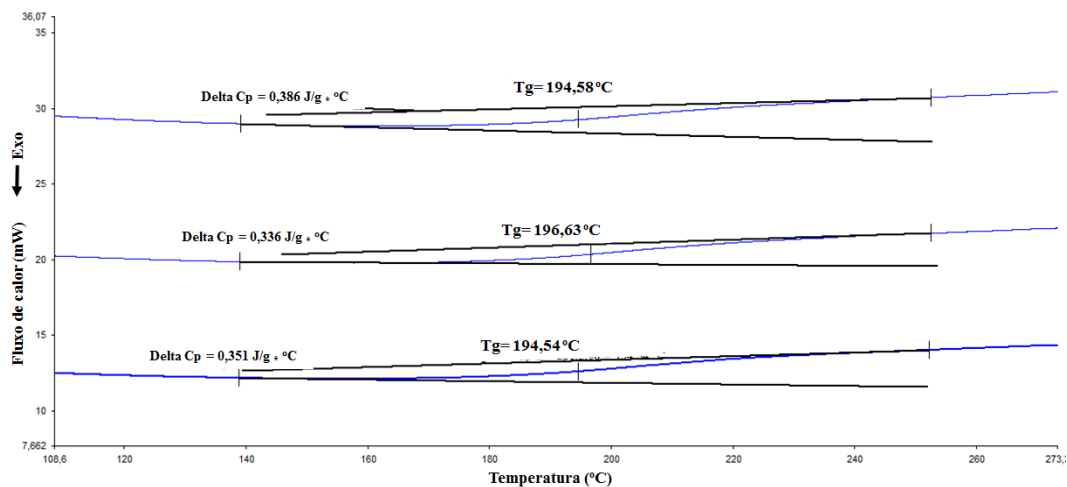
Durante o desenvolvimento deste trabalho, as análises realizadas forneceram, a partir do desvio da linha base, a temperatura de transição vítrea, que corresponde ao ponto médio entre a temperatura inicial extrapolada da transição vítrea ($T_{g_{onset}}$) e a temperatura final extrapolada ($T_{g_{endset}}$). Estes valores serão utilizados para as devidas comparações, que também serão realizadas com os valores de Tg obtidos por DMA, por TMA e com a especificação do fornecedor no caso da resina comercial.

Em ambos os compósitos fabricados com a resina Epsilon 99100 RTM foi observado temperaturas de transição vítrea próximas a 196 °C (Tabela 22) (Figura 71).

Os resultados das replicatas apresentam-se coerentes entre si, com coeficiente de variação inferior a 1% para os três valores de Tg obtidos em ambos os compósitos. Verifica-se, ainda, uma diferença percentual de aproximadamente 4,5 % (Tabela 22)

entre o valor da Tg de ambos os compósitos e o valor teórico da Tg fornecido pelo fabricante da resina, sendo este de 187 °C para a resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM seca (PEREIRA, 2011).

Figura 71 ó Curvas de DSC do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com espessura de 1,5 mm para obtenção da Tg.



Fonte: (A AUTORA)

Além disso, pode-se observar que o valor da Tg da resina Epsilon 99100 RTM estudada no presente trabalho (Tabela 22) é superior ao da resina epóxi F584TM (169°C) (BANDEIRA, 2011) e bem acima do encontrado para a resina fenólica Cascophen que é de 81°C (SANTOS, 2008), o que permite aos compósitos fabricados com esta resina trabalhar em temperaturas mais elevadas, quando comparada com as demais.

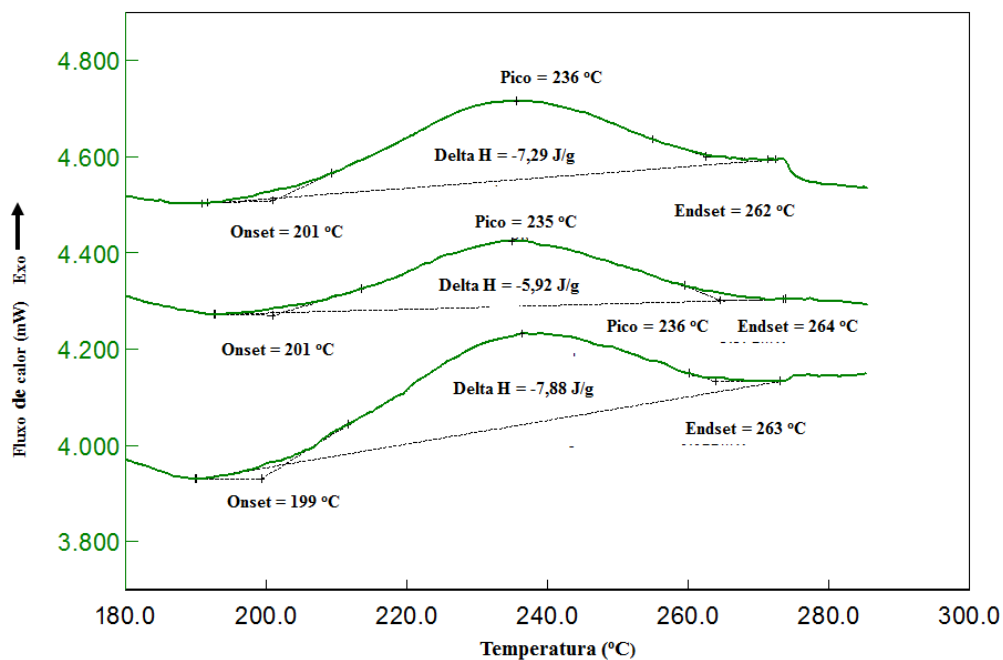
O grau de cura obtido nos compósitos poliméricos de fibra de carbono/resina benzoxazina (Figuras 72 e 73) é definido na literatura como a razão entre o número de insaturações interligadas e o número de insaturações iniciais da matriz polimérica (CARVALHO, 2002) e estão de acordo com os valores especificados pela literatura (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011), que determina que o teor de reticulação após a cura seja superior a 95%, ou seja, o material deve apresentar uma cura residual menor que 5% (Tabela 23). No entanto, é desejável que haja um percentual de material não curado. Este visa permitir uma maior movimentação das cadeias, melhorando a resistência ao impacto do produto final e aumentando o tempo de vida dos artefatos (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Tabela 22 - Valores da transição vítrea obtidos via DSC do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM para as duas placas produzidas com espessuras diferentes.

Amostra	Compósito com espessura de 1,5 mm		Compósito com espessura de 3,0 mm	
	Tg (°C)	Diferença em módulo do valor teórico com o valor lido de Tg (%)	Tg (°C)	Diferença em módulo do valor teórico com o valor lido de Tg (%)
1	194,6	4,05	196,7	5,17
2	196,6	5,15	195,7	4,67
3	194,5	4,03	194,6	4,04
Média	195,3	4,41	195,7	4,63
Desvio padrão	1,195	-----	1,063	-----
CV (%)	0,6122	-----	0,5431	-----

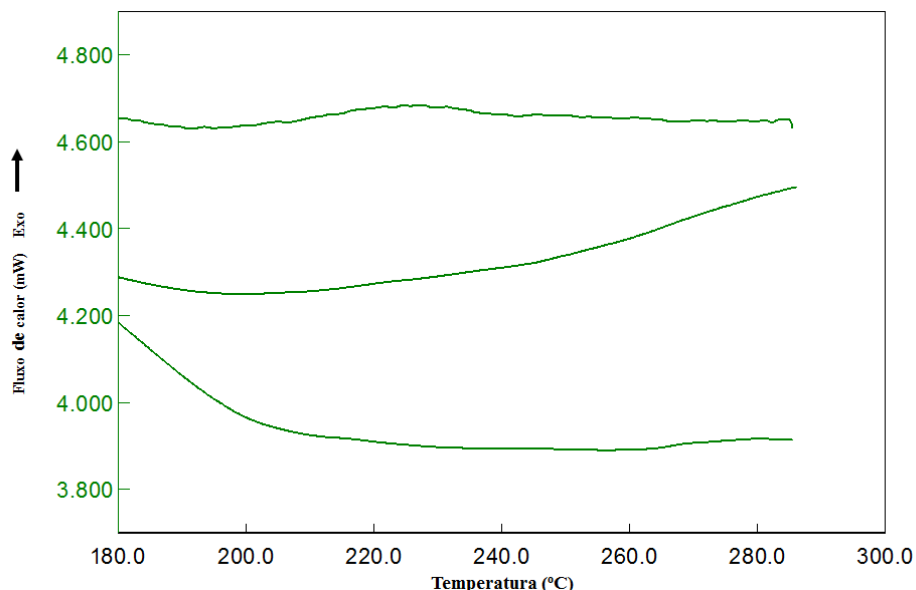
Fonte: (A AUTORA)

Figura 72 ó Curvas de DSC para obtenção do valor de cura residual do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 3,0 mm de espessura.



Fonte: (A AUTORA)

Figura 73 ó Curvas de DSC para obtenção do valor de cura residual do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 1,5 mm de espessura.



Fonte: (A AUTORA)

Tabela 23 - Valores de entalpia e grau de cura dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM e fibra de carbono/resina epóxi HexPly® F584TM.

Amostra	Compósito FC/resina benzoxazina com 1,5 mm			Compósito FC/resina benzoxazina com 3,0 mm			Compósito FC/resina epóxi com 1,5 mm		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Entalpia de cura residual (J/g)	0	0	0	-7,29	-5,92	-7,88	-9,48	-9,71	-9,65
Entalpia de cura da resina (J/g)		-357			-357			-287	
Grau de cura (%)	100	100	100	98,0	98,3	97,8	96,7	96,6	96,6
Média		100			98,0			96,6	
Desvio padrão		0			0,252			0,0577	
CV (%)		0			0,257			0,0597	

Fonte: (BANDEIRA, 2011)

No presente trabalho, o grau de cura foi obtido a partir da relação entre a entalpia de cura obtida para um pré-impregnado de resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (-357 J.g^{-1}) com o valor de entalpia obtido do compósito já curado estudado ($-7,03 \text{ J.g}^{-1}$ ó valor médio para o compósito com 3,0 mm de espessura) (Figura 72). No caso do compósito polimérico com 1,5 mm de espessura não houve entalpia residual de cura, o

que indica que o mesmo deve estar 100% curado (Figura 73). Assim, pode-se afirmar que o grau de cura dos compósitos produzidos encontra-se dentro das especificações exigidas pela literatura, comprovando, no caso do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, que o ciclo de cura escolhido está adequado para o desenvolvimento do presente trabalho.

4.3.1.5.2 Análise termogravimétrica - TGA

O gráfico da decomposição térmica das amostras em atmosfera de nitrogênio (Figura 74) apresenta a variação de massa das amostras dos compósitos poliméricos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, com 1,5 e 3,0 mm de espessura em função da temperatura.

A partir dos resultados encontrados na Figura 74, pode-se observar que os compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM se decompõem em uma única etapa, apresentando um resíduo médio final de aproximadamente 68,2 % para o compósito de 1,5 mm de espessura e 79,8 % para o compósito de 3,0 mm de espessura, correspondente ao conteúdo de fibra de carbono e ao carbono fixo proveniente da resina benzoxazina, que não são degradados em atmosfera inerte para as temperaturas utilizadas. Estes valores estão de acordo com o esperado, uma vez que o compósito com 3,0 mm de espessura possui percentualmente maior teor de fibras de carbono que o de 1,5 mm, conforme observado no teste para determinar a fração volumétrica em fibras dos compósitos (seção 4.3.1.4).

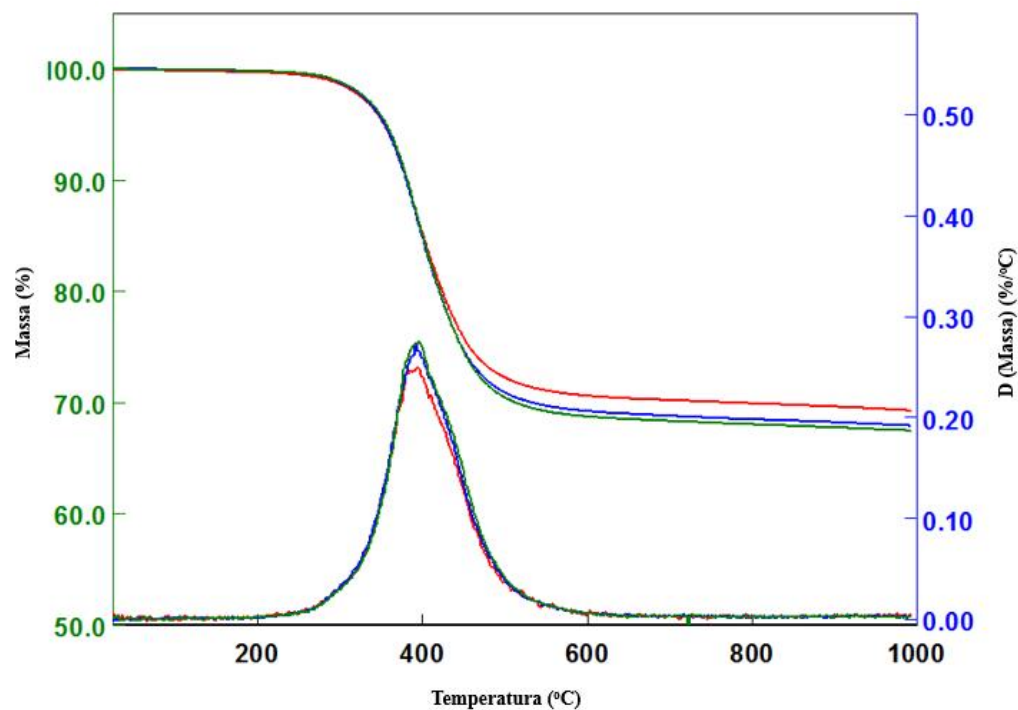
As temperaturas extrapoladas (*onset* e *endset*) estão coerentes entre si, apresentando, respectivamente, valores médios em torno de 344°C e 461°C, com coeficientes de variação inferiores a 1 %.

Os resultados das análises de termogravimetria (Tabela 24) demonstram, ainda, a boa correlação entre os dados obtidos de valores de perda de massa (matriz polimérica), sendo estes de aproximadamente, 31,0 % para o compósito de 1,5 mm de espessura e 19,6 % para o compósito de 3,0 mm de espessura, apesar do coeficiente de variação elevado, que pode ter ocorrido, devido à região selecionada de amostragem para a realização do ensaio.

O valor das temperaturas de *onset* dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM são menores que os obtidos sob as mesmas condições

para o compósito processado com resina epóxi F584TM (369°C) (BANDEIRA, 2011) e apresentam temperaturas maiores que os da resina fenólica Feno D26-GPB (270°C) (VASCONCELOS, 2014). Esses compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina tem uma temperatura inicial de degradação inferior à dos compósitos de fibra de carbono/resina epóxi e superior à dos de resina fenólica. Entretanto, o compósito carbono/resina epóxi queima mais rapidamente que o compósito de benzoxazina, como pode ser observado pelas respectivas temperaturas de *endset* (Tabela 24), em comparação, sob as mesmas condições, com os valores dos compósitos de fibra de carbono/resina epóxi F584TM que é de 421°C, confirmando que a resina benzoxazina é mais resistente à chama que a epóxi. Entretanto, a resina fenólica Feno D26-GPB apresenta a temperatura de *endset* em torno de 670°C o que se contrapõe aos dados de literatura, que especifica a resina fenólica como menos resistente à chama que a resina benzoxazina (PEREIRA, 2011). Esta diferença de valores pode se dar pela metodologia utilizada, bem como pelas resinas analisadas.

Figura 74 ó Curvas de TGA do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 1,5 mm de espessura (triplicata).



Fonte: (A AUTORA)

Tabela 24 - Valores obtidos a partir das curvas de TGA dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM para as duas placas produzidas com diferentes espessuras.

Amostra	1,5 mm			3,0 mm		
	1	2	3	1	2	3
T_{onset} (°C)	345	343	343	341	342	345
Média (°C)		344			343	
Desvio Padrão		1,15			2,08	
CV (%)		0,336			0,607	
T_{endset} (°C)	459	458	459	463	462	465
Média (°C)		459			463	
Desvio Padrão		0,577			2,00	
CV (%)		0,126			0,432	
Variação de massa entre 200 a 800 °C (%)	31,4	29,8	31,8	21,0	20,3	17,5
Média (°C)		31,0			19,6	
Desvio Padrão		1,05			1,85	
CV (%)		3,41			9,45	
Resíduo (%)	67,9	69,3	67,4	78,3	79,3	81,9
Média (°C)		68,2			79,8	
Desvio Padrão		0,984			1,86	
CV (%)		1,44			2,33	
Fração Volumétrica de fibra (%)	47,9	46,9	46,6	66,2	64,1	63,3
Média (°C)		47,1			64,5	
Desvio Padrão		0,681			1,50	
CV (%)		1,44			2,32	

Fonte: (A AUTORA)

No entanto, a fração volumétrica de fibra do compósito apresentou um valor médio de 47,1% para o compósito com 1,5 mm de espessura e 64,5% para o compósito com 3,0 mm de espessura (Tabela 24), sendo diferentes dos valores encontrados nos testes feitos anteriormente (seções 4.3.1.4) que são respectivamente de 39,0% e 57,0%. Estas diferenças observadas entre as frações volumétricas realizadas de acordo com a norma ASTM D 3171 - procedimento B de 2009 e a fração volumétrica avaliada em TGA se deve, principalmente, a erros de amostragem, visto que uma amostra com massa média de 10 mg pode não ser representativa do todo, indicando que a análise de digestão ácida é mais adequada para esta finalidade. Outro problema de se utilizar a técnica de termogravimetria para determinar a fração volumétrica em fibras é que no resíduo existe não só as fibras de carbono mas também o carbono fixo proveniente da

degradação térmica da resina benzoxazina. Portanto, o valor em massa de resíduo é um somatório da massa de fibra de carbono mais o carbono fixo da resina benzoxazina, o que por sua vez, gera resultados diferentes aos encontrados pela norma ASTM D 3171.

O compósito de 3,0 mm de espessura apresenta teor de fibra superior aos encontrados no compósito com 1,5 mm de espessura, confirmando os valores anteriormente observados (frações volumétricas realizadas de acordo com a norma ASTM D 3171). Isto se deve principalmente a um melhor espalhamento da resina sobre a fibra que proporcionou um compósito de melhor qualidade.

4.3.1.5.3 Análise termomecânica - TMA

Os resultados de temperatura de transição vítrea obtidos utilizando-se a técnica de TMA (Figura 75) apresentam-se coerentes entre si, com coeficiente de variação inferior a 1% (Tabela 25). No entanto, os resultados apresentam uma diferença percentual (valor médio) de aproximadamente 17,2 % entre a Tg obtida e o valor teórico fornecido pelo fabricante da resina benzoxazina, que é de 187°C, para a resina seca (PEREIRA, 2011). Uma vez que, o fabricante não fornece a metodologia pela qual foram obtidos os valores de Tg, os resultados podem ter sido diferentes, devido à metodologia aplicada na obtenção dos mesmos.

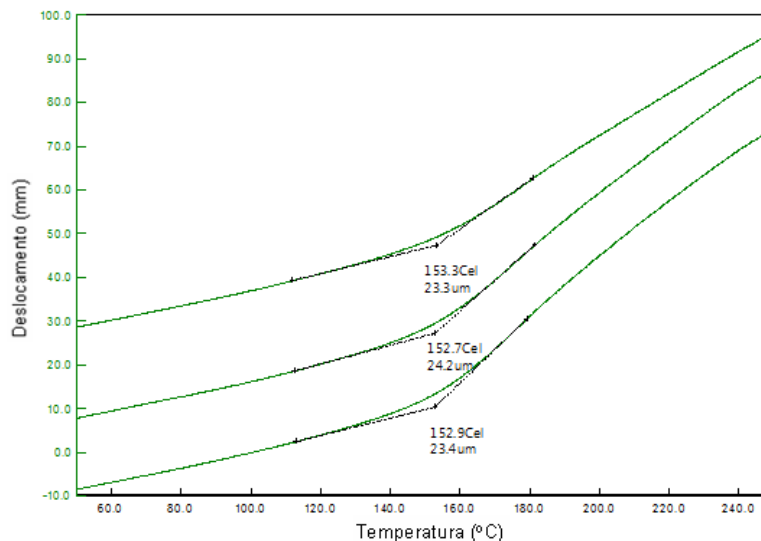
Para os valores de Tg determinados por DSC e por TMA, observa-se uma diferença significativa, sendo esta de aproximadamente 40°C. Esta diferença entre os valores se deve, basicamente, ao fato dos equipamentos apresentarem diferentes princípios de operação. A técnica de DSC mede a variação de energia liberada ou absorvida por um sistema, enquanto o TMA mede a variação do deslocamento linear (expansão e contração), quando uma amostra é submetida a variações de temperatura. Além disso, a literatura (MENARD, 2004) mostra que a temperatura de transição vítrea medida por DSC pode apresentar até 20°C de diferença, quando medida a partir das técnicas de TMA e DMA.

Tabela 25: Valores de Tg obtidos a partir do método de TMA dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM comparados com os de fibra de carbono/resina epóxi F584TM obtidos na literatura.

Amostra	Compósito FC/resina benzoxazina com 1,5 mm			Compósito FC/resina benzoxazina com 3,0 mm			Compósito FC/resina epóxi com 1,5 mm		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Tg via TMA (°C)	157,0	156,5	156,4	153,3	152,7	152,9	176,9	175,8	176,4
Média (%)		156,6			153,0			176,4	
Diferença entre a Tg em módulo teórico e a Tg média (%)	16,0	16,3	16,3	18,0	18,3	18,2	3,4	2,8	3,2
Média da diferença (%)		16,2			18,2			3,1	
Desvio padrão		0,3055			0,3214			0,5508	
CV (%)		0,1997			0,2052			0,3123	

Fonte: (BANDEIRA, 2011)

Figura 75 ó Curvas de TMA para obtenção da Tg do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 3,0 mm de espessura.



Fonte: (A AUTORA)

4.3.1.5.4 Análise dinâmico-mecânica - DMA

Neste trabalho foram realizadas, para os compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, as análises dinâmico-mecânicas do compósito seco

ou não condicionado, após exposições à radiação UV-A, ao combustível aeronáutico; à umidade e ao condicionamento higrotérmico, visando avaliar as variações sofridas pelo material após exposição e comparar as mesmas com as variações sofridas pelo compósito de fibra de carbono/resina epóxi F584TM, sob as mesmas condições e, ainda, a dados encontrados na literatura sobre resina fenólica. A temperatura de transição vítrea foi medida a partir dos 3 métodos apresentados no item Materiais e Métodos sendo estes: *onset* do módulo de armazenamento (E'), pico do módulo de perda (E'') e pico em $\tan \delta$. A análise por $\tan \delta$ apresentou apenas um pico, indicando que o sistema de resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM encontra-se totalmente homogêneo constituindo-se de uma mistura de componentes totalmente miscíveis entre si.

4.3.1.5.4.1 Amostra não condicionada

As amostras não condicionadas (referência-seca) foram solicitadas à taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, nas frequências de 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 Hz, e os resultados destas medidas estão apresentados nas Tabelas 26 e 27.

Pode-se observar, a partir dos resultados apresentados nas Tabelas 26 e 27, que os valores de T_g (transição vítrea) aumentam com o aumento da frequência de ensaio. O aumento da frequência desloca a transição térmica para maiores temperaturas, pois só assim o polímero consegue atingir a mesma frequência do ensaio (a temperatura influencia na mobilidade da cadeia polimérica e, conseqüentemente, no tempo relacionado à sua relaxação). Em outras palavras, nos experimentos dinâmico-mecânicos conduzidos isotermicamente, quando a frequência é variada, as cadeias poliméricas absorvem energia em faixas características de frequência. A absorção de energia só ocorrerá quando a escala de tempo do experimento, ditada pela frequência, for igual ao tempo necessário para que o material sofra uma determinada relaxação, denominado tempo de relaxação. Como a absorção de energia mecânica de polímeros ocorre em uma faixa de frequência ν ($1/\nu = \text{tempo}$), isto significa que o material apresenta uma distribuição de tempos de relaxação, podendo esta se encontrar associada, por exemplo, a um segmento de cadeia em diferentes microambientes. Os tempos de relaxação são dependentes da temperatura, decaindo com o aumento desta (MENARD, 2004).

Neste trabalho, optou-se por utilizar a frequência de 1Hz, que se tornou o valor de referência na literatura, uma vez que já há algumas décadas costuma-se trabalhar com esta frequência para analisar materiais poliméricos (CANEVAROLO JR., 2007), além da citação da norma ASTM D 7028 de 2010, que especifica que a Tg de um compósito polimérico deve ser determinada utilizando-se o valor médio de transição vítrea obtido em 1Hz pelo decaimento do módulo de armazenamento (E'). Assim a Tg obtida a 1Hz será utilizada para se comparar os dados obtidos no presente trabalho com aqueles obtidos em literatura (BANDEIRA, 2011; SANTOS, 2008; VASCONCELOS, 2014).

Tabela 26: Valores de Tg obtidos do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com espessura de 1,5 mm.

		Tg das amostras (°C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (°C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	161,0	159,6	159,2	159,9	0,9452	0,5910
	1,0	162,8	161,6	161,0	161,8	0,9165	0,5664
	2,0	163,2	162,8	163,0	163,0	0,2000	0,1227
	5,0	165,8	164,8	164,4	165,0	0,7211	0,4370
	10,0	168,0	166,8	166,6	167,1	0,7572	0,4530
E''	0,5	172,5	172,3	172,7	172,5	0,2000	0,1159
	1,0	174,6	173,3	174,6	174,2	0,7506	0,4309
	2,0	177,9	177,5	177,7	177,7	0,2000	0,1125
	5,0	180,1	180,8	181,0	180,6	0,4726	0,2616
	10,0	183,5	182,9	183,2	183,2	0,3000	0,1638
Tan δ	0,5	183,3	182,8	183,1	183,1	0,2517	0,1375
	1,0	185,2	184,7	186,4	185,4	0,8737	0,4712
	2,0	187,2	186,7	188,5	187,5	0,9292	0,4956
	5,0	191,4	191,1	192,0	191,5	0,4583	0,2393
	10,0	193,6	193,2	194,2	193,7	0,5033	0,2599

Fonte: (A AUTORA)

Os valores apresentados nas Tabelas 26 e 27, para as amostras ensaiadas a $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e solicitadas a 1Hz, demonstram resultados coerentes entre si, com coeficiente de variação inferior a 1%, em ambos os casos, para todas as frequências. Utilizando-se

dos valores obtidos de $E\phi$ para ambas as placas testadas, observa-se um valor médio de T_g em torno de 165°C , sendo esta uma diferença considerável entre o valor de T_g medido experimentalmente no presente trabalho (a partir de $E\phi$) e o valor relatado na literatura (187°C) (PEREIRA, 2011). Esta diferença pode ser fruto da não homogeneidade da amostra, bem como pode ocorrer devido a comparações inadequadas, uma vez que o fornecedor não especifica a metodologia para obtenção do valor informado de T_g . Portanto, considerou-se que todas as técnicas utilizadas neste trabalho (DSC, TMA e DMA) são adequadas para medidas de temperatura de transição vítrea, sendo que o mais preciso é o DMA (MENARD, 2004).

Tabela 27: Valores de T_g obtidos do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com espessura de 3,0 mm.

		Tg das amostras ($^\circ\text{C}$)			Média ($^\circ\text{C}$)	Desvio Padrão	CV (%)
	Frequência (Hz)	1	2	3			
E'	0,5	167,6	167,0	166,3	167,0	0,6506	0,3897
	1,0	168,4	169,2	167,2	168,3	1,0066	0,5982
	2,0	171,7	171,3	168,6	170,5	1,6862	0,9888
	5,0	173,5	173,5	171	172,7	1,4434	0,8359
	10,0	174,3	174,7	173,5	174,2	0,6110	0,3508
E''	0,5	180,5	180,4	180,9	180,6	0,2646	0,1465
	1,0	181,8	183,4	182,2	182,5	0,8327	0,4563
	2,0	184,9	184,7	185,3	185,0	0,3055	0,1652
	5,0	188,1	187,8	188,6	188,2	0,4041	0,2148
	10,0	191,4	191	191,9	191,4	0,4509	0,2356
Tan δ	0,5	185,8	185,6	184,5	185,3	0,7000	0,3778
	1,0	187	188,5	187,5	187,7	0,7638	0,4070
	2,0	190,1	189,8	190,7	190,2	0,4583	0,2409
	5,0	193,3	193	194	193,4	0,5132	0,2653
	10,0	196,5	196,2	197,3	196,7	0,5686	0,2891

Fonte: (A AUTORA)

Os resultados observados confirmam os dados obtidos em DSC e mostram que o valor da T_g da resina Epsilon 99100 RTM (162°C) é superior ao da resina fenólica

Cascophen, que é de 81°C (SANTOS, 2008) e ao da resina fenólica Feno D26-GPB (120°C) (VASCONCELOS, 2014). No entanto, a resina estudada apresenta uma Tg próxima do valor obtido para a resina epóxi F584TM (167°C) (BANDEIRA, 2011). Isto significa que os compósitos fabricados com a resina Epsilon 99100 RTM possuem uma faixa de trabalho próxima à da resina epóxi F584TM e maior do que o da resina fenólica em questão.

4.3.1.5.4.2 Condicionamento por imersão em água

Visando avaliar a influência da umidade na temperatura de transição vítrea dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina, as amostras foram expostas a um ambiente com elevado teor de umidade e temperatura, sendo imersas em água à temperatura de 80°C por um período de 72 h, e posteriormente ensaiadas em DMA.

Tabela 28 - Valores de Tg dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (1,5 e 3,0 mm de espessura) comparados aos valores de Tg do compósito de fibra de carbono/F584, obtidos a partir das curvas de DMA antes e após imersão em água.

	Frequência (Hz)	Tg das amostras (°C)				Média (°C)	Amostra seca (°C)	Desvio Padrão	CV (%)
		1	2	3					
E' Comp. de 1,5 mm	1,0	155,0	153,1	154,3	154,1	162	0,9609	0,6234	
E' Comp. de 3,0 mm	1,0	144,9	146,8	148,2	146,6	168	1,656	1,130	
E' Comp. de FC/epóxi	1,0	156,4	156,1	159,9	156,5	167	0,4041	0,2583	

Fonte: Adaptado de (BANDEIRA, 2011)

A Tabela 28 apresenta os resultados encontrados a partir deste estudo. Considerando-se a medida da Tg realizada na frequência de 1Hz e obtida a partir da avaliação do decaimento de E' verifica-se que a Tg dos compósitos condicionados (146°C e 154°C, para a placa (1) e para placa (2), respectivamente) apresentaram uma considerável redução em seus valores quando comparados aos resultados das amostras não condicionadas, que apresentaram um valor médio em torno de 165°C. Este dado

indica que a absorção de umidade (1,0% para o compósito com espessura de 1,5 mm e 1,6% para o compósito de 3,0 mm de espessura após 72 h) promoveu uma redução na Tg, que varia aproximadamente entre 8°C a 21°C, para o compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM. Esse resultado mostra que os compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina são afetados de forma intensa pela exposição à umidade. Este mesmo comportamento foi observado nos compósitos de fibra de carbono/resina epóxi, que sofreram uma redução de aproximadamente 10°C em sua Tg (Tabela 28), após imersão em água e o mesmo comportamento ocorre com a resina fenólica (PAIVA; FROLLINI, 1999). Os valores de Tg encontrados apresentam-se coerentes entre si, com coeficiente de variação inferior a 1,2% para todos os compósitos analisados a 1 Hz, ou seja, os dados de Tg obtidos são repetitivos.

Este mecanismo de absorção de água em compósitos poliméricos pode causar um efeito plasticizante na matriz polimérica, com conseqüente a redução da temperatura de transição vítrea, como o observado no presente trabalho, e também amplamente estudado na literatura (CÂNDIDO; REZENDE; ALMEIDA, 2000; COSTA, 2002; HARPER; STAAB; CHEN, 1987; ISHAI, 1975; PAPLHAM et al, 1995; THOMASON, 1995^{a,b}). Sendo este fenômeno atribuído, em parte, à degradação da interface fibra/matriz polimérica (ISHAI, 1975; LEE; PEPPAS, 1993; THOMASON, 1995^{a,b}). Embora uma melhora nas propriedades dos compósitos sejam possíveis, a partir de tratamentos superficiais das fibras, o fenômeno de como a água e a fibra/tratamento de superfície/matriz interagem não é bem compreendido. Uma das hipóteses é que a água seja absorvida preferencialmente ao longo da interface da fibra/matriz a partir do efeito de capilaridade. Além disso, a presença de água na interface, provavelmente, induz a uma hidrolisação das ligações entre o revestimento (*coating*) e a superfície da fibra, resultando, nos dois casos, em uma degradação da adesão fibra/matriz. Entretanto, o papel exato que a interface exerce no processo de absorção de água não é completamente entendido e existem conflitos entre os resultados disponíveis na literatura (CÂNDIDO; REZENDE; ALMEIDA, 2000; CHOI et al., 2001; COSTA, 2002; HARPER; STAAB; CHEN, 1987; ISHAI, 1975; PAPLHAM et al., 1995; THOMASON, 1995^{a,b}).

4.3.1.5.4.3 Condicionamento por imersão em querosene de aviação

Para avaliar os efeitos da exposição dos compósitos de fibra de carbono/benzoxazina Epsilon 99100 RTM, a um ambiente rico em querosene de aviação (JET-A1), corpos de prova foram imersos neste produto por 72 h, à temperatura ambiente e apresentaram, após este período, uma variação de peso de 0,8% e 1,2% para os compósitos de 1,5 e 3,0 mm de espessura, respectivamente.

Os resultados provenientes destas medidas encontram-se apresentados na Tabela 29 e mostram que a Tg obtida pelo decaimento de E' a 1 Hz é, em média, de aproximadamente 170°C, enquanto que as Tgs das amostras não condicionadas são, em média, 165°C, confirmando que a imersão em querosene não promove alterações significativas no valor da Tg do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina em estudo. O mesmo pode ser observado nas resinas epóxis, apesar do querosene promover a solubilização destas resinas não curadas. Este efeito, a curto prazo, se deve basicamente à grande dimensão das moléculas de querosene, se comparadas às da água, o que dificulta a penetração no meio, após a formação de ligações cruzadas na resina epóxi e benzoxazina.

Tabela 29: Valores de Tg do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (1,5 e 3,0 mm de espessura) comparados aos valores de Tg do compósito de fibra de carbono/F584, obtidos a partir das curvas de DMA, antes e após imersão em querosene de aviação.

	Frequência (Hz)	Tg das amostras (°C)				Amostra seca (°C)	Desvio Padrão	CV (%)
		1	2	3	Média (°C)			
E' Comp. de 1,5 mm	1,0	167,2	166,5	168,6	167,4	162	1,0693	0,6386
E' Comp. de 3,0 mm	1,0	169,8	169,8	169,6	169,7	168	0,1155	0,06803
E' Comp. de FC/epóxi	1,0	167,8	171,2	172,6	170,5	167	2,468	1,448

Fonte: Adaptado de (BANDEIRA, 2011)

4.3.1.5.4.4 Condicionamento por exposição à radiação ultravioleta

A partir deste estudo, foi possível avaliar o processo de envelhecimento e, conseqüentemente, os efeitos da degradação física da matriz polimérica pela ação da radiação ultravioleta. Os corpos de prova foram expostos à condição artificial de intempérie simulada de exposição à radiação UV-A por 600 h.

A Tabela 30 apresenta os resultados obtidos do estudo por DMA das amostras de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, submetidos à exposição da radiação UV-A. Verifica-se que a Tg média obtida nesta condição é inferior aos valores da amostra não condicionada (considerando 1Hz e decaimento da curva de E''), sendo, em média, de 160°C. Observa-se uma redução da Tg de 2,4% para os compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 1,5 mm de espessura e de 4,2% para os compósitos com 3,0 mm de espessura. Isto se deve, basicamente, à degradação da matriz polimérica no compósito pela retirada de elétrons da superfície (camada mais externa) do polímero pela radiação UV-A (COSTA, 2002). Outro fator importante a ser considerado é que os valores de temperatura de transição vítrea apresentam boa coerência entre si, com coeficiente de variação e desvio padrão baixos.

Tabela 30 - Valores de Tg dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (1,5 e 3,0 mm de espessura) comparados com a Tg do compósito de fibra de carbono/ resina epóxi F584, obtidos a partir das curvas de DMA antes e após exposição à radiação ultravioleta.

	Frequência (Hz)	Tg das amostras (°C)				Média (°C)	Amostra seca (°C)	Desvio Padrão	CV (%)
		1	2	3					
E' Comp. de 1,5 mm	1,0	157,6	158,1	159,1	158,3	162	1,0693	0,6386	
E' Comp. de 3,0 mm	1,0	161,2	160,4	160,0	160,5	168	0,1155	0,06803	
E' Comp. de FC/epóxi	1,0	165,3	166,8	165,1	165,7	167	0,9292	0,5606	

Fonte: Adaptado de (BANDEIRA, 2011)

Esta mesma degradação física foi observada nas amostras de fibra de carbono/resina epóxi analisadas sob as mesmas condições no trabalho de BANDEIRA, 2011.

4.3.1.5.4.5 Condicionamento higrotérmico

A Tabela 31 apresenta os resultados da temperatura de transição vítrea do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, obtidos a partir do *onset* do módulo de armazenamento (E'), antes e após o condicionamento higrotérmico. Verifica-se que, a amostra condicionada apresenta uma queda da Tg em média para os dois compósitos, de 15,6% em relação à Tg encontrada para a amostra não condicionada (~165°C valor médio para os dois compósitos), indicando, assim, uma redução no valor da Tg no compósito condicionado e evidenciando o efeito deletério da umidade e temperatura na Tg. Assim, pode-se afirmar que a resina benzoxazina, assim como a resina epóxi, são afetadas pela exposição contínua à umidade e temperatura, ou seja, essas matrizes sofrem plasticização de sua cadeia polimérica, reduzindo as suas temperaturas de transição vítrea.

Tabela 31: Valores de Tg dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (1,5 e 3,0 mm de espessura) obtidos a partir das curvas de DMA antes e após exposição ao condicionamento higrotérmico.

	Frequência (Hz)	Tg das amostras (°C)				Média (°C)	Amostra seca (°C)	Desvio Padrão	CV (%)
		1	2	3					
E' Comp. de 1,5 mm	1,0	140,5	138,5	139,7	139,6	162	1,0066	0,7213	
E' Comp. de 3,0 mm	1,0	136,7	145,7	134,6	139,0	168	5,8966	4,2422	

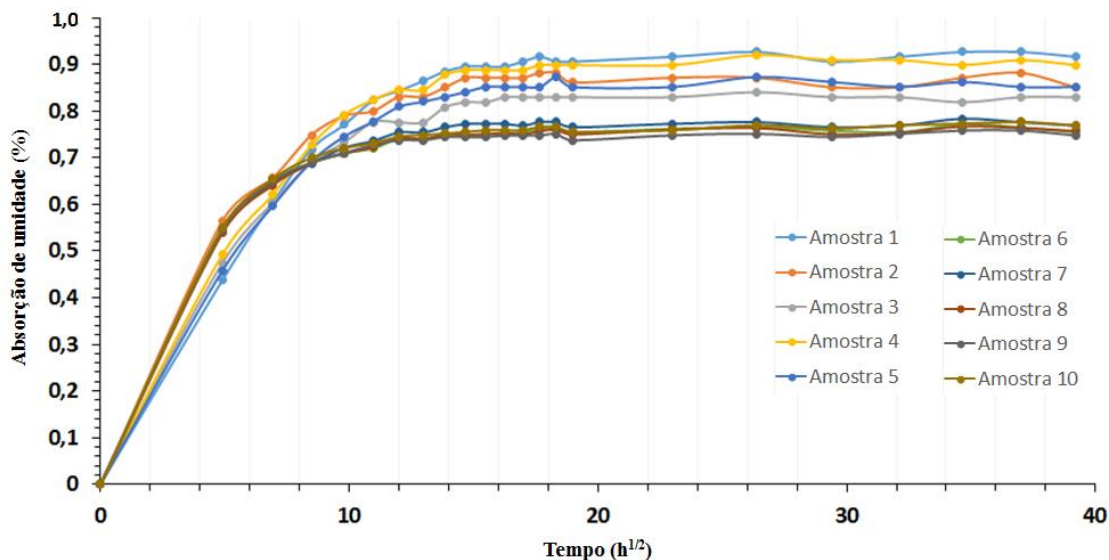
Fonte: (A AUTORA)

4.3.1.6 Absorção de umidade ó Lei de Fick

A Tabela 32 e a Figura 76 apresentam os valores de ganho de massa dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, em função do

tempo de exposição em câmara higrotérmica. Os efeitos da exposição dos compósitos poliméricos a ambientes higrotérmicos devem ser sempre considerados nos projetos de laminados para aplicação estrutural, uma vez que a temperatura e a umidade reduzem a resistência mecânica e a rigidez do laminado pelo efeito de plasticização da matriz, com o enfraquecimento da interface fibra/matriz (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Figura 76 ó Curvas do ganho de massa (%) do compósito de fibras de carbono/ resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM em função da raiz quadrada do tempo (horas) para as amostras com 1,5 mm de espessura (amostras de 1 a 5) e 3,0 mm de espessura (amostras de 6 a 10).



Fonte: (A AUTORA)

As amostras de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM foram submetidas ao condicionamento em câmara de climatização higrotérmica com 90% de umidade a 80°C de temperatura. Após oito semanas de condicionamento, pode-se observar que o compósito polimérico absorve água de forma muito rápida nas primeiras 24 horas, com um ganho de aproximadamente 0,5% em massa, possuindo, portanto, um comportamento linear na primeira semana, até atingir um estágio conhecido como pseudo-equilíbrio, onde a quantidade de água se mantém praticamente a mesma, como foi observado em trabalhos anteriores, o que sugere um comportamento Fickiano (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; CUNHA; COSTA; REZENDE, 2006; FARIA, 2008, 2012; MAZUR, 2010).

Tabela 32 - Resultados do ganho de massa médio (%) dos compósitos de fibra de carbono/ resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM em função do tempo.

Tempo (h)	1,5 mm	3,0 mm
0	0	0
24	0,485	0,546
48	0,616	0,647
72	0,715	0,691
96	0,766	0,714
120	0,800	0,727
144	0,821	0,744
168	0,827	0,744
192	0,850	0,752
216	0,863	0,754
240	0,865	0,755
264	0,867	0,757
288	0,869	0,756
312	0,876	0,762
336	0,878	0,764
360	0,869	0,752
528	0,873	0,760
696	0,886	0,765
864	0,872	0,756
1032	0,872	0,759
1200	0,876	0,771
1368	0,880	0,768
1536	0,869	0,759

Fonte: (A AUTORA)

A água penetra na matriz polimérica pelo processo de difusão, sendo esse mecanismo acentuado pelo aumento da temperatura. Além disso, fatores tais como diferenças entre os tipos de tecido utilizados na fabricação do compósito, a quantidade de vazios que este laminado apresenta, bem como a polaridade da matriz vão influenciar na capacidade de absorção de água. Com a contínua exposição, o processo de absorção de umidade se torna mais lento até atingir o equilíbrio. Muitos autores atribuem a esse período, o início do processo de relaxação da cadeia polimérica e o preenchimento higrotérmico dos vazios existentes (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; CUNHA; COSTA; REZENDE, 2006; FARIA, 2008, 2012; MAYER, 2003; MAZUR, 2010).

Após oito semanas de condicionamento, o compósito apresentou um ganho de umidade de aproximadamente 0,89% e 0,77%, respectivamente, para os compósitos

com 1,5 mm e 3,0 mm de espessura. Este valor está abaixo dos valores encontrados para o compósito de fibra de carbono/resina epóxi, que foi de 1,8% no trabalho apresentado por FARIA (2012). Isto pode ser explicado pela presença de grupos fortemente polares (OH) na matriz de epóxi, que podem facilmente se ligar a moléculas de água por meio de pontes de hidrogênio, uma vez que quanto maior for a polaridade da matriz, maior será a sua capacidade de absorver água (FARIA, 2012).

Baseando-se no perfil das curvas estudadas (Figura 76), pode-se supor que o mecanismo de difusão de moléculas de água nos compósitos de fibra de carbono/ resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM se baseia na 2ª lei de Fick. Visando confirmar o tipo de mecanismo de absorção de água que ocorre nos compósitos em análise, foi feito um estudo para a obtenção do coeficiente n , de acordo com a equação (1) (ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004; MAZUR, 2010). Este coeficiente n , corresponde ao coeficiente angular da reta que é obtido aplicando-se uma função logarítmica nos dois lados dessa igualdade da equação (21), obtendo-se a equação (22), que corresponde à equação da reta (equação (23)).

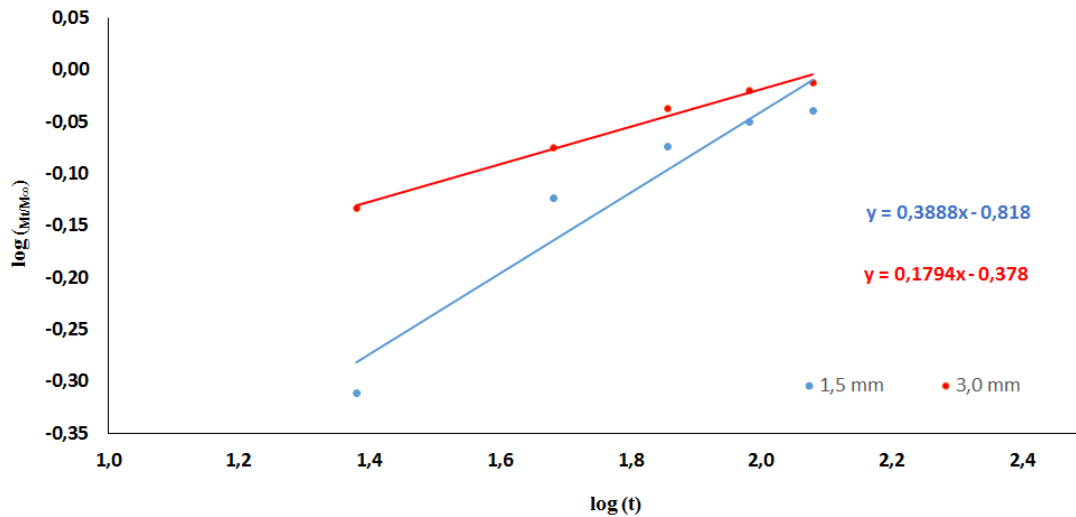
$$\log\left(\frac{M_T}{M_\infty}\right) = \log(kt^n) \quad (21)$$

$$\log\left(\frac{M_T}{M_\infty}\right) = \log(k) + n \log(t) \quad (22)$$

$$Y = b + nX \quad (23)$$

A Figura 77 mostra os gráficos de $\log(M_T/M_\infty)$ em função do $\log(t)$ resultante, respectivamente de cinco pontos coletados da curva de absorção de umidade do compósito de fibra de carbono/ resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, com espessura de 1,5 mm e de outros cinco pontos coletados da curva de absorção de umidade do compósito com espessura de 3,0 mm. Utilizando-se desse gráfico para o cálculo de coeficiente angular, obtém-se as informações relativas ao comportamento de absorção de umidade pelo compósito e se o mesmo apresenta um comportamento Fickiano ou não-Fickiniano.

Figura 77 é Gráfico do $\log(M_T/M_0)$ em função do $\log(t)$ horas para obtenção dos parâmetros Fickianos relativos ao condicionamento higrotérmico dos compósitos de fibra de carbono/Epsilon 99100 RTM em função da raiz quadrada do tempo (horas) para ambas as placas analisadas.



Fonte: (A AUTORA)

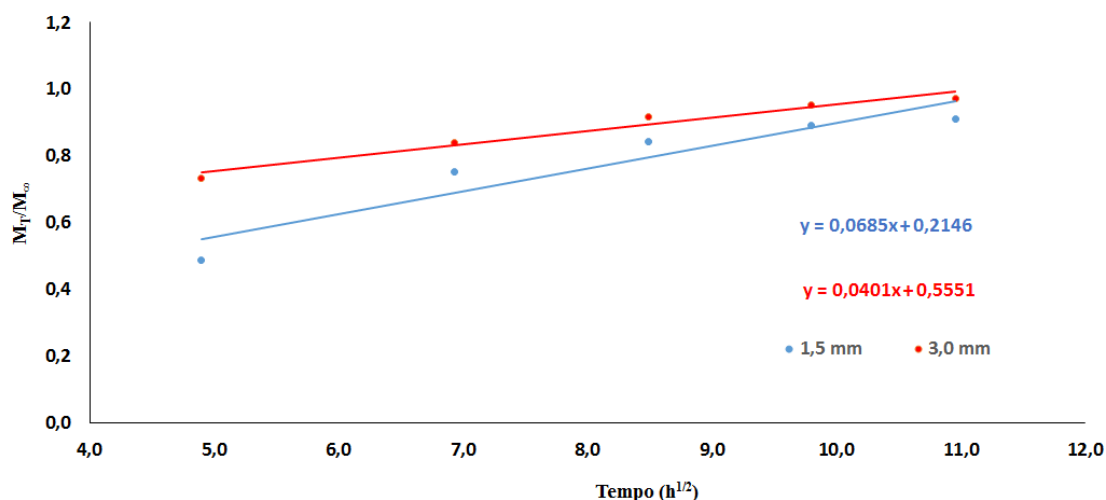
Já para o cálculo do coeficiente de difusão δD_0 de umidade das placas de compósitos obtidas com a resina Epsilon 99100 RTM foi utilizado o coeficiente angular da reta no gráfico da Figura 78, conforme equação 24 (ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004; MAZUR, 2010), onde M_T é o ganho de massa em função do tempo, M_0 é o ganho de massa no equilíbrio, δD_0 é o coeficiente de difusão, δ_0 a espessura da amostra em milímetros e δt_0 o tempo em horas.

$$D = \frac{b^2 (\text{coef.ang})^2 \pi^n}{4^2} \quad (24)$$

A análise da Tabela 33 mostra que o valor de δn_0 para os compósitos estudados é inferior a 0,5, o que qualifica ambos os sistemas sob análise como anômalos (ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004; MAZUR, 2010). Conclui-se, então, que a absorção de água pelos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM é não-Fickiano, onde as mobilidades de permeação da água e de relaxação dos segmentos das cadeias são comparáveis. Isto pode ser explicado pela existência de mais de um mecanismo de absorção de umidade na amostra, além do mecanismo governado pelo

processo de difusão. Esse comportamento, segundo MAZUR (2010), sugere a ação da capilaridade, que permite a mobilidade da água através da interface do material, seguida da difusão desta para o interior da cadeia do polímero. Além disso, pode haver o transporte de água através das microtrincas e vazios existentes na matriz polimérica, o que pode resultar no inchamento das amostras.

Figura 78 ó Gráfico do M_t/M_∞ em função do tempo ($\text{horas}^{1/2}$) para a obtenção do coeficiente de difusão dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM.



Fonte: (A AUTORA)

Tabela 33 - Coeficiente Fickiano $\tilde{\alpha}n\delta$ e de difusão (D) para os compósitos de fibra de carbono/ resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 1,5 mm e 3,0 mm de espessura.

Epsilon 99100 RTM	n	D (mm^2/h)
1,5 mm	0,39	0,02179
3,0 mm	0,18	0,02905

Fonte: (A AUTORA)

4.3.1.7 Ensaios mecânicos

Os compósitos poliméricos, quando utilizados em serviço, podem sofrer uma série de esforços mecânicos, dentre os quais os mais comuns são atribuídos às tensões de

compressão e cisalhamento interlaminar. Estes fatores, somados à influência de fatores ambientais e temperatura, podem afetar a qualidade da adesão fibra/matriz, afetando as propriedades mecânicas e reduzindo o tempo de vida útil do compósito (MAZUR, 2010).

Neste trabalho, amostras não condicionadas e condicionadas em água, querosene de aviação (JETA-1) e após exposição a câmara higrotérmica são avaliados por ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS).

4.3.1.7.1 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar

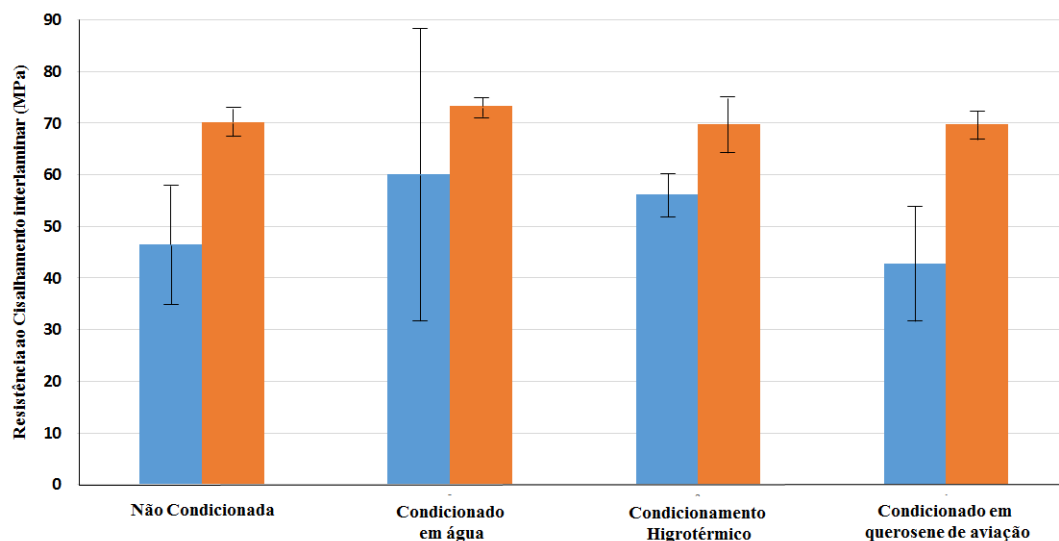
A Figura 79 apresenta o gráfico de colunas dos valores médios de resistência ao cisalhamento interlaminar para os compósitos de fibra de carbono/ resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 1,5 mm e 3,0 mm de espessura sem condicionamento, exposto a água, querosene de aviação e climatizado em câmara higrotérmica. Para obtenção destes resultados foram utilizados 5 corpos de prova. Os resultados dos ensaios mostram-se, de forma geral, homogêneos. Entretanto, diferenças durante o processo de moldagem por compressão a quente, ferramental com algum tipo de irregularidade tais como empenamento podem ter influenciado nos resultados (COSTA, 2002; MAZUR, 2010).

Como pode ser observado na Tabela 34, os corpos de prova dos compósitos condicionados em água, apresentam um aumento significativo na resistência ao cisalhamento interlaminar (33% para a amostra com 1,5 mm e 7% com 3,0 mm), quando comparados aos corpos de prova não condicionados. Isto indica que a matriz foi plasticizada pela água, com um resultado benéfico à propriedade de ILSS. Além disso, o desvio padrão é relativamente mais elevado, quando comparado aos demais, especialmente nos corpos de prova com espessura de 1,5 mm, que apresentam maior número de vazios em sua estrutura (MAZUR, 2010).

Os corpos de prova condicionados em câmara higrotérmica apresentaram um aumento de 22% no ILSS em relação a amostra não condicionada, sendo menos significativo (amostras com 1,5 mm de espessura) que os testes das amostras condicionadas em água ou não apresentaram mudanças significativas, como foi o caso dos corpos de prova de 3,0 mm de espessura. Isto pode ter ocorrido devido à maior absorção de água (~0,9%) no compósito de 1,5 mm que o compósito de 3,0 mm

(~0,7%), devido ao maior número de vazios em sua estrutura, fazendo com que ocorresse maior plasticização da matriz polimérica pela água no compósito de menor espessura (MAZUR, 2010).

Figura 79 ó Comparação dos valores de ILSS do compósito de fibras de carbono/resina Epsilon 99100 RTM para os corpos de prova com 1,5 mm (azul) e 3,0 mm (laranja) sem condicionamento, condicionado em água, condicionado higrotermicamente e condicionado em querosene.



Fonte: (A AUTORA)

Já as amostras com 3,0 mm de espessura, condicionadas em querosene de aviação, não apresentaram diferenças consideráveis na resistência ao cisalhamento interlaminar, quando comparadas às não condicionadas. No entanto, as amostras com 1,5 mm de espessura apresentaram uma diminuição na resistência ao cisalhamento interlaminar (11%), com resultados prejudiciais à propriedade de ILSS. Este resultado indica que a interface matriz de benzoxazina/fibra de carbono, quando exposta ao combustível de aviação JETA-1, por um tempo curto, é consideravelmente afetada, reduzindo a resistência ao cisalhamento interlaminar. Além disso, a maior quantidade de vazios facilita esse processo, o que justifica as diferenças entre os dois laminados.

Estudos complementares utilizando microscopia óptica foram feitos para verificar a influência dos condicionamentos ambientais no mecanismo de adesão interfacial entre as fibras e a matriz para os compósitos de 3,0 mm de espessura, uma vez que, uma boa adesão entre a fibra e a resina é um pré-requisito para uma boa transferência de tensões

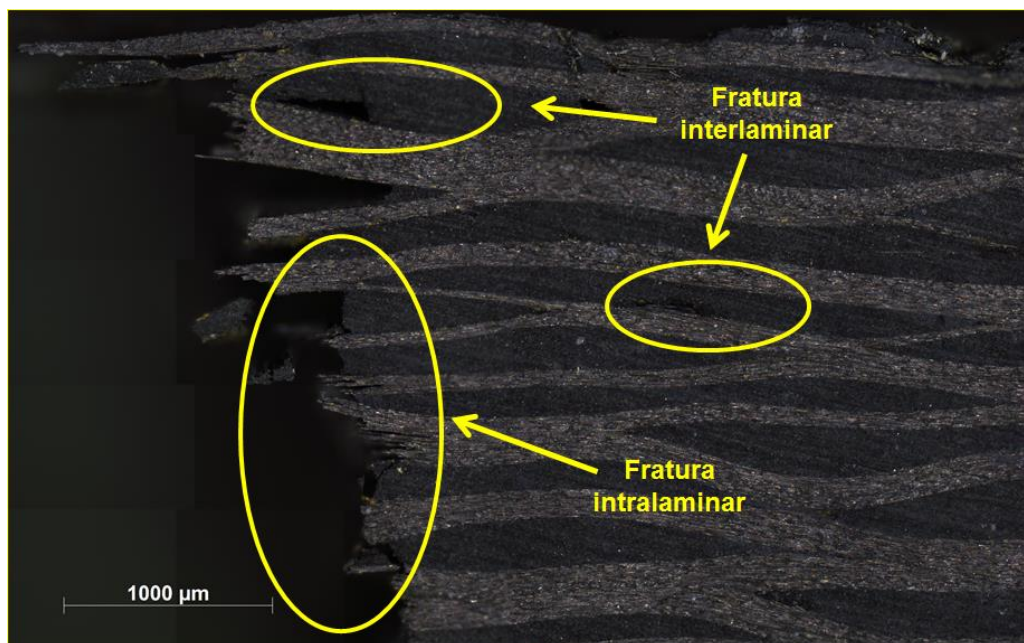
nos compósitos e dá subsídio para explicar a resistência ao cisalhamento interlaminar de um compósito polimérico.

Tabela 34 ó Valores de resistência ao cisalhamento interlaminar para os compósitos de fibra de carbono/ resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM.

Epsilon 99100 RTM	Amostra 1,5 mm (MPa)	Desvio padrão (%)	Amostra 3,0 mm (MPa)	Desvio padrão (%)
Amostra não condicionada	46,5	11,0	70,2	2,4
Amostra condicionada em água	60,1	27,7	73,3	1,6
Amostra condicionada higrotermicamente	56,2	11,1	69,5	2,7
Amostra condicionada em querosene de aviação	42,8	4,0	69,8	5,1

Fonte: (A AUTORA)

Figura 80 ó Microscopia óptica do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 3,0 mm de espessura, não condicionado, após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e intralaminar (técnica de campo escuro).



Fonte: (A AUTORA)

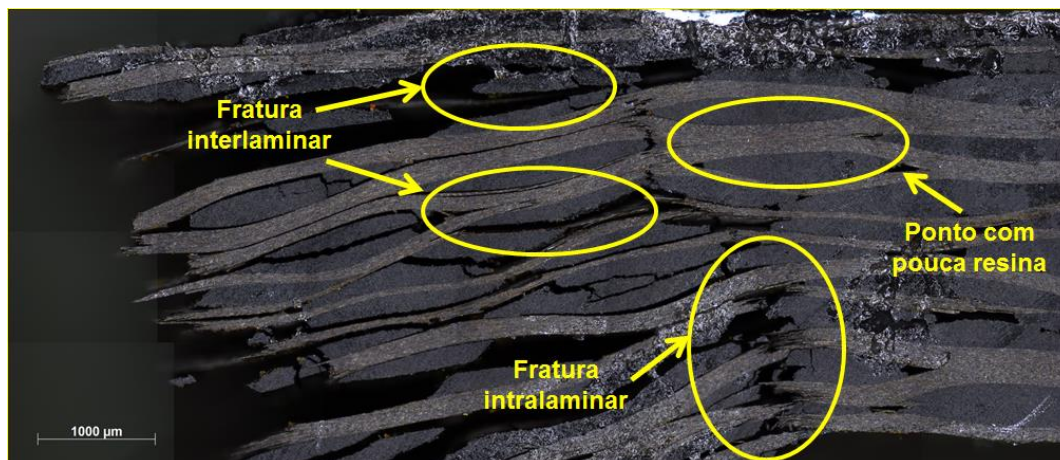
O compósito não condicionado de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, após ser submetido ao ensaio de ILSS, apresenta fraturas interlaminares e

intralaminares (Figura 80). Esta complexidade do processo de fratura se deve à sua construção anisotrópica e é influenciada pelas fibras, pelo comportamento da matriz, pelo ângulo de laminação e pelas propriedades da interface fibra/matriz (COSTA, 2002; MAZUR, 2010). O processo de delaminação ocorreu predominantemente na região central da seção transversal do corpo de prova, caracterizando este ensaio como válido (MAZUR, 2010).

A Figura 81 mostra a influência do condicionamento em imersão em água do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, estudado após o mesmo ter sido submetido ao ensaio de ILSS. Nota-se que, os compósitos condicionados higrotermicamente apresentam regiões com menor quantidade de matriz polimérica, quando comparados com os não condicionados (Figura 80), fazendo com que as fibras fiquem mais expostas, sujeitas a uma maior degradação e absorção de água, causando um efeito nocivo sobre o compósito. O mesmo efeito pode ser observado nas amostras condicionadas higrotermicamente (Figura 82).

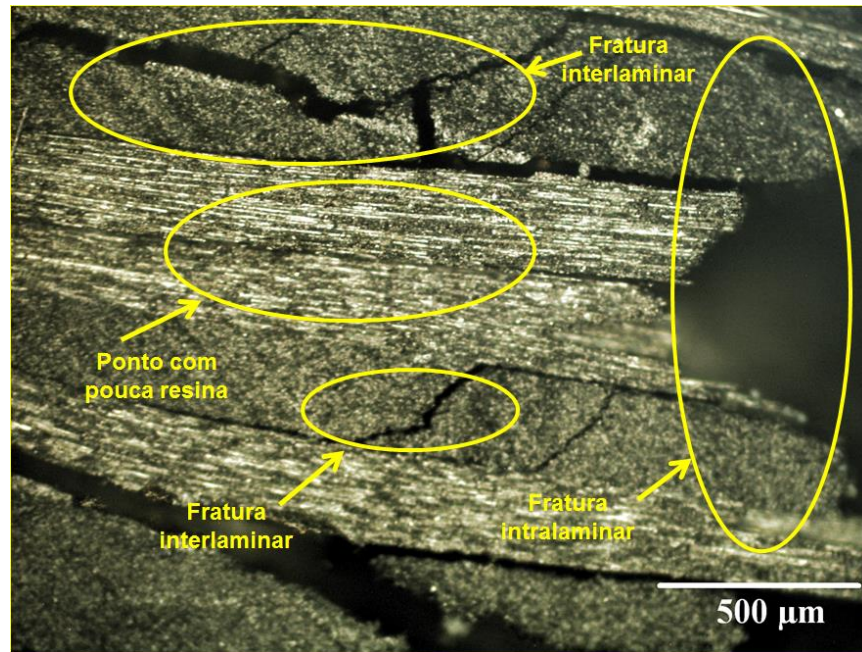
A análise das amostras expostas a um ambiente rico em querosene de aviação mostrou diversas fraturas, tanto intra quanto interlaminares, demonstrando que o ambiente afetou este compósito (Figura 83), entretanto, de forma menos intensa que as amostras expostas ao condicionamento em água e em câmara higrotérmica (Figuras 81 e 82).

Figura 81 ó Microscopia óptica do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 3,0 mm de espessura, condicionado em água, após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e intralaminar (técnica de campo escuro).



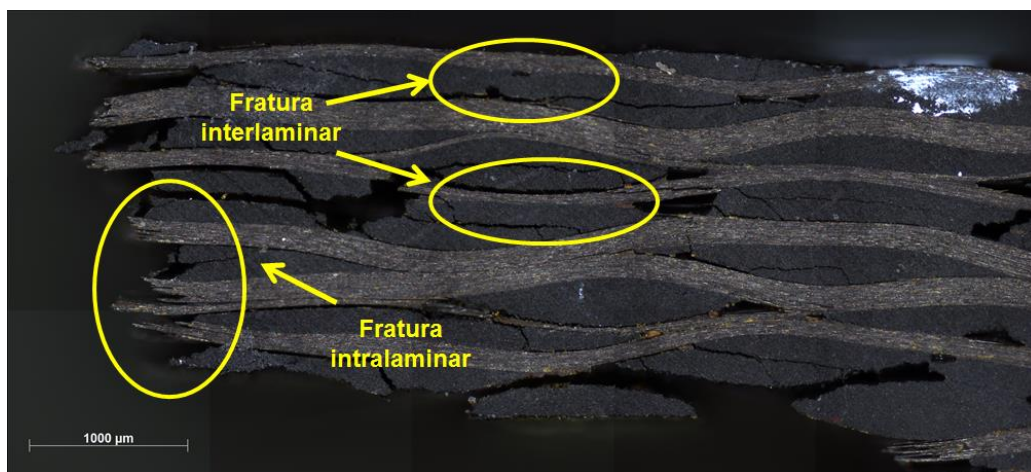
Fonte: (A AUTORA)

Figura 82 ó Microscopia óptica do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 3,0 mm de espessura, condicionado higrotermicamente, após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e intralaminar (técnica de campo escuro).



Fonte: (A AUTORA)

Figura 83 ó Microscopia óptica do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM com 3,0 mm de espessura, condicionado em óleo, após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e intralaminar (técnica de campo escuro).



Fonte: (A AUTORA)

4.3.2 Compósito de fibra de carbono/ resina benzoxazina P-DDM

4.3.2.1 Inspeção visual dos compósitos processados

O compósito produzido com fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM, bem como o compósito processado com a resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, não apresentou, visualmente, diferenças significativas quanto à compactação, delaminação, empenamento e porosidade superficial, estando apto ao uso neste trabalho.

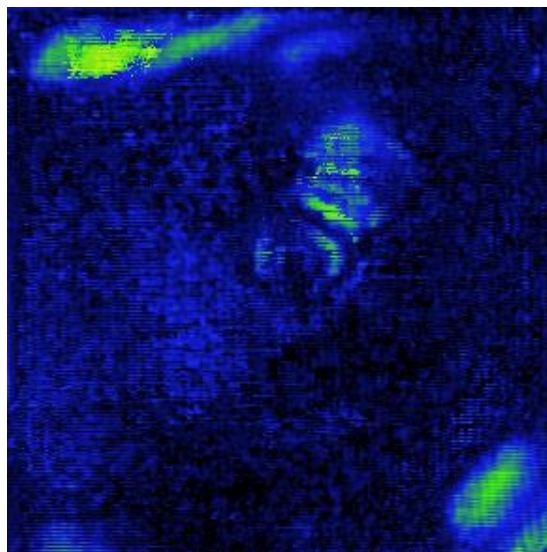
4.3.2.2 Microscopia acústica ó Ultrassom

A Figura 84 apresenta o mapa de cores do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM produzido, sendo possível avaliar a sua qualidade comparando o gráfico da Figura 84 com a Figura 64. Observa-se uma homogeneidade na distribuição de cores, com predominância das cores preta e azul, que indicam, respectivamente, de 0 a 30% de retorno do sinal obtido, o que caracteriza o compósito como sendo de baixa qualidade e elevado nível de defeitos

De forma geral, o compósito apresenta uma grande quantidade de pontos secos (cor preta), que indicam a presença de defeitos nesta região. A região verde é atribuída a um desalinhamento das fibras neste ponto, devido ao processo de laminação. Estes defeitos foram atribuídos ao processo de cura, uma vez que a pressão exercida sobre o compósito não se manteve constante durante todo o ciclo de cura, bem como, a presença de solvente em excesso, somado a não utilização da bolsa de vácuo durante a cura.

Mediante os resultados encontrados, considerou-se que o compósito de FC/P-DDM obtido não está dentro das especificações estabelecidas para uso aeronáutico e, portanto, não pode ser considerado como adequado para o estudo no presente trabalho. No entanto, deve-se mencionar que o padrão no qual está baseada esta análise é feito de resina epóxi e não de resina benzoxazina, o que pode provocar alterações no sinal. Por isto, este resultado deve ser confirmado por outras técnicas, como a microscopia óptica.

Figura 84 ó Mapa de ultrassom do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM.



Fonte: (A AUTORA)

4.3.2.3 Microscopia Óptica

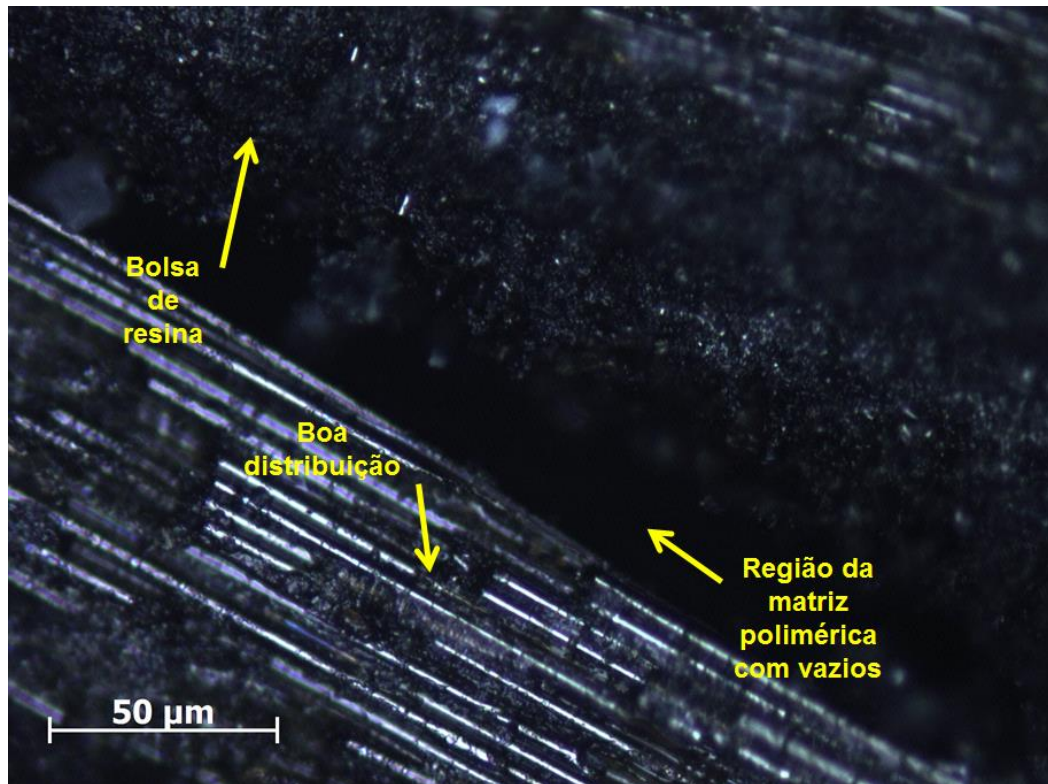
A análise morfológica do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM foi realizada utilizando-se a técnica de microscopia óptica de reconstrução por extensão de foco, visando observar as condições de adesão na interface entre a matriz e o reforço. Estas análises foram realizadas nas amostras sem condicionamento ambiental.

De uma maneira geral, observam-se regiões com boa adesão na interface, entre a matriz e o reforço, tendo havido uma boa percolação da matriz no reforço do compósito produzido. Esta condição é necessária para se obter boas propriedades mecânicas e viscoelásticas nos compósitos poliméricos avançados.

Entretanto, observa-se a partir das micrografias (Figura 85) que o mesmo apresenta, em algumas regiões, bolsas de resina, bem como regiões de vazios. Estas regiões encontram-se relacionadas, provavelmente com os parâmetros utilizados no processo de moldagem por compressão a quente, técnica de fabricação do compósito (*Hand lay up*) e/ou com as características reológicas do polímero. Além disso, o ferramental de moldagem da prensa pode ter apresentado alguma variação dimensional,

dificultando o escoamento do polímero no reforço, causando a variação de espessura do laminado, prejudicando, conseqüentemente, a distribuição da matriz no reforço.

Figura 85 ó Microscopia óptica mostrando a distribuição das fibras e regiões com bolsas de resina e vazios para o compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM.



Fonte: (A AUTORA)

Os resultados encontrados se apresentam concordantes com os dados obtidos pela inspeção por ultrassom. Pode-se observar a existência de bolsas de matriz polimérica e regiões com vazios que não são interessante, pois podem agir como concentradores de tensões e levar a diminuição da resistência mecânica e da viscoelástica do material, entretanto, o compósito foi considerado adequado para a caracterização em fração volumétrica; DSC, TGA, determinação da Tg e DMA, para fins comparativos com os compósitos produzidos com a resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM.

4.3.2.4 Determinação da fração volumétrica em fibras do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM

A Tabela 35 apresenta os resultados médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação das medidas realizadas para avaliação do teor de fibras, de resina e de vazios das amostras de compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM (foram utilizadas 3 amostras para este ensaio). Considerou-se a massa específica da fibra como sendo $1,77 \text{ g.cm}^{-3}$, de acordo com a literatura (MAZUR; 2011) e a massa específica da resina benzoxazina como sendo $1,22 \text{ g.cm}^{-3}$ (PEREIRA, 2011).

Mediante os resultados de teor de fibras encontrados (70%), verifica-se que o compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM encontra-se dentro dos valores especificados para uso aeronáutico, que estabelece uma faixa de valores que vai de 40 a 70% de fração volumétrica em reforço para compósitos termorrígidos, sendo que as indústrias de materiais aeroespaciais utilizam uma faixa mais estreita, de 50 a 65% em reforço, o que teoricamente permite boa transferência da carga entre fibras e matriz (FERRARI, 2005; MIL-HDBK-17-2F, 2002; ODAGIRI, 1998; PARDINI; PERES, 1996).

Tabela 35 - Frações volumétricas no compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM.

Amostra	1	2	3	Média	Desvio padrão	CV (%)
Teor de fibra (%)	67,1	71,6	70,4	69,7	2,34	3,36
Teor de resina (%)	9,7	7,9	11,4	9,6	1,75	18,23
Teor de vazio (%)	23,3	20,6	18,2	20,7	2,52	12,19

CV (%) ó coeficiente de variação

Fonte: (A AUTORA)

No entanto, observa-se que a quantidade de resina é muito baixa e a quantidade de vazios muito superior aos valores estabelecidos pela literatura (máximo de 2%) (FERRARI, 2005; PARDINI; PERES, 1996; SCHWARTZ, 1983). Este dado confirma os resultados da microscopia acústica quanto à indicação de elevado teor de defeitos e desqualifica este compósito para uso aeronáutico. Isto se deve, provavelmente, as

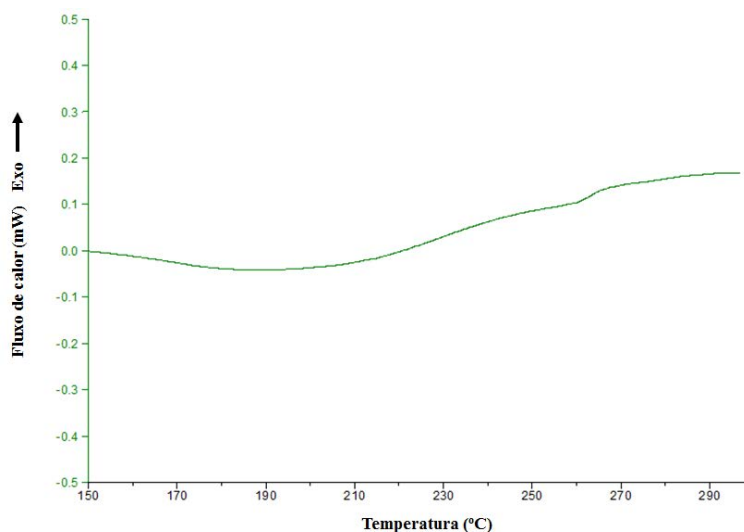
condições inadequadas de processo (dificuldade de obtenção de uma viscosidade adequada para aplicação da resina) e prensagem (a prensa não mantinha a pressão constante ao longo do processo). Porém, para fins de estudo e caracterização, esta placa foi considerada adequada para o presente trabalho, uma vez que nenhuma informação foi encontrada na literatura consultada a respeito de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM .

4.3.2.5 Análise Térmica

4.3.2.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Com relação a este compósito polimérico de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM estudado (Figura 86), não houve entalpia residual de cura, o que indica que o mesmo deve estar 100% curado (Tabela 36). Assim, pode-se afirmar que o grau de cura do compósito produzido com a resina benzoxazina P-DDM encontra-se dentro das especificações exigidas pela literatura, comprovando, que o ciclo de cura escolhido está adequado para o desenvolvimento do presente trabalho.

Figura 86 ó Curvas de DSC para obtenção do valor de cura residual do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM.



Fonte: (A AUTORA)

A partir do desvio da linha base, tentou-se obter a temperatura de transição vítrea, que corresponde ao ponto médio entre a temperatura inicial extrapolada da transição vítrea ($T_{g_{onset}}$) e a temperatura final extrapolada ($T_{g_{endset}}$). No entanto, não foi possível visualizar este evento, uma vez que a energia de transição envolvida é muito pequena.

Tabela 36 - Valores de entalpia e grau de cura do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM comparado com o compósito de fibra de carbono/resina epóxi HexPly® F584TM.

Amostra	Compósito FC/resina benzoxazina P-DDM com 1,5 mm			CompósitoFC/resina epóxi com 1,5 mm		
	1	2	3	1	2	3
Entalpia de cura residual (J/g)	0	0	0	- 9,48	- 9,71	- 9,65
Entalpia de cura da resina (J/g)		-357			-287	
Grau de cura (%)	100	100	100	96,7	96,6	96,6
Média		100			96,6	
Desvio padrão		0			0,0577	
CV (%)		0			0,0597	

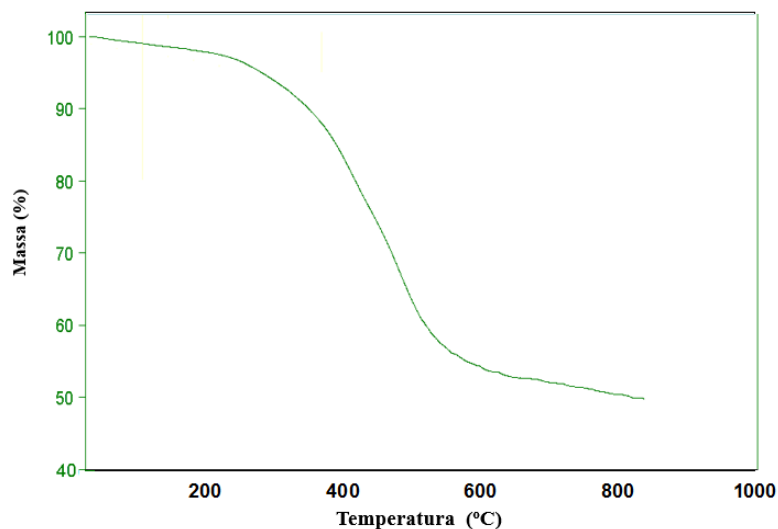
Fonte: Adaptado de (BANDEIRA, 2011)

4.3.2.5.2 Análise termogravimétrica - TGA

Os resultados do ensaio de termogravimetria (Figura 87) mostram que o compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM apresenta temperaturas extrapoladas de *onset* e de *endset* de 333°C e 549°C, respectivamente. Além disso, a perda de massa é de aproximadamente 48% e o resíduo decorrente da fibra de carbono e conteúdo fixo de carbono, que não se degradam em atmosfera inerte para as temperaturas utilizadas, é de 49,8%.

A fração volumétrica de fibra do laminado apresentou um valor de 37,2%, que está muito abaixo do valor observado das frações volumétricas obtidas pelo método por via úmida (a norma ASTM D 3171 - procedimento B de 2009). Esta diferença se deve, como já explicado, tanto à quantidade de amostra (10 mg) que é utilizada para o teste, que não é representativa do compósito, como pelo fato da massa residual ser um somatório da quantidade de fibras de carbono e do conteúdo de carbono fixo da matriz de benzoxazina.

Figura 87 ó Curva de TGA do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM com 1,5 mm de espessura.



Fonte: (A AUTORA)

Os valores das temperaturas de *onset* dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM são inferiores aos dos compósitos fabricados com a resina Epsilon 99100 RTM e ambos são menores que os obtidos sob as mesmas condições para o compósito processado com resina epóxi F584TM (369°C) (BANDEIRA, 2011). Porém, apresentam temperaturas maiores que os da resina fenólica Feno D26-GPB (270°C) (VASCONCELOS, 2014), demonstrando que o compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina tem uma temperatura inicial de degradação inferior às dos compósitos de fibra de carbono/resina epóxi e superior à da resina fenólica. Entretanto, o compósito carbono/resina epóxi queima mais rapidamente que o compósito de benzoxazina, como pode ser observado pelas respectivas temperaturas de *endset* (Tabela 37), em comparação, sob as mesmas condições, com os valores dos compósitos de fibra de carbono/resina epóxi F584TM, que é de 421°C, confirmando que a resina benzoxazina é mais resistente à chama que a resina epóxi. Porém, a resina fenólica Feno D26-GPB apresenta a temperatura de *endset* em torno de 670°C, o que se contrapõe aos dados de literatura, que especifica a resina fenólica como menos resistente à chama que a resina benzoxazina (PEREIRA, 2011). Esta diferença de valores pode se dar pela metodologia utilizada, bem como pelas resinas analisadas.

Tabela 37 - Valores de temperatura inicial (*onset*) e final (*endset*) de degradação obtidos a partir das curvas de TGA do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM comparados com os valores dos compósitos de fibra de carbono/resina epóxi F584TM e da resina fenólica Feno D26-GPB.

	Epsilon 99100 RTM	P-DDM	Epóxi	Fenólica
Onset (°C)	344	333	369	270
Endset (°C)	460	549	421	670

Fonte: Adaptado de (BANDEIRA, 2011; VASCONCELOS, 2014)

4.3.2.5.3 Análise dinâmico-mecânica - DMA

4.3.2.5.3.1 Amostra não condicionada

As amostras não condicionadas (referência-seca) foram solicitadas à taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, nas frequências de 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 Hz, e os resultados destas medidas estão apresentados na Tabela 38, sendo o valor de Tg obtido de E_{θ} a 1Hz igual a $167,9^{\circ}\text{C}$.

Pode-se observar, a partir dos resultados apresentados na Tabelas 38, que os valores de Tg (transição vítrea) aumentam com o aumento da frequência de ensaio, conforme o esperado e já explicado anteriormente.

Os resultados observados, mostram que o valor da Tg da resina benzoxazina P-DDM (168°C) é ligeiramente superior ao da resina benzoxazina comercial Epsilon 99100 RTM (162°C), sendo também superior a da resina fenólica Cascophen, que é de 81°C (SANTOS, 2008) e ao da resina fenólica Feno D26-GPB (120°C) (VASCONCELOS, 2014). No entanto, a resina estudada apresenta uma Tg próxima ao valor obtido para a resina epóxi F584TM (167°C) (BANDEIRA, 2011). Assim, em termos de aplicação (considerando-se somente a Tg) pode-se dizer que a resina benzoxazina P-DDM pode ser usada na mesma faixa de trabalho que resina epóxi F584.

Tabela 38 - Valores de Tg obtidos do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM.

Frequência (Hz)	Tg das amostras (°C)		
	E ϕ	E''	Tan δ
0,5	167,3	195,5	204,4
1,0	167,9	200,3	207,5
2,0	169,5	203,4	210,7
5,0	171,2	208,5	214,0
10,0	172,6	211,9	215,5

Fonte: (A AUTORA)

4.3.2.6 Ensaio mecânicos

O compósito polimérico de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM foi avaliado quanto à sua resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) na condição de amostra não condicionada.

4.3.2.6.1 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar

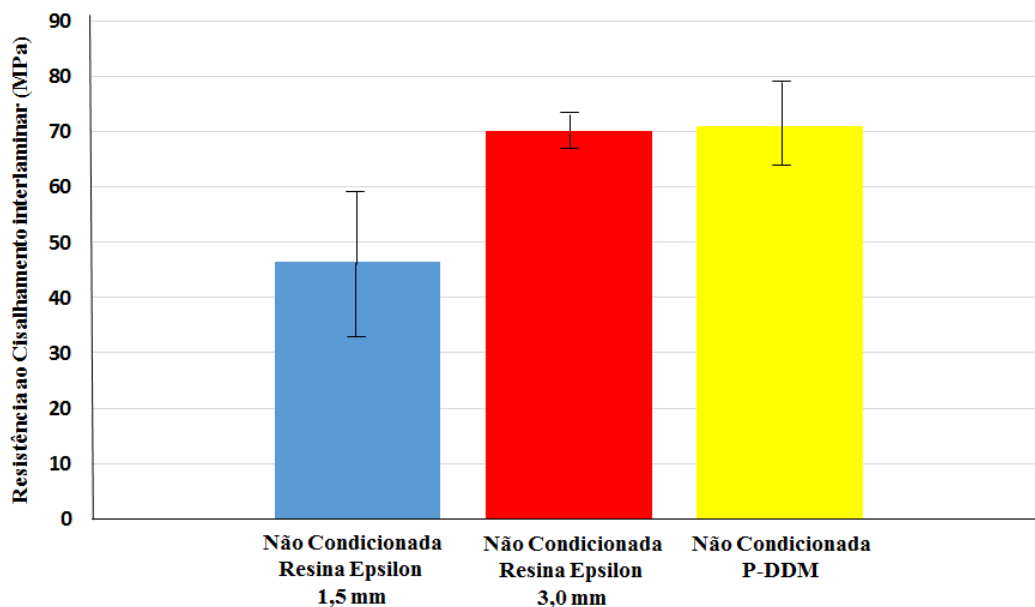
O gráfico de colunas da Figura 88 apresenta os valores médios de resistência ao cisalhamento interlaminar para as amostras de compósito de fibra de carbono/resina P-DDM sem condicionamento. Para obtenção destes resultados foram utilizados 5 corpos de prova. Os resultados dos ensaios apresentam pouca variação sendo as diferenças atribuídas ao processo de moldagem por compressão a quente e ao ferramental, que pode apresentar algum tipo de irregularidade (MAZUR, 2010).

Os corpos de prova do compósito de fibra de carbono/resina P-DDM apresentam maior resistência ao cisalhamento interlaminar ($71,1 \pm 6,5$) MPa, quando comparados aos corpos de prova não condicionados feitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (Tabela 39). Isto se deve provavelmente à uma maior flexibilidade das cadeias deste compósito.

Estudos complementares utilizando microscopia óptica foram realizados para verificar a adesão interfacial entre as fibras e a matriz, uma vez que uma boa adesão

entre a fibra e a resina é um pré-requisito para uma boa transferência de tensões nos compósitos e dá subsídio para explicar a resistência ao cisalhamento interlaminar de um compósito polimérico.

Figura 88 ó Gráfico de resistência ao cisalhamento do compósito de fibra de carbono/resina P-DDM sem condicionamento.

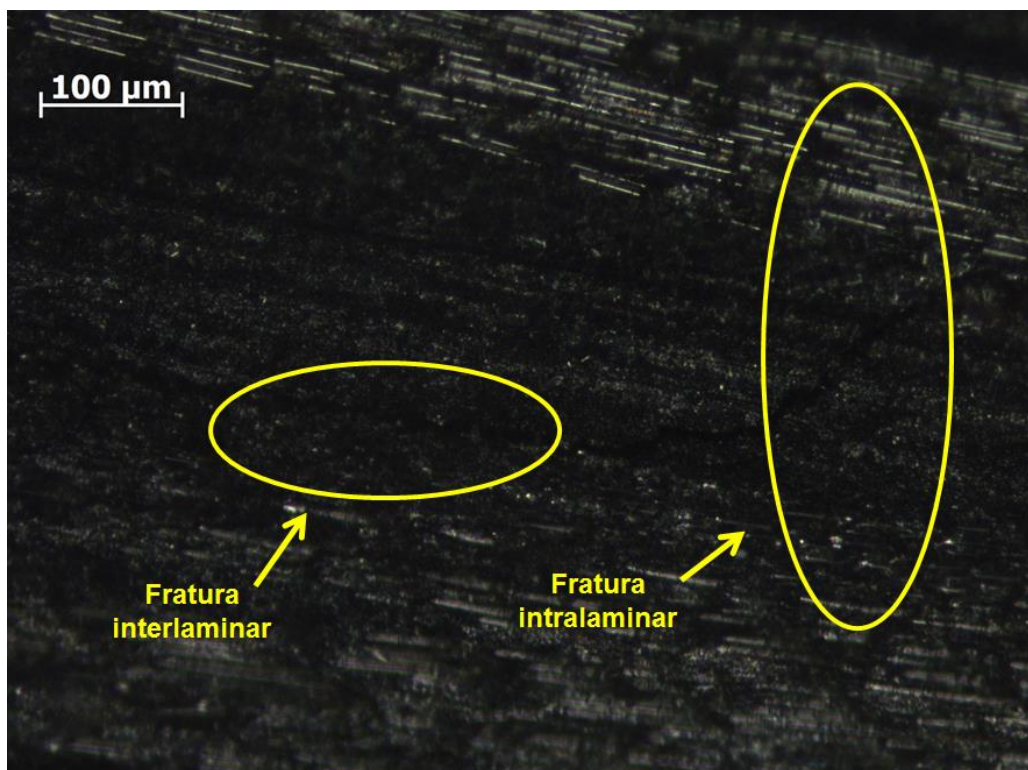


Fonte: (A AUTORA)

O compósito não condicionado de fibras de carbono/resina P-DDM, após ser submetido ao ensaio de ILSS, apresenta fraturas interlaminares e intralaminares (Figura 89). Esta complexidade do processo de fratura se deve à sua construção anisotrópica e é influenciada pelas fibras, pelo comportamento da matriz, pelo ângulo de laminação e pelas propriedades da interface fibra/matriz (COSTA, 2002; MAZUR, 2010). O processo de delaminação ocorreu na região central da seção transversal do corpo de prova, caracterizando este ensaio como válido (MAZUR, 2010).

Devido à baixa qualidade do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM, e ao tempo necessário para realização dos condicionamentos e caracterização posterior, optou-se por não condicionar este compósito. Sendo, assim, apenas o estudo comparativo dos compósitos de benzoxazina Epsilon 99100 RTM e P-DDM sem condicionamento foi realizado no presente trabalho.

Figura 89 ó Microscopia óptica do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina P-DDM, não condicionada, após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e intralaminar (técnica de campo escuro).



Fonte: (A AUTORA)

4.3.3 Compósito de fibra de carbono/ resina benzoxazina oAI-a

4.3.3.1 Inspeção visual dos compósitos processados

Enquanto que, os compósitos processados com as resinas benzoxazina Epsilon 99100 RTM e P-DDM não apresentaram, visualmente, diferenças significativas quanto à compactação, delaminação, empenamento e porosidade superficial estando aptos para uso neste trabalho, o compósito processado com a resina benzoxazina oAI-a apresentou forte delaminação, provavelmente devido ao processo de cura inadequado, uma vez que ao aplicar a pressão durante o processo, boa parte da resina escoou fora do molde, fazendo com que a quantidade de resina não fosse suficiente para a formação do

laminado. Isto mostra que o tempo ou a temperatura aplicada nesta primeira fase da cura não foram suficientes para a formação dos oligômeros e, conseqüentemente, o compósito obtido não apresentou condições mínimas para utilização nessa tese. Desta forma, recomenda-se a realização de um estudo reológico mais aprofundado de forma a viabilizar a utilização desta resina para a produção de laminados poliméricos com aplicações aeroespaciais.

CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos a partir do desenvolvimento deste trabalho podem-se destacar as seguintes conclusões:

- A síntese da resina benzoxazina *o*AI-a foi realizada com sucesso como foi comprovado a partir dos resultados obtidos por FT-IR e RMN ¹H;
- Os resultados provenientes das análises de C-Scan e posteriormente confirmadas pelas análises microscópicas evidenciam uma melhora substancial com menor quantidade de vazios do primeiro compósito processado (1,5 mm de espessura), em comparação ao segundo compósito (3,0 mm de espessura), quando a resina Epsilon 99100 RTM é utilizada como matriz. No entanto, os compósitos produzidos com resina benzoxazina P-DDM apresentaram uma piora em sua estrutura e o compósito produzido com a resina benzoxazina *o*AI-a se mostrou inadequado ao estudo com substancial piora de qualidade;
- O ciclo de cura, proposto neste trabalho a partir dos resultados obtidos das análises de DSC, apresentou-se adequado para os compósitos produzidos com as resinas benzoxazinas Epsilon 99100 RTM e P-DDM, mostrando-se adequado para o desenvolvimento desta tese de doutorado;
- A resina *o*AI-a apresenta maior dificuldade de processamento que as resinas epóxis. Sendo este fato agravado pela falta de bolsa de vácuo para retirada do excesso de solvente e problemas com a prensa, fazendo com que o laminado obtido fosse de má qualidade e, portanto, inadequado para uso nesta tese de doutorado;
- Os resultados provenientes das amostras condicionadas em imersão em água mostram que a exposição a níveis elevados de umidade e temperatura, mesmo quando expostas em curtos períodos de tempo, promove a degradação da interface fibra/matriz, com a redução da temperatura de transição vítrea e a plasticização da matriz, promovida pela migração de água para o interior dos compósitos poliméricos de fibras de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM estudados neste trabalho;
- Os resultados do condicionamento por imersão em querosene de aviação mostram que, em curto prazo e a temperatura ambiente, o compósito polimérico de fibra de

carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM estudado não apresenta degradação significativa. Consequentemente, em curto prazo, o uso deste compósito não tem restrições neste tipo de ambiente;

- A exposição à radiação UV resultou em uma variação dos valores de Tg de até 4,5% para os compósitos processados com a resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM. Este comportamento indica uma degradação parcial do compósito estudado. Desta forma, a exposição prolongada do compósito de fibras de carbono/resina benzoxazina a condições ambientais com elevada incidência de radiação UV-A não é recomendada;
- A resistência ao cisalhamento interlaminar é maior nos compósitos processados com a resina P-DDM que nos obtidos com a resina Epsilon 99100 RTM.
- Em termos gerais, pode-se afirmar que as resinas benzoxazinas estudadas, Epsilon 99100 RTM e P-DDM, possuem performance (cura, Tg, temperatura de degradação térmica, e ILSS) semelhantes às epóxis de cura 180°C, podendo estas serem consideradas para substituição das resinas epóxis em aplicações aeronáuticas.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros tem-se:

- Realizar a síntese das resinas estudadas (Epsilon 99100 RTM, oAI-a e P-DDM) para caracterização e fabricação de novos compósitos;
- Realizar um estudo da exposição a agentes ambientais diversos em compósitos produzidos com as resinas benzoxazinas para comparação com sistemas à base de resina epóxi e resina fenólica;
- Realizar um estudo da variável tempo para a exposição a agentes ambientais diversos;
- Realizar um estudo reológico das resinas benzoxazinas estudadas no presente trabalho;
- Realizar um estudo de otimização da produção de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina utilizando-se o método de moldagem por compressão a quente ou autoclave para fabricação de compósitos com baixos teores de vazios;
- Realizar estudos de síntese das resinas benzoxazinas utilizando organometálicos como catalisadores;
- Realizar estudo para a determinar a cinético de degradação das resinas benzoxazina P-DDM e oAI-a;

5.3 PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA

BANDEIRA, C. F.; PEREIRA, A. C.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L. BENZOXAZINE RESIN AND THEIR NANOSTRUCTURED COMPOSITES CURE KINETIC BY DSC. JOURNAL OF MATERIAL RESEARCH, V.28, P.3094-3099, 2013.

MONTORO, S. R., PAULA, I. C.; BROCKS, T.; BANDEIRA, C. F.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H. INFLUENCE OF CARBON FIBER ADDITION IN PHYSICAL THERMAL PROPERTIES OF COMPOSITES OBTAINED BY RTM. JOURNAL OF RESEARCH UPDATES IN POLYMER SCIENCE, V.2, P.24-29, 2013.

BANDEIRA, C. F. ; MONTORO, S. R. ; ESPINDOLA, E. L. ; BOTELHO, E. C. ; COSTA, M. L.; CIOFFI, M. O. H. . COMPARISON OF GLASS TRANSITION TEMPERATURE VALUES OF COMPOSITE POLYMER OBTAINED BY TMA and DSC. APPLIED MECHANICS AND MATERIALS, v. 719-720, p. 91-95, 2015.

REFERÊNCIAS

ABRAMS, C. B. **SW. IR TUTOR**. Columbia: Columbia University and PerkinElmer, 1998. 1 CD-ROM.

AGAG, T.; TAKEICHI, T. High-molecular-weight AB-Type benzoxazine as new precursor for high-performance thermosets. **Journal of Polymer Science**, New York, v.45, p. 1878-1888, 2006.

ALLEN, D. J.; ISHIDA, H. Effect of phenol substitution on the network structure and properties of linear aliphatic diamine-based benzoxazines. **Polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.50, p. 613-626, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL COMITEE. **Engineered materials handbook: composites**. USA: ASM International, 1987. v.1

AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL COMITEE. **Engineered materials handbook: engineering plastics**. USA: ASM International, 1987. v.2

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 2344**: standard test methods for Short-Beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates. U.S., 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 3171**: standard test methods for tensile properties of polymer matrix composite materials. U.S., 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 3418**: standard test method for transition and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. U.S., 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 3776/D 3776M**: standard test method methods for mass per unit area (weight) of fabric. U.S., 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 4065**: standard practice for plastics: dynamic mechanical properties, determination and report of procedure. U.S., 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 5229/D 5229M**: standard test method for moisture absorption properties and equilibrium conditioning of polymer matrix composite materials. U.S., 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 5418**: standard test method for plastics: dynamic mechanical properties: in flexure (Dual-Cantilever Beam). U.S., 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 7028**: standard test method for glass transition temperature (DMA Tg) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA). U.S., 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM E 2550**: standard test method for thermal stability by thermogravimetry. U.S., 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM E 472**: practice for reporting thermoanalytical data. U.S., 1986.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM G 155**: standard practice for operating xenon arc light apparatus for exposure of non-metallic materials. U.S., 2005.

ANCELOTTI JR, A. C., **Influência da porosidade na resistência à fadiga de compósitos de fibra de carbono/epóxi**. Tese (Doutorado em Ciência - Física e Química de Materiais Aeroespaciais), Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 203 f., 2011.

ARAI, A.; SATTERWHITE, J. A.; HUGHES, J. C.; SAKATA, H.; YOSHIOKA, K. **Benzoxazine resin composition, prepreg and composite material reinforced with fibers**. WO 2014004900 A2, Jan. 03, 2014.

ARICI, A. A.; Effect of hygrothermal aging on polyetherimide composites. **Journal of Reinforced Plastic and Composites**, Berlin, v.26, n.18, 2007.

ARTMANN, A. **Estudo para a otimização do processamento de formulações de resina fenólica aplicada a material de fricção**. 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) ó Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2008.

ASHBEE, K. H. G. **Fundamental principles of fiber reinforced composites**. 2nd ed., Lancaster, PA: Technomic, 1993. 372p.

BANDEIRA, C. F. **Aplicação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos.** 2011. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BANDEIRA, C. F.; BOTELHO, E.C.; COSTA, M.L. Aplicação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., Campos do Jordão, **Anais** Campos do Jordão-SP: CBCiMat, 2010. Nov.2010.

BARBOSA, C. A. L. **Obtenção e caracterização de materiais ablativos a base de compósitos de fibra de carbono/resina fenólica.** 2004. 142 f. Dissertação (Mestrado em Ciência ó Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.

BARNEY, R. H. et al. Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**, Washington, v.95, n. 5, p.1409-1995, July 1995.

BOEING COMPANY. **Commercial Data Bulletin.** Apr.2015. Disponível em: <<http://www.boeing.com/boeing/commercial/777X/index.page>>. Acesso em: 18 abr. 2014.

BOTELHO, E. C. **Compósitos aeronáuticos processados a partir de fibras de carbono impregnadas com poliamida 6/6 via processo de polimerização interfacial.** 2002. 186 f. Tese (Doutorado em Ciência ó Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

BOTELHO, E. C. **Estudo reológico de resinas fenólicas e furfurílica na obtenção de materiais carbonosos.** 1998. 160 f. Dissertação (Mestrado em Ciência ó Física de Plasma) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.

BOTELHO, E. C. et al. Processing and hygrothermal effects on viscoelastic behavior of glass fiber/epoxy composites. **Journal of Materials Science**, Shenyang, v.40, n.14, p. 3615-3620, 2005.

BOTELHO, E. C.; SCHERBAKOFF, N.; REZENDE, M.C. **Journal of Advanced Materials**, Hoboken ó USA, v.33, n.4, p. 44-51, 2001.

BOTELHO, E. C.; PARDINI, L. C.; REZENDE, M. C. Hygrothermal effects evaluation using the Iosipescu shear test for glare laminates. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, Rio de Janeiro, v.30, n.3, p.213-220, 2008.

BOTELHO, E. C.; PARDINI, L. C.; REZENDE, M. C. Hygrothermal effects on the shear properties of carbon fiber/epoxy composites. **Journal Materials Science**, Shenyang, v.41, n.21, p.7111-7118, 2006.

BRITO JUNIOR, C. A. R. **Caracterização dinâmico-mecânica de compósitos metal-fibra e compósitos de fibras de carbono/resina epóxi para uso aeronáutico**. 2007. 151 f. Dissertação (Mestrado em Ciência - Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2007.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 724p.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Materials science and engineering**. New York: John Wiley, 1997. 828p.

CÂNDIDO, G. M. **Influência do condicionamento ambiental na resistência à delaminação de borda livre em compósitos avançados**. 2001. 202 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Fabricação) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2001.

CÂNDIDO, G. M.; REZENDE, M. C.; ALMEIDA, S. F. M. Hygrothermal effects on the tensile strength of carbon/epoxy laminates with molded edges. **Materials Research**, São Carlos, v.3, n.2, p.11-17, 2000.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: ArtLiber, 2007. 448p.

CARLSSON, L. A.; PIPES, R. B. **Experimental characterization of advanced composites materials**. 2nd ed. Lançaste: Tecnominc, 1997.

CARVALHO, A. **Como medir a cura: cura e pós cura de resinas poliéster e viniléster**. São Paulo: ArtLiber, 2002.

CASPER, S. et al. **Chevron Corporation: aviation fuels technical review**. Disponível em: <https://www.cgabusinessdesk.com/document/aviation_tech_review.pdf>. Acesso em: 29 mar. 2015.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.28, n.2, p.225-263, 2005.

CHERNYKH, A.; AGAG, T.; ISHIDA, H. Synthesis of linear polymer containing benzoxazine moieties in the chain with high molecular design versatility via click reaction. **Polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.50, p. 382-390, 2009.

CHERNYKH, A.; LIU, J.; ISHIDA, H. Synthesis and properties of a new crosslinkage polymer containing benzoxazine moiety in the main chain. **Polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.47, p.7664-7669, 2006.

CHOI, H. S. et al. Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments. **Composites: applied science and manufacturing**, Amsterdam, Elsevier, v.32, n.5, p.709-720, may 2001.

CLEMENTE, I. **InfoEscola**: momento magnético.

Disponível em: <<http://www.infoescola.com/fisica/momento-magnetico/>>. Acesso em: 29 mar. 2015.

CLINT, J. H. Adhesion and components of solid surface energies. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v.6, n.1, p.28-33, 2001.

COMPOSITE materials handbook: polymer matrix composite materials usage, design and analysis guidelines. US: Department of Defense, 2002. v.2. 693p

COMPOSITE materials handbook: polymer matrix composite materials usage, design and analysis guidelines. US: Department of Defense, 2002. v.3. 693p.

COMBUSTÍVEL DE JATO. 2014. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Combust%C3%ADvel_de_jato>. Acesso em: 29 mar. 2015.

COMPOSITES INDUSTRY INVESTMENT FORUM. Disponível em: <<http://www.gspolymers.com/MSDS%20PAGES%20/GSP%20EP200.pdf>>, 2008. Acesso em: 21 abr. 2014.

COSTA, M. L. **Efeitos do conteúdo de vazios no comportamento mecânico de compósitos avançados carbono/epóxi e carbomo/bismaleimida**. 2002. 201 f. Tese (Doutorado em Ciência - Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

COSTA, M. L. **Estabelecimento da parâmetros de processamento de compósitos estruturais via análises térmicas e viscosimétricas**. 1998. 162 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.

COSTA, M. L. et al. Structural carbon/epoxy prepregs properties comparison by thermal and rheological analysis. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, Philadelphia, v.45, n.10, p.1143-1153, 2006.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; ALMEIDA, S. F. M. Influência da porosidade na resistência à compressão de compósitos de fibra unidirecional de carbono/epóxi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 7., 2001, Gramado, **Anais** Gramado: CBPol, 2001. 1 CD-ROM.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Estabelecimento de ciclo de cura de pré-impregnados aeronáuticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.15, nº 3, p. 224-231, 2005.

CUNHA, J. A. P. **Estudo do comportamento mecânico de compósitos poliméricos termorrígidos em atmosfera salina e condicionamento higrotérmico**. 2004. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência - Física e Química de Materiais Aeroespaciais) ó Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.

CUNHA, J. A. P.; COSTA, L. M.; REZENDE, C. M.; Influência de diferentes condições higrotérmicas na resistência à tração de compósitos de fibra de carbono/epóxi modificada. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v.16, n.3, p.193-201, 2006.

DAMATO, C. A. **Efeito do condicionamento ambiental nas propriedades de cisalhamento e viscoelásticas de compósitos híbridos metalfibra**. 2010. 143 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) ó Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

DELMONTE, J. D. **Technology of carbon and graphite fiber composites**. Malabar: Robert E. Krieger, 1987. 452p.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 51007**: general principles of differential thermal analysis, Germany, 1994.

DIACENCO, A. A . **Modelagem por elementos finitos de materiais compósitos estruturais incorporando material viscoelástico para o controle passivo de vibração e ruído**. 2010. 81 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para engenharia - Polímeros e Semicondutores) ó Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.

DILSIZ, N.; WIGHTMAN, J. P. Effect of acid-base properties of unsized and sized carbon fibers on fibers/epoxy matrix adhesion. **Colloids & Surfaces A**, Amsterdam, v.164, n.2-3, p.325-336, 2000.

DUNKERS, J.; ISHIDA, H. Vibrational assignments of 3-alkyl-3,4-dihydro-6-methyl-2H-1,3-benzoxazines in the fingerprint region. **Thermochemica Acta**, Amsterdam: D Science Ltd, v.51, p.1061-1074, n.6, jun.1995.

ENNS, J. B.; GILLHAM, J. K. Time-temperature transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.28, p.2567-2592, 1983.

ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S.; Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. **Composites: Part A**, Melbourne: Elsevier Science Ltd., v.35, n.11, p.1267-1276, 2004.

FANG, Z., WANG, J., GU, A., TONG, L. Curing behavior and kinetic analysis of epoxy resin multi-walled carbon nanotubes composites. **Frontiers of Materols Sci.**, China, v.1, n.4, p.415-422, Oct. 2007.

FARIA, M. C. M. **Avaliação do efeito higrotérmico nas propriedades mecânicas de compósitos de PPS/fibras contínuas**. 2008. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) ó Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

FARIA, M. C. M. **Estudos das intempéries nas propriedades mecânicas e viscoelásticas de compósitos PPS/fibra de carbono e epóxi/fibra de carbono de uso aeronáutico**. 2012. 166 f. Tese (Doutorado Engenharia Mecânica) ó Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

FERRARI, V. M. **Estudo da pré-impregnado de resina epoxídica/fibra de carbono por meio das técnicas de DSC e DMTA**. 2005. 189 f. Tese (Doutorado em Ciência ó Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3rd ed. New York: John Wiley, 1980. 672p.

FRANCO, L. A. L., **Análise Fractográfica de Compósitos Poliméricos Estruturais**. 2003. 169 f. (Mestrado em Ciências) ó Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2003.

GARDINER, G. BMI and benzoxazine battle for future OOA aerocomposites. **High-Performance Composites**, Cincinnati ó USA, v.22, n. 1, p.34, Jan. 2014. Disponível em: <<http://www.compositesworld.com/articles/bmi-and-benzoxazine-battle-for-future-ooaaerocomposites>>. Acesso em: 17 abr. 2015.

GHOSH, N.N; KISKAN, B; YAGCI.Y. Polybenzoxazines: new high performance thermosetting resins: synthesis and properties. **Progress in Polymer Science**, Amsterdam: Elsevier Science Ltd, v.32. p.1344-1391, 2007.

GILLHAM, J. K. **Developments in Polymer Characterization**, DAWKINS, J.V. ed., Applied Science Publishers Ltd. New Jersey, v.3, cap.5, p.159-227, 1982.

GOOGLE SCHOLAR CRWU Disponível em: < http://scholar.google.com/scholar?q=benzoxazine&btnG=&hl=en&as_sdt=1%2C36&as_ylo=2014>. Acesso em: 17 abr. 2015

GOOGLE SCHOLAR CRWU Disponível em: <http://scholar.google.com/scholar?q=benzoxazine+ishida&btnG=&hl=en&as_sdt=1%2C36&as_ylo=2014>. Acesso em: 17 abr. 2015

HAHN, H. T.; PAGANO, N. J. Curing stresses in composites laminates. *Journal of Composite Material*, UCLA ó USA, v.9, p.91-95, jan. 1975.

HALLEY, P. J.; MACKAY, M. E. Chemorheology of thermosets: an overview. **Polymer Engineering and Science**, Chichester, v.36, n.5, p.593-609, 1996.

HARPER, B. D.; STAAB, G. H.; CHEN; R. S. A note on the effects of voids upon the hygral and mechanical properties of AS4/3502 graphit/epoxy. **Journal of Composite Materials**, Thousand Oaks , v.21, n. 3, p.280-289, 1987.

HENKEL CORPORATION ó Boletim técnico. Disponível em: < <http://www.henkelepsilonresin.com/assets/downloads/Epsilon%2099100%20DS.pdf>>, Acessado em 19 mar. 2010.

HENKEL CORPORATION. **Technical Data Bulletin**. Disponível em: <<http://www.henkelepsilonresin.com/assets/downloads/Epsilon%2099100%20DS.pdf>>. Acesso em: 04 jul. 2014.

HERGENROTHER, P. M. Development of composites, adhesives and sealants for high-speed commercial airplane. **Sample Journal**, Thousand Oaks, v.36, n.1, p.30-41, jan.- feb. 2000.

HEXCEL CORPORATION. **HexPly® Prepeg Thechnology FGU 017c**. Jan.2013. Disponível em: <http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Brochure-DataSheets/Prepeg_Technology.pdf>. Acesso em: 12 maio 2014.

HULL, D. **An introduction to composite materials**. 2nd.ed. Cambridge University Press, 1996. 344p.

HUMMEL, D. O. **Atlas of polymer and plastics analysis**. Munich: Verlag Chemie, 1984. 671p.

ICHIMURA, Y. **The anisotropy of thermal expansion and shrinkage**. Tóquio: SII NanoTechnology Inc.,TA n.21, Jun 1985. Disponível em: <http://www.siint.com/en/documents/technology/thermal_analysis/application_TA_021e.pdf>. Acesso em: 27 jun. 2009.

IMAI, Y. **Synthesis of polyamideimides in polyimide: fundamentals and applications**. M. K. Ghosh and K. L. Mittal (ed.), Marcel Dekker Press, New York, p.49-70. 1996.

INTERNATIONAL CONFEDERATION OF THERMAL ANALYSIS. In: ICTAC Nomenclature Committee. **2006 ICTAC Nomenclature of thermal analysis**. Brasil, Aug. 2006.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION. **ISO 6721-1**: plastics determination of dynamic mechanical properties ó Part 1: general principles. Suíça, 2001.

ISHAI, O. Environmental effects on deformation, strength, and degradation of unidirectional glass-fiber reinforced plastics: II experimental study. **Polymer Engineering and Science**, Chichester, v.15, n.7, p.491-499, 1975.

ISHIDA, H.; AGAG, T. **Handbook of benzoxazine resins**. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 2011.

ISHIDA, H.; ALLEN, D.J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines. **Journal of Polymer Science**, New York, v.34, p. 1019-1030, 1996.

ISHIDA, H.; ALLEN, D.J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy. **Polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.37, p. 4487-4495, 1996.

ISHIDA, H. **Development and fundamental understanding of polybenzoxazine resins: a class of ring-opening phenolic resins that expand upon polymerization.** Disponível em: <<http://www.fire.tc.faa.gov/pdf/chemlab/FAA14.PDF>>. Acesso em: 09 abr. 2014.

ISHIDA, H.; RIMDUSIT, S. Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine. **Thermochimica Acta**, Amsterdam: Elsevier Science Ltd, v.320, p.177-186, n.1-2, nov.1998.

JAFFE, M.; HAIDER, M.I.; MENCZEL, J.; RAFALKO, J. Thermal characterization of high 357 performance PBI and 6F polymers and their alloys. **Journal of Polym. Eng. Sci.**, v.32, p. 1236-1241, 1992.

KAW, A. K.; **Mechanics of Composite Materials.** CRC Press LLC, Boca Raton, Florida. 1997. 457p.

KEUSCH, S.; HAESSLER, R. Influence of surface treatment of glass fibers on the dynamic mechanical properties of epoxy resin composites. **Composites: part A**, Amsterdam: Elsevier Science Ltd, v.30, n.8, p.997-1002, aug.1999.

KIMURA, H.; MATSUMOTO, A.; OHTSUKA, K. Glass fiber-reinforced composite based on benzoxazine resin. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.114, n.2, p.1256-1263, oct. 2009. Disponível em: < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.30427/abstract> >. Acesso em: 17/04/2015.

KISKAN, B.; AYDOGAN, B.; YAGCI, Y. Synthesis, characterization, and thermally activated curing of oligosiloxanes containing benzoxazine moieties in the main chain. **Journal of Polymer Science**, New York, v.47, p. 804-811, 2009.

KISKAN, B.; GHOSH, N. G.; YAGCI, Y. Polybenzoxazine-based composite as high-performance materials. **Polym Int.** Society of Chemical Industry, v.60, p 167-177, 2010.

KUMAR, B. G.; SINGH R.P.; NAKAMURA, T. Degradation of carbon fiber-reinforced epoxy composites by ultraviolet radiation and condensation. **Journal of Composite Materials**, Thousand Oaks ó USA, v.36, n.24, p. 2713-2733, 2002.

LEBRÃO, G. W. Fibra de carbono. **Revista Plástico Sul**, Porto Alegre, n.91, dez., 2008. Disponível em: <http://www.issuu.com/plasticosul/docs/plasticosul_91>. Acesso em: 05 jun 2010.

LEE, C. M.; PEPPAS, N. A. Water transport in graphite/epoxy composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.47, n.8, p.1349-1350, 1993.

LEE, J. K.; GILLHAM, J. K. Evolution of properties with increasing cure of a thermosetting Epoxy/Aromatic amine system: Physical ageing. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.90, p.2665-2675, 2003.

LEE, H.; NEVILLE, K. **Handbook of epoxy resin**. New York: McGraw-Hill, 1967.

LEE, S. M. **Encyclopedia of Composites**. Stuart M. Lee, VCH, New York, v.6, 1989.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006. 313p.

LI, H.; Jia, Y.; Mamtimin, G.; Jiang, W.; An, L. Stress transfer and damage evolution of fiber-reinforced polymer-matrix composites. **Material Science and Engineering A Journal**, Amsterdam: Elsevier Science Ltd, v.425, p.178-184, 2006. Disponível em: <<http://pts.ciac.jl.cn/download/ljan/publication/39Stress%20transfer%20and%20damage%20evolution%20simulations%20of%20fiber-reinforced%20polymer-matrix%20composites.pdf>>. Acesso em: 23 maio 2015.

LIU, J.; ISHIDA, H. Anomalous isomeric effect on the properties of bisphenol F-based benzoxazines: Toward the molecular design for higher performance. **Macromolecules**, Cleveland: ACS Publications, v.47, p.5682-5690, aug. 2014.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001. 366p.

MARSHALL, A. C. Composite structures in homebuilt sport aircraft. In :INTERNATIONAL SAMPLE SYMPOSIUM AND EXHIBITION, 32., 1987. Tokyo. **Proceedings** Covina: SAMPE, 1987. p.1510-1518 .

MATTIUZ, B. H.; BISCEGLI, C. I.; DURIGAN, J. F. Plicações da tomografia de ressonância magnética nuclear como método não-destrutivo para avaliar os efeitos de injúrias mecânicas em goiabas `Paluma` e `Pedro Sato`. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.24, n.3, Dec. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010029452002000300016&script=sci_arttext>. Acesso em: 29 mar. 2015.

MAYER, S., **Influência do condicionamento ambiental na resistência à tração de laminados de compósitos poliméricos reparados**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 218 f., 2003.

MAZUMDAR, S. **Materials, Product, And Process Engineering**. Boca Raton: CRC Press, 2001. 416p.

MAZUR, R. L. **Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/PEKK com aplicações aeronáuticas**. 2010. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) ó Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá; Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

MEADOR, M. A. Recent advances in the development of processable high-temperature polymers. **Annual Review of Material Sci. Journal**, Palo Alto, v.28, p. 599-630, 1998.

MELO, J. D. D.; RADFORD, D. W. Time and temperature dependence of the viscoelastic properties of CFRP by dynamic mechanical analysis. **Composite Structures**, Amsterdam, v.70, n. 2, p.240-253, sep. 2005.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**. Boca Raton: CRC Press, 2004. 205p.

MENDONÇA, P. T. R. **Materiais compostos e estruturas- sanduíche: projeto e análise**. Barueri: Manole, 2005. 656p.

MEN, W.; LU, Z. Synthesis and characterization of 4,4-diaminodiphenyl methane-Based benzoxazines and Their polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.106, p.2769-2774, aug. 2007.

MILANESSE, A. C. **Processamento e caracterização de compósito fibra de sisal/resina epóxi via RTM**. 2012. 123 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

MONTORO, S. R. **Influência dos parâmetros de processamento por RTM no volume de vazios em compósitos carbono/epóxi**. 2014. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

MORGAN, R. J. Overview of polymer matrix composites performance and materials development for aerospace application. **Sample Journal**, Thousand Oaks ó USA, v.37, n.2, p. 102-107, mar/apr. 2001.

MURAYAMA, T. **Dynamic mechanical analysis of polymeric material**. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 1978. 231p.

NAKAMURA, M.; ISHIDA, H. Synthesis and properties of a new crosslinkage telechelics with benzoxazine moiety at the chain end. **Polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.50, p. 2688-2695, 2009.

NETZSCH. **Manual do usuário, SW PROTEUS V1.2**. Selb: Alemanha, 2007. 1 CD-ROM.

NOGUEIRA, C. L., **Obtenção e caracterização de compósitos termoplásticos avançados à base de matrizes de polipropileno reforçados com fibra de carbono**. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 256 f., 2004.

ORTIZ, E. C. **Avaliação do comportamento dinâmico-mecânico de compósito carbono/epóxi/termoplástico em espectro amplo de frequências**. 2008. 174 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) ó Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2008.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Matriz termofixa fenólica em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v.9, n.2, p.78-87, apr/jun. 1999.

PAPLHAM, W. P. et al. Absorption of water in polyimide resins and composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.57, n.2, p.133-137, 1995.

PARDINI, L. C.; PERES, R. J. C. Tecnologia de fabricação de pré-impregnados para compósitos estruturais utilizados na indústria aeronáutica. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v.6, n.2, p.32-42, apr/jun. 1996.

PEREIRA, A. C. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados**. 2011. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

PERKINELMER LTDA. **Catálogo de consumíveis 2012/13**. 2012. 1 CD-ROM

PIRES, G. et al. Caracterização físico-química e mecânica do sistema ester de esilsexquioxano/ resina epóxi Dgeba/Dietilenotriamina. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v.10, n.2, p.317-330, jun. 2005.

PIRES, G. **Materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/ dietilenotriamina modificado com um éster de silsesquioxano: propriedades mecânicas e térmicas**. 2006. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) ó Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

POLÍMEROS - Diferenças entre Polímeros termoplásticos e Polímeros termorrígido. Disponível em: < <http://polimerosterceiroi.blogspot.com.br/2007/10/diferenas-entrepolmeros-termoplsticos.html> >. Acesso em: 21 abr. 2014.

PRIME, R. B. **Thermosets in thermal characterization of polymeric materials**. London: Academic Press (Ed.), 1981. 972 p.

Q-Lab Corporation Brochure, **Ultravioleta**, Catalog of Q-Lab Corporation, p.1-3, 2006.

RAN, Q. C.; GU, Y. Concerted reactions of aldehyde groups during polymerization of an aldehyde-functional benzoxazine. **Journal of Polymer Science**, New York, v.49, p. 1671-1677, 2011.

RAZERA, I. A. T.; **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz Fenólica e Lignofenólica**. 2006. 167 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2006.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C.; O Uso de Compósitos estruturais na industria aeroespacial. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v.10, n.2, 2000.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais : tecnologia e prática**. São Paulo: Artlibre Editora, 2011. 396 p.

REZENDE, M. C. **Produção de carbono vítreo em escala de laboratório a partir de resinas furfurílicas e fenólica**. 1991. 200 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

RIESS, G; SCHWOB, J. M.; GUTH, G.; ROCHE, M.; LAUDE, B. Ring opening polymerization of benzoxazines - a new route to phenolic resins. In: CULBERTSON, B. M.; McGrath, J.E. **Advances in polymer synthesis**, New York: Plenum Press, 1985. v.31, cap.2, p. 27-49.

ROCHA, D. F. B. **Obtenção de curvas mestre de compósitos poliméricos estruturais utilizando ensaios dinâmico-mecânicos sob fluência**. 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) ó Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

RODRIGUES, L. P. S. **Efeito do envelhecimento ambiental acelerado em compósitos poliméricos**. 2007. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

ROSA, R. C. **Estudo do comportamento fotofísico de prepregs de fibra de vidro e resina fenólica**. 2006. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2006.

RUFFNER, D. R., The Boeing Company, **ASM Handbook** - Composites, Materials Park, Ohio, v.21, 2001.

RUFO, M.; MATTA, F. A evolução dos agentes de cura para resinas epóxi. **Revista Pisos Industriais**, São Paulo, v.1, n.2. 2010. Disponível em: <<http://www.pisosindustriais.com.br/materias/noticia.asp?ID=44>>. Acesso em: 5 jul. 2010.

SANTOS, A. M. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos a base de resina fenólica e fibra de vidro**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) ó Departamento de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2008.

SANTOS, J. A. ; GARCIA, R. B. Estudo da adesão interfacial resina epóxi/fibra de carbono por medida de ângulo de contato. **Revista Publica**, Natal, v.3, 2007. Disponível em: <<http://www.periodicos.ufrn.br/ojs/index.php/publica/article/viewFile /103/99>>. Acesso em: 05 jul. 2010.

SCHWARTZ, M. M. **Composite material handbook**. New York: McGraw Hill Higher Education, 1983. 672 p.

SHEN, S. B. **Development and characterization of high-performance polybenzoxazines and related composites**. 1995. 38p. Argument (PhD Thesis) - Case Western Reserve University, Ohio, 1995.

SHEN, S. B.; ISHIDA, H. Dynamic mechanical and thermal characterization of high-performance polybenzoxazines. **Journal of Polymer Science**, New York, v.37, p. 3257-3268, 1999.

SHIM, S. B. et al. Thermal characterization and comparison of structural prepregs with different cure temperatures. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v.291, n.1-2, p.73-79, 1997.

SICHINA, W. J. **Applications of the time-temperature superposition principle**. Glasgow: Catalog of Du Pont. Applications Brief 99, 1999. 4p.

SILVA, D. F. **Avaliação do efeito ambiental nas propriedades mecânicas e viscoelásticas de compósitos híbridos metal-fibra de titânio de carbono/ resina epóxi.** 2011, 107 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identification of organic compounds.** 7th ed. New York: John Wiley, 2005. 512p.

SMITH, A. L. **Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-Solving.** New York: John Wiley & Sons, 1979. 336p.

SOLAB ó PRENSAS. Disponível em: <<http://www.solabcientifica.com.br/siteantigo/prensa.html>> Acesso em: 4 jul. 2014.

TA INSTRUMENTS. **Thermal Analyses Brochure.** 2008, p.85-99.

TAKEICHI, T.; AGAG, T. High performance polybenzoxazines as novel thermosets. **High Performance Polymers**, v.18, p. 777-797, 2006.

TAKEICHI, T.; UCHIDA, S.; INOUE, Y.; KAWAUCHI, T.; FURUKAWA, N. Preparation and properties of polymer alloys consisting of high-molecular-weight benzoxazine and bismaleimide. **High-Performance Composites**, Cincinnati, v.26, n. 3, p.265-273, may 2014.

TANOGLU, M. et al. Effects of thermoplastic performing binder on the properties of S2-glass fabric reinforced epoxy composites. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, Amsterdam, v.21, n.3, p.187-195, 2001.

TARANTILI, P.A.; KIOSE V.; Effect of Accelerated Aging on the Structure and Properties of Monolayer and Multilayer Packaging Film. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.109, p.674-682, 2008.

TEXTILE SCHOOL. **Plain Weaves.** Disponível em: < <http://www.textileschool.com/articles/119/plain-weaves>>, Acessado em 20 jun. 2014.

THOMASON, J. L. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: I Sample preparation, void content and interfacial strength. **Composites**, Amsterdam, v.26, n.7, p.467-475, 1995a.

THOMASON, J. L. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: I Sample preparation, void content and interfacial strength. **Composites**, Amsterdam, v.26, n.7, p.467-475, 1995b.

TITA, V. **Análise dinâmica teórica e experimental de vigas fabricadas a partir de materiais compósitos poliméricos reforçados**. 1999. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) ó Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

UNTEM, F. O.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; COSTA, M. L. Benzoxazine resin/carbon nanotube nanostructured composites degradation kinetic. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia - California, v.14, n. 7, p. 5145-5150, july 2014.

VASCONCELOS, G. C. **Estudo da aplicabilidade do sistema pultrudado de fenólica/fibra de carbono em cabos condutores**. 2014. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) ó Departamento de Engenharia Mecânica, Guaratinguetá, 2014.

WANG, J. Y.; ISHIDA, H. Development of low-viscosity benzoxazine resins and their polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.86, p. 2953-2966, 2002.

WANG, J. Y.; PLOEHN, H. J. Dynamic mechanical analysis of the effect of water on glass bead-epoxy composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.59, n.2, p.345-357, jan. 1996.

WETTON, R. E.; MARSH, R. D. L.; VAN-DE-VELDE, J. G. Theory and application of dynamic mechanical thermal analysis. **Thermochnica Acta**, Amsterdam, v.175, n.1, p.1-11, feb.1991.

WINGARD, C. D. Characterization of prepreg and cured epoxy/fiberglass composite material for use in advance composite piping system. **Thermochnica Acta**, Amsterdam, v.357-358, p.293-301, 2000.

WOLFF, E. G. Moisture effects on polymer matrix composites. **Sample Journal**, Thousand Oaks , v.29, n.3, p.11-19, may-jun. 1993.

XIAO, L. Q.; YU, R. B.; ZHAO, W.; JIAO, Y. S. **Study on properties of benzoxazine resin-based PSA fiber and glass fiber composites**. Disponível em: <http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-BLGF201006007.htm>. Acesso em: 14 abr. 2015.

ZHANG, K.; ISHIDA, H. Smart synthesis of high-performance thermosets based on ortho-amideimide functional benzoxazines. **Frontiers in Material Journal**, Lausanne. Disponível

em: <<http://journal.frontiersin.org/Journal/10.3389/fmats.2015.00005/abstract>>. Acesso em:
13 fev. 2015.