

**LUIS FELIPE DE PAULA SANTOS**

**Processamento e caracterização de compósitos termoplásticos multifuncionais reforçados com fibras de carbono e *buckypapers* de nanotubos de carbono**

**Luis Felipe de Paula Santos**

**Processamento e caracterização de compósitos termoplásticos multifuncionais reforçados com fibras de carbono e *buckypapers* de nanotubos 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 Materiais.

Orientador (a): Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Coorientadores (a): Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Michelle Leali Costa e Prof. Dr. Bruno Ribeiro

Guaratinguetá - SP  
2021

S237p Santos, Luis Felipe de Paula  
Processamento e caracterização de compósitos termoplásticos multifuncionais reforçados com fibras de carbono e buckypapers de nanotubos de carbono / Luis Felipe de Paula Santos – Guaratinguetá, 2021  
155 f. : il.  
Bibliografia: f. 143-155

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021.  
Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho  
Coorientadores: Profª Drª Michelle Leali Costa  
Prof. Dr. Bruno Ribeiro

1. Termoplásticos. 2. Nanotubos. 3. Nanocompósitos (Materiais).  
4. Propriedades térmicas. I. Título.

CDU 678.073(043)


Luciana Máximo  
Bibliotecária-CRB-8/3595

**LUIS FELIPE DE PAULA SANTOS**

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

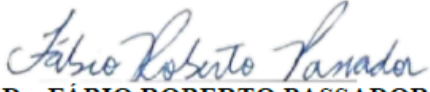
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
CURSO: DOUTORADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves  
Coordenador


**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO  
Orientador - UNESP  
participou por videoconferência

  
Prof. Dr. FÁBIO ROBERTO PASSADOR  
UNIFESP  
participou por videoconferência

ANTONIO CARLOS  
ANCELOTTI  
JUNIOR:25995462814  
Assinado de forma digital por  
ANTONIO CARLOS ANCELOTTI  
JUNIOR:25995462814  
Dados: 2021.12.02 14:22:15 -03'00'  
Prof. Dr. ANTONIO CARLOS ANCELOTTI JUNIOR  
UNIFEI  
participou por videoconferência

  
Prof. Dr. JEFFERSON PATRÍCIO NASCIMENTO  
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP  
participou por videoconferência

  
Prof. Dr. DANIEL DEALMEIDA PEREIRA  
IPT  
participou por videoconferência

*Dezembro de 2021*

## **DADOS CURRICULARES**

### **LUIS FELIPE DE PAULA SANTOS**

<b>NASCIMENTO</b>	26.09.1991 – Guaratinguetá/SP
<b>Filiação</b>	Luis Francisco Esteves de Paula Santos Rosângela Aparecida Moreira de Paula Santos
<b>2010/2014</b>	Curso de Graduação de Tecnologia em Manufatura de Aeronaves FATEC – São José dos Campos
<b>2016/2018</b>	Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica na área de Materiais Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – UNESP

dedico este trabalho  
de modo especial, à minha família

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pelo dom da vida e por ter me dado saúde, paz e disposição para realização deste trabalho.

Aos meus orientadores, *Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Michelle Leali Costa e Dr. Bruno Ribeiro* que desde o início me receberam muito bem e sempre me incentivaram durante a execução deste trabalho. A orientação, dedicação, disponibilidade e auxílio de vocês, foram de fundamental importância para a conclusão deste trabalho.

Aos meus pais *Luis Francisco e Rosângela*, por todo apoio, incentivo e paciência que tiveram durante a realização deste trabalho.

Ao *Prof. Dr. René Alderliesten* da *Technology University of Delft* por todo suporte e conhecimento compartilhado durante o estágio de pesquisa no exterior.

Ao *Winand Kok e Marlie Koekenberg* da empresa *Toray Advanced Composites* pelos materiais, pelo suporte e todo conhecimento compartilhado durante a realização deste trabalho.

A empresa Nanografi pela doação dos nanotubos de carbono utilizados nesta tese de doutorado.

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá pelo suporte técnico.

Aos colegas do grupo de compósitos por toda ajuda, , Luiza, Juliana, João e Estéfani.

À FAPESP, ao CPNq e à CAPES pelo suporte financeiro.

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

“A menos que modifiquemos à nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”

Albert Einstein



## **APOIO FINANCEIRO**

Este trabalho contou com o apoio das seguintes entidades

- CNPq – através do processo 140852/2018-2

- FAPESP – através dos processos 2017/16970-0, 2018/07867-3 e 2019/18691-6

## RESUMO

A área de compósitos multifuncionais encontra-se em constante expansão e sua utilização permite a concepção de materiais que não tenham somente a função de suporte mecânico, mas que também apresentem melhorias térmicas, elétricas, magnéticas, dentre outras. Além disso, é essencial que o compósito obtido promova uma redução da massa e de volume do sistema aumentando, assim, sua eficiência. O presente trabalho tem como objetivo processar e caracterizar *buckypapers* (BPs) de nanotubos de carbono carboxilados com e sem adição de mantas de poli (éter imida) (PEI), bem como avaliar sua influência nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos termoplásticos reforçados com fibras de carbono. Os resultados provenientes das análises de microscopia eletrônica de varredura, porosimetria, difratometria de Raios-X (DRX) e espectroscopia Raman evidenciaram uma estrutura altamente porosa para o BP e a potência utilizada na ponteira ultrassônica, não causaram danos significativos na estrutura cristalina dos nanotubos de carbono. A partir da avaliação da influência da incorporação de BP no comportamento térmico, foi constatado que houve um aumento na estabilidade térmica do compósito de PEI/Fibra de carbono (CF). Para o poli (aril éter cetona) (PAEK)/CF, a adição de BP com manta de PEI (BP-CM) não influenciou significativamente em sua estabilidade térmica. Porém, ao se adicionar BP sem manta (BP-SM), ambos os compósitos apresentaram uma redução em suas propriedades térmicas. Considerando os compósitos de PAEK, verificou-se que os BP-SM promoveram uma redução da temperatura de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) dos laminados, enquanto que para os laminados de BP-CM foi apenas observada a redução da  $T_c$ . A partir das análises dinâmico-mecânicas realizadas observou-se que a adição do BP-CM promoveu um aumento da flexibilidade em ambos os compósitos avaliados. Por fim, a adição de BP promoveu uma redução da resistência interlaminar em modo-I ( $G_{IC}$ ), logo uma menor dissipação de energia, menor rugosidade e uma menor quantidade de micro mecanismos da fratura foram observados. Por outro lado, em modo-II um aumento da resistência interlaminar ( $G_{IIC}$ ) foi observada, indicando que os nanotubos de carbono atuaram como “pontes”, gerando, assim, um aumento da energia dissipada, da formação de mecanismos de danos e da rugosidade. Este comportamento foi observado tanto em condições estáticas quanto dinâmicas.

**Palavras-chaves:** compósitos termoplásticos; nanotubos de carbono; propriedades térmicas; resistência á fratura interlaminar; mecanismos das fratura.

## ABSTRACT

Multifunctional composites have been expanding over the last decade, allowing the design of materials that not only have the function of mechanical support but also add thermal, electrical, and magnetic improvements to materials. In addition, it is crucial to obtain laminates that promote both a reduction in weight and volume, increasing its efficiency. This work aims to obtain and to characterize carbon nanotube buckypapers with and without poly (ether imide) (PEI) mats, as well as evaluate their influence on the thermal and mechanical properties of carbon fiber reinforced thermoplastic composites. Scanning electron microscopy, porosimetry, X-ray diffraction (XRD), and Raman spectroscopy results showed a highly porous structure for BP and the power applied to the ultrasonic tip did not cause significant damage to the crystal structure of carbon nanotubes. The thermal stability of the PEI/CF laminates showed an increase by the incorporation of the BP whereas, the addition of BP with PEI mats (BP-CM) in PAEK/CF laminate did not influence significantly its thermal stability. Although, adding only BP (BP-SM) in both laminates showed a reduction in their thermal stability. Considering the PAEK laminate, the BP-SM promoted a reduction of both melting ( $T_m$ ) and crystallization ( $T_c$ ) temperatures. However, for both laminates with BP-CM, only a reduction of the crystallization temperature was noted. Dynamic mechanical analysis (DMA) results revealed that the addition of BP-CM promoted an increase of the flexibility for both composites. Finally, the addition of buckypapers led to a reduction in the interlaminar strength in mode-I ( $G_{IC}$ ), which means less energy dissipation, limited roughness, and a smaller amount of micro-fracture mechanisms were observed. On the other hand, an increase of the interlaminar resistance ( $G_{IIC}$ ) was observed in mode-II, indicating the carbon nanotubes acted as “bridges” between matrix and fibers, increasing the dissipated energy, the formation of damage mechanisms, and roughness of the composites. It is crucial to mention that both modes were conducted under static and dynamic conditions.

**Keywords:** Thermoplastic composites; carbon nanotubes; thermal properties; interlaminar fracture strength; failure mechanisms.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma com as principais atividades desenvolvidas na tese de doutorado. .....	30
Figura 2 – Porcentagens de compósitos que constituem as aeronaves (a) Boeing 787 e (b) Airbus A350.....	32
Figura 3 – Representação de um <i>buckypaper</i> de nanotubos de carbono e sua morfologia. .....	36
Figura 4 – Estrutura representativa dos dois tipos básicos de nanotubos de carbono. ...	37
Figura 5 – Esquema representativo das funcionalizações covalentes e não covalentes.	38
Figura 6 – Estrutura química do PEI. ....	40
Figura 7 - Estrutura química do PAEK.....	41
Figura 8 – Etapas que caracterizam a moldagem por compressão a quente.....	43
Figura 9 – Tipos de carregamentos para a indução da trinca.....	48
Figura 10 – Tipos de falhas geralmente apresentadas por compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas. ....	52
Figura 11 – Micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de transmissão do nanotubos de carbono. ....	54
Figura 12 – Sistema de eletrofiação utilizado para a produção de mantas de PEI.....	57
Figura 13 – Esquema representativo do processamento dos <i>buckypapers</i> . ....	58
Figura 14 – Esquema do processamento dos laminados na prensa. ....	61
Figura 15 – Esquema dos laminados processados na segunda etapa do trabalho. ....	62
Figura 16 – Ciclo de processamento para os compósitos (a) PAEK/FC e (b) PEI/FC, ambos com e sem adição de <i>buckypapers</i> . ....	62
Figura 17 – Ciclo de processamento para os compósitos (a) PAEK/FC e (b) PEI/FC, ambos com e sem adição de <i>buckypapers</i> . ....	67
Figura 18 – Configuração utilizada para realização dos ensaios de DCB e ENF sob condições estáticas e dinâmicas.....	68
Figura 19 – Esquema de como os dados estáticos foram utilizados para obtenção do $dU/dN$ e $da/dN$ para os ensaios de modo-I e modo-II. (a) propagação da trinca observada, (b) metade, (c) uma vez e meia e (d) duas vezes o valor da trinca observada.....	70
Figura 20 – Esquema representativo de força <i>versus</i> deslocamento para um ensaio de fadiga em um material linear elástico sob controle de deslocamento. ....	51

Figura 21 – Dispositivo para o processamento de BP de (a) (100x100) mm e (b) (300x100) mm.....	74
Figura 22 – Dispositivo utilizados para produção de BP de (100x100) mm e (c) e (d) para BP de (300x100) mm.....	74
Figura 23 – Espectro de FTIR obtido para os nanotubos de carbono e os BP's.....	75
Figura 24 – Espectro do Triton X-100 obtido via FTIR.....	76
Figura 25 – Morfologia das microfibras de PEI eletrofiadas.....	78
Figura 26 – Representação do esquema utilizado durante o processamento dos BPs com mantas eletrofiadas de PEI.....	79
Figura 27 – Secção transversal do BP com manta eletrofiada de PEI.....	80
Figura 28 – Morfologia dos BPs com potência de (a) 50W, (b) 75W e (c) 100W obtidas via MEV com aumento de 50000x.....	81
Figura 29 – Diâmetro médio dos poros obtidos para cada amostra.....	82
Figura 30 – Espectro Raman obtido para as amostras de BP.....	83
Figura 31 – DRX das amostras de BP e MWCNT.....	85
Figura 32 – Curvas da (a) massa e (b) taxa de variação da massa para o PEI puro, o semipreg de PEI, o PEI/CF, o PEI/CF/BP-CM e o PEI/CF/BP-SM.....	87
Figura 33 – Curvas da (a) massa e (b) taxa de variação da massa para o PAEK puro, o semipreg de PAEK, PAEK/CF, PAEK/CF/BP-CM e PAEK/CF/BP-SM.....	89
Figura 34 – Curvas de DSC obtidas durante o (a) primeiro aquecimento e (b) resfriamento para os materiais com matriz polimérica de PAEK.....	92
Figura 35 – Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) para os compósitos de (a) PEI e (b) PAEK.....	93
Figura 36 – Curvas do módulo de perda ( $E''$ ) para os compósitos de (a) PEI e (b) PAEK.....	94
Figura 37 – Curvas de $\tan \delta$ para os compósitos de (a) PEI e (a) PAEK.....	95
Figura 38 – (a) grau de emaranhamento, (b) fator $r$ , (c) fator $C$ , (d) fator $A$ e (e) fator $b$ para os compósitos estudados.....	98
Figura 39 – Micrografias da secção transversal obtidas via microscopia óptica para (a) PAEK/CF, (b) PAEK/BP/CF, (c) PEI/CF e (d) PEI/CF/BP.....	100
Figura 40 – Mapa de atenuação do sinal para os laminados PAEK/CF, PAEK/BP/CF, PEI/CF e PEI/BP/CF.....	100
Figura 41 – Curva força-deslocamento obtidas via DCB (modo-I) para (a) PAEK/CF, (b) PAEK/BP/CF, (c) PEI/CF e (d) PEI/BP/CF.....	102

Figura 42 – Curva R ( $G_{IC}$ versus comprimento da trinca) obtidos via DCB (modo-I) para PAEK/CF, PAEK/BP/CF, PEI/CF e PEI/BP/CF. ....	104
Figura 43 – Micrografias obtidas via microscopia óptica da superfície da fratura sob modo-I para os laminados estudados.....	105
Figura 44 – Micrografias obtidas via MEV da superfície da fratura das amostras de PAEK e PEI/CF submetidas ao ensaio de DCB. ....	106
Figura 45 – Micrografias obtidas via MEV da superfície da fratura das amostras de PAEK e PEI/CF submetidas ao ensaio de DCB. ....	107
Figura 46 – Valores médios de $dU/dN$ e $da/dN$ obtidos a partir dos ensaios estáticos de DCB em quatro diferentes níveis. ....	108
Figura 47 – (a) esquema da formação e propagação da trinca para os laminados PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF e (a) ampliação da área relacionada à propagação inicial da trinca observada durante o ensaio de DCB.....	110
Figura 48 – Curva força-deslocamento obtidas via ENF (modo-II) para (a) PAEK/CF, (b) PAEK/BP/CF, (c) PEI/CF e (d) PEI/BP/CF.....	111
Figura 49 – Micrografias obtidas via microscopia óptica para os laminados PAEK/CF, PAEK/BP/CF, PEI/CF e PEI/BP/CF submetidos ao ensaio estático de ENF. ....	113
Figura 50 – Micrografias obtidas via MEV da superfície da fratura dos laminados de PAEK e PEI/CF submetidos ao ensaio de ENF. ....	114
Figura 51 – Micrografias obtidas via MEV da superfície da fratura dos laminados de PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF submetidos ao ensaio de ENF. ....	114
Figura 52 – Valores de $dU/dN$ versus $da/dN$ obtidos a partir dos dados estáticos obtidos via ensaio de ENF. ....	116
Figura 53 – (a) esquema da formação de cúspides e sua coalescência durante o ensaio de ENF e (b) cúspides observadas durante a propagação da trinca no ensaio de ENF. ....	117
Figura 54 – Curvas de resistência à fadiga em modo-I para os laminados de (a) PAEK e (b) PEI. ....	118
Figura 55 – $U_{tot}$ (energia de deformação total dissipada) e $U_{cyc}$ (energia de deformação cíclica dissipada) durante a propagação de trinca em modo-I para os laminados de PAEK e PEI. ....	120
Figura 56 – Micrografias obtidas por microscopia óptica para os laminados de PAEK e PEI do início da trinca referente a primeira curva de fadiga. ....	121
Figura 57 – Micrografias obtidas por microscopia óptica para os laminados de PAEK e PEI do fim da trinca referente a primeira curva de fadiga.....	121

Figura 58 – Vista geral das superfícies da fratura obtida via MEV para os laminados (a) PAEK/BP/CF e (b) PEI/BP/CF com ampliação de x100.....	123
Figura 59 – Micrografias da superfície da fratura em modo-I para do início da fratura para (a) PAEK/CF e (b) PEI/CF e fim da fratura para (c) PAEK/CF e (d) PEI/CF. ....	124
Figura 60 – Micrografias da superfície da fratura em modo-I para do início da fratura para (a) PAEK/BP/CF e (b) PEI/BP/CF e fim da fratura para (c) PAEK/BP/CF e (d) PEI/BP/CF. ....	125
Figura 61 – Curva de resistência à fadiga em modo-II para os laminados de (a) PAEK e (b) PEI. ....	126
Figura 62 – $U_{tot}$ (energia de deformação total dissipada) e $U_{cyc}$ (energia de deformação cíclica dissipada) durante a propagação de trinca em modo-II para os laminados de PAEK e PEI.127	
Figura 63 – Micrografias obtidas por meio da microscopia óptica para os laminados (a) PAEK/CF, (b) PAEK/BP/CF, (c) PEI/CF e (d) PEI/BP/CF. ....	128
Figura 64 – Micrografias obtidas por meio da microscopia óptica para os laminados (a) PAEK/CF, (b) PAEK/BP/CF, (c) PEI/CF e (d) PEI/BP/CF. ....	129
Figura 65 – Módulo de armazenamento ( $E'$ ) e $\tan \delta$ em função da temperatura obtidos a partir da corrida dinâmica para os laminados de (a) PAEK e (b) PEI. ....	131
Figura 66 – Log de $a_T$ versus temperatura para os laminados de PAEK e PEI. ....	133
Figura 67 – $E'$ em função da frequência na faixa de temperatura de 30 a 250 °C para (a) PAEK/CF, (b) PAEK/BP/CF, (c) PEI/CF e (d) PEI/BP/CF. ....	135
Figura 68 – Curva mestra para os laminados de PAEK (círculos) e PEI (cruz) em diferentes temperaturas, como 40 °C (curva verde), 80 °C (curva azul) e 120 °C (curva vermelha). ....	136

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades dos MWCNTs utilizados.....	55
Tabela 2 – Propriedades dos <i>semipregs</i> de PAEK/CF e PEI/CF utilizados para o processamento dos compósitos.....	55
Tabela 3 – Dimensões médias das amostras.....	67
Tabela 4 – Resultados de DRX e espectrometria Raman resumidos.....	85
Tabela 5 – Resumo dos resultados obtidos por TGA e DMA para o PEI puro; semipreg PEI; PEI/CF; PEI/CF/BP-CM; PEI/CF/BP-SM. ....	88
Tabela 6 - Resumo dos resultados obtidos por TGA, DSC e DMA para o PAEK puro; semipreg PAEK; PAEK/CF; PAEK/CF/BP-CM e PAEK/CF/BP-SM. ....	90
Tabela 7 – Resistência à fratura interlaminar em modo-I ( $G_{IC}$ ) para os laminados estudados. ....	103
Tabela 8 – Valores médios de $dU/dN$ e $da/dN$ obtidos a partir do ensaio de DCB em quatro diferentes níveis.....	109
Tabela 9 – Resistência à fratura interlaminar em modo-II ( $G_{IIC}$ ) para os compósitos estudados. ....	110
Tabela 10 – Teste da ANOVA para PAEK/CF e PAEK/CF/BP.....	112
Tabela 11 – Teste da ANOVA para PAEK/CF e PAEK/CF/BP.....	112
Tabela 12 – Valores médios de $dU/dN$ e $da/dN$ obtidos a partir dos ensaios estáticos de ENF (modo-II).....	115
Tabela 13 – Média aritmética da altura ( $S_a$ ) para os laminados de PAEK e PEI do início e do final do comprimento da trinca obtida na primeira curva de fadiga.....	122
Tabela 14 – Média aritmética da altura ( $S_a$ ) para os laminados de PAEK e PEI obtidos a partir dos ensaios de ENF em fadiga.....	130
Tabela 15 – Módulos de armazenamento obtidos em diferentes temperaturas (50, 80 e 120 °C) para os laminados de PAEK e PEI. ....	132
Tabela 16 – Valores de $T_g$ , amplitude de $\tan \delta$ , energia de ativação e $R^2$ para os laminados estudados. ....	134
Tabela 17 – Valores das constantes $C_1$ , $C_2$ , e $R^2$ obtidos a partir do modelo de WLF na temperatura de referência de 130 °C e 180 °C para os laminados de PAEK e PEI, respectivamente. ....	134



## LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de variância
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>
AVK	<i>Industrial Association of Reinforced Plastics</i>
BP	<i>Buckypapers</i>
CC	<i>Calibration Compliance</i>
CF	<i>Carbon Fibers</i> (fibras de carbono)
CFRC	Compósitos reforçados com fibras contínuas
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (deposição química de vapor)
DCB	<i>Double Cantilever Beam</i>
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DMAC	Dimetilacetamida
DMT	Departamento de Materiais e Tecnologia
DRX	Difratometria de Raios-X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> – Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
ENF	<i>End-Notched Flexure</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
HS	<i>Harness Satin</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
MCTI	Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT	<i>Multi Walled Carbon Nanotubes</i>
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NDT	<i>Non-Destructive Test</i>
NMP	N-Metil Pirrolidona
PAEK	Poli (aril éter cetona)
PEEK	Poli (éter éter cetona)
PEI	Poli (éter imida)

PEK	Poli (éter cetona)
PEKK	Polie (éter cetona cetona)
PPS	Poli (sulfeto de fenileno)
SERR	<i>Strain Energy Release Rate</i>
SWCNT	<i>Single Walled Carbon Nanotubes</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> – Análise Termogravimétrica
TTS	Sobreposição Tempo-Temperatura
UNESP	Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
UV	Radiação Ultravioleta
WLF	modelo de <i>Willians, Landel e Ferry</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

COOH	grupo carboxila
HNO <sub>3</sub>	ácido nítrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ácido sulfúrico
KMnO <sub>4</sub>	permanganato de potássio
R-C=O-R	grupo cetona
R-O-R	grupo éter
T <sub>g</sub>	temperatura de transição vítrea
T <sub>m</sub>	temperatura de fusão
E'	módulo de armazenamento
E''	módulo de perda
Tan δ	fator de dissipação
N	grau de emaranhamento
A	fator de adesão
r	fator de eficiência
G <sub>IC</sub>	resistência a fratura interlaminar em modo-I
G <sub>IIC</sub>	resistência a fratura interlaminar em modo-II
Cu	cobre
Å	angstrom
DB	decibel
R	constante ideal dos gases
T	temperatura absoluta em Kelvin
E <sub>c</sub>	módulo de armazenamento do compósito
E <sub>m</sub>	módulo de armazenamento da matriz
V <sub>f</sub>	fração volumétrica de nanopartículas
E' <sub>v</sub>	módulo de armazenamento na região vítrea
E' <sub>b</sub>	módulo de armazenamento na região flexível ou borrachosa
δ <sub>c</sub>	fator de amortecimento do compósito
δ <sub>p</sub>	fator de amortecimento do polímero
φ <sub>f</sub>	amortecimento do reforço
b	parâmetro de correção da fração volumétrica de reforço

$E_a$	energia de ativação
$a_T$	fator de deslocamento
$C_1$	constante do método sobreposição tempo-temperatura
$C_2$	constante do método sobreposição tempo-temperatura
$T_0$	temperatura de referência
$L$	comprimento
$B$	largura
$h$	espessura
$a$	pré-trinca
$\delta$	deslocamento
$P$	carga
$n$	expoente obtido a partir da inclinação da reta do gráfico de $a$ versus <i>compliance</i> ( $\delta/P$ )
$dU/dN$	derivada da energia em função do número de ciclos
$da/dN$	derivada do comprimento da trinca em função do número de ciclos
$R_d$	razão de deslocamento
$\delta_{min}$	deslocamento mínimo
$\delta_{max}$	deslocamento máximo
$C$	parâmetro de ajuste da curva (lei de Paris)
$n$	parâmetro de ajuste da curva (lei de Paris)
$G_{min}$	taxa mínima de liberação de energia de deformação
$G_{max}$	taxa máxima de liberação de energia de deformação
$U_{tot}$	energia total
$U_{cyc}$	energia cíclica
$U_{mon}$	energia monotônica
$S_a$	média aritmética da altura
-OH	hidroxila
C=O	carbonila
$\lambda$	comprimento de onda
$I_D/I_G$	razão de intensidade da banda D pela banda G
$L_c$	altura média do pico (DRX)
$d_{002}$	distância entre planos atômicos (DRX)

$k$	constante de proporcionalidade (DRX)
$\beta$	meia altura do pico (DRX)
$n$	ordem de difração (1,2 ou 3)
$\theta$	ângulo de difração
$T_i$	temperatura inicial de degradação
$T_{\max}$	temperatura máxima de degradação
$T_f$	temperatura final de degradação
$T_c$	temperatura de cristalização
$T_m$	temperatura de fusão

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	25
1.2	MOTIVAÇÃO.....	27
1.3	OBJETIVO.....	28
1.4	METODOLOGIA UTILIZADA.....	29
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>31</b>
2.1	COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS PARA APLICAÇÃO AERONÁUTICA.....	31
2.2	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS.....	33
2.3	NANOTUBOS DE CARBONO .....	37
2.4	POLI (ÉTER IMIDA) (PEI) .....	39
2.5	POLI (ARIL ÉTER CETONA) (PAEK) .....	40
2.6	PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS NANOESTRUTURADOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CARBONO.....	41
<b>2.6.1</b>	<b>Moldagem por compressão a quente</b> .....	<b>42</b>
2.7	ANÁLISES TÉRMICAS PARA COMPÓSITOS.....	43
<b>2.7.1</b>	<b>Comportamento viscoelástico de compósitos</b> .....	<b>43</b>
2.8	RESISTÊNCIA À FRATURA INTERLAMINAR .....	47
2.9	ANÁLISE FRACTOGRÁFICA PARA COMPÓSITOS .....	51
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>54</b>
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	54
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	55
3.3	ELETROFIAÇÃO DE MANTAS POLIMÉRICAS DE PEI.....	56
3.4	PROCESSAMENTO DOS <i>BUCKYPAPERS</i> .....	57
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS <i>BUCKYPAPERS</i> .....	59
3.6	PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CARBONO E <i>BUCKYPAPERS</i> .....	60
3.7	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA .....	63
<b>3.7.1</b>	<b>Termogravimetria (TGA)</b> .....	<b>63</b>
<b>3.7.2</b>	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	<b>63</b>
3.8	AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS.....	64

3.9	ESTUDO DA CONTRIBUIÇÃO DO <i>BUCKYPAPER</i> nas propriedades viscoelásticas .....	64
3.10	ENSAIOS MECÂNICOS .....	66
3.10.1	Ensaio estático ( <i>quasi-static</i> ) .....	67
3.10.2	Análise estatística dos dados de modo-II: comparação das médias .....	69
3.10.3	Cálculo de Energia para os ensaios estáticos.....	69
3.10.4	Ensaio de fadiga.....	71
3.10.5	Análise fractográfica.....	72
3.11	PROJETO E FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO PARA obtenção DE <i>BUCKYPAPERS</i> .....	73
<b>4</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>75</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO .....	75
4.2	PROCESSAMENTO DE MANTAS ELETROFIADAS DE PEI .....	77
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS <i>BUCKYPAPERS</i> DE NANOTUBOS DE CARBONO	80
4.4	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS MATERIAIS .....	86
4.5	AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS.....	99
4.6	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS .....	101
4.6.1	Ensaio estático .....	102
4.6.2	<i>Double Cantilever Beam (DCB)</i> .....	102
4.6.3	<i>End-Notched Flexure (ENF)</i> .....	110
4.6.4	Ensaio de fadiga .....	117
4.6.5	Fadiga em modo-I .....	117
4.6.6	Fadiga em modo-II.....	125
4.7	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA – SUPERPOSIÇÃO TEMPO	
	TEMPERATURA .....	130
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>138</b>
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	139
5.2	PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA DURANTE O PERÍODO DE DOUTORAMENTO.....	140
5.2.1	Trabalhos publicados em periódicos .....	140
5.2.2	Trabalhos publicados em congressos.....	141
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>143</b>

<b>ANEXO A – Tabela de Distribuição de F (<math>\alpha=5\%</math>) .....</b>	<b>156</b>
--	------------



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A ciência e a tecnologia tornaram-se áreas centrais do desenvolvimento econômico nos dias de hoje, as quais são alvos de grandes investimentos e incentivo por meio de governos para que possam contribuir com os desafios tecnológicos atualmente apresentados pela sociedade, além de contribuir com a sustentabilidade ambiental (SCHAPER-RINKEL, 2013). Dentro deste contexto, a área da nanotecnologia apresenta novas oportunidades para o desenvolvimento de materiais com o desempenho aprimorado, aliando uma potencial redução do custo de processamento dependendo do sistema e nanopartícula utilizados (SANTOS et al., 2015).

Os Estados Unidos da América foram um dos primeiros países a perceber esse novo nicho de mercado, criando em 2000 uma Iniciativa Nacional de Nanotecnologia, a qual incluía investimentos de diversas agências, dentre estas a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), com o foco na pesquisa e no desenvolvimento, transferência de tecnologia, formação de recursos humanos qualificados e suporte responsável no desenvolvimento mundial da nanotecnologia (DONG et al., 2015b).

Considerando este panorama, o Brasil reconhece que o investimento em nanotecnologia é capaz de promover mudanças significativas e alavancar o desenvolvimento socioeconômico do país, de modo que o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI) busca lançar ações que envolvam dentre as diversas áreas, a de materiais estratégicos e manufatura avançada (FINEP, 2019 e MCTIC, 2019).

Na área de materiais estratégicos, a necessidade de obtenção de estruturas leves com propriedades eficientes e que sejam capazes de operar em ambientes severos impulsiona a pesquisa e o desenvolvimento de compósitos nanoestruturados. Dentre as diversas aplicações disponíveis, a nanotecnologia proporciona mudanças tecnológicas revolucionárias para uma ampla gama de plataformas aeroespaciais e de exploração aeroespacial. Os compósitos poliméricos nanoestruturados são materiais multifásicos obtidos a partir da dispersão de um reforço com dimensões em escala nanométrica em uma matriz polimérica. Conforme observado em diversos trabalhos científicos, uma grande variedade de materiais vem sendo empregados como nanoreforços na obtenção de

compósitos nanoestruturados, dentre estes a argila (GUO et al., 2018), a sílica (CHOWDARY et al., 2020) e os materiais à base de carbono (DONG et al., 2015a). Dentro desse contexto, os compósitos poliméricos nanoestruturados baseados na adição de CNT (*Carbon nanotubes* – nanotubos de carbono) têm sido de grande importância em pesquisa nos últimos anos devido, principalmente, às excelentes propriedades mecânicas (módulo de elasticidade teórico de ~1 TPa e resistência à tração entre 11-63 GPa), elétricas (condutividade elétrica entre  $10^7$ - $10^8$  S/m) e térmicas (condutividade térmica em temperatura ambiente de 1750-5800 W/mK), além da baixa massa específica dos CNT ( $1,0 - 2,0$  g/cm<sup>3</sup>). Ressalta-se que as propriedades apresentadas se referem aos nanotubos na sua forma isolada e com alta pureza e cristalinidade (ASHURI et al., 2017; CHETEHOUNA et al., 2017; KUMAR et al., 2016; ZABIHI et al., 2018).

Apesar da crescente utilização dos nanotubos de carbono (CNT) desde a sua descoberta por *Sumio Iijima* (IIJIMA, 1991), existem ainda vários desafios a serem solucionados quando se trata da dispersão deste nanoreforço em matrizes poliméricas, uma vez que estes tendem a se aglomerar e favorecer o processamento de materiais não homogêneos com propriedades inferiores às esperadas (DALCANALE et al., 2016; VOROBELI et al., 2016). Para superar esses desafios, que ainda persistem, uma solução desenvolvida por pesquisadores baseia-se na obtenção de *buckypapers* (BP) de nanotubos de carbono, que consiste na utilização de um filme fino e poroso formado por uma estrutura altamente densa de CNTs, sendo comumente obtidos a partir da técnica de filtração a vácuo de uma suspensão de CNTs aleatoriamente distribuídos (HAN et al., 2015, 2014; PONS; CINQUIN, 2017).

As principais diferenças entre os tradicionais compósitos reforçados com CNTs dispersos e os reforçados com BPs podem ser resumidos basicamente na porcentagem de reforço utilizado, no processo de dispersão dos CNTs e na técnica de processamento empregada para a obtenção do compósito. Para a preparação de compósitos termoplásticos reforçados com CNTs geralmente utilizam-se as técnicas de mistura por solução ou fusão e a concentração de reforço não ultrapassa 5% em volume. Já os compósitos reforçados com BP podem ser obtidos a partir da técnica de moldagem por compressão a quente, com a possibilidade de se empregar uma concentração acima de 20% em volume, de modo que o filme de CNT atue como um esqueleto no interior da matriz polimérica (ZHANG; JIANG, 2012).

A obtenção de boas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas está associada a alguns fatores de processamento do compósito, tais como otimização da impregnação do BP pela matriz polimérica utilizada, o alinhamento dos nanoreforços, a redução no conteúdo de vazios e a obtenção de uma boa interação entre o BP e a matriz polimérica em questão (ROJAS et al., 2019a).

Compósitos reforçados com fibras tem sido o objeto de estudo de diversos estudos na área de engenharia que requerem alto desempenho, tais como os setores aeroespacial (TAO et al., 2020), energia (MATHAVAN; PATNAIK, 2020), automobilístico (MACHADO et al., 2019) e construção (OSTROWSKI; DUDEK; SADOWSKI, 2020). De acordo com o relatório da *Industrial Association of Reinforced Plastics* (SAUER; KÜHNEL; ELMAR, 2018) o maior segmento é o de compósitos poliméricos contribuindo com US\$ 16,48 bilhões. Os polímeros termorrígidos demandam os maiores investimentos, entretanto observa-se uma crescente demanda de polímeros termoplásticos com uma taxa de crescimento médio de 16,8%. Dentre os termoplásticos de alto desempenho disponíveis os que mais se destacam são o poli (éter éter cetona) (PEEK), poli (sulfeto de fenileno) (PPS), poli (éter imida) (PEI), poli (éter cetona cetona) (PEKK) e poli (aril éter cetona) (PAEK) (DUBARY et al., 2017; TADINI et al., 2017; VIEILLE; ALBOUY; TALEB, 2014).

Desta forma, esta tese de doutorado tem como foco principal estudar a viabilidade em se utilizar *buckypapers* de nanotubos de carbono carboxilados (COOH) no processamento de compósitos termoplásticos estruturais visando aplicações multifuncionais voltadas ao setor aeroespacial. O ineditismo desta proposta encontra-se na utilização de *buckypapers* como *interlayer* em compósitos estruturais obtidos a partir dos termoplásticos PAEK e PEI reforçados com fibras de carbono voltados a aplicações aeroespaciais.

## 1.2 MOTIVAÇÃO

As principais razões que justificam a execução do presente trabalho são apresentadas a seguir:

- Capacitação na área de processamento de compósitos poliméricos nanoestruturados para aplicação aeroespacial;
- Capacitação na área de obtenção de compósitos de PEI/FC e PAEK/FC com a adição de *buckypapers* de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) carboxilados (COOH);
- Capacitação na caracterização térmica, mecânica estática e dinâmica de compósitos termoplásticos aditados com *buckypapers* de CNTs;
- Contribuir para o desenvolvimento nacional da tecnologia de fabricação e avaliação de compósitos poliméricos nanoestruturados.

### 1.3 OBJETIVO

O principal objetivo desta tese de doutorado consiste na obtenção e caracterização de compósitos multifuncionais obtidos a partir de duas matrizes termoplásticas avançadas, sendo uma amorfa (PEI) e outra semicristalina (PAEK), ambas reforçadas com fibras de carbono e *buckypapers* de nanotubos de carbono (BP).

Como objetivos específicos destacam-se:

- Processamento de *buckypapers* de nanotubos de carbono por meio da técnica de filtragem a vácuo e caracterização por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosímetro de mercúrio, espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Caracterização térmica dos *semipregs* de poli (éter-imida) (PEI)/fibras de carbono e poli (aril éter cetona) (PAEK)/fibras de carbono;
- Processamento dos compósitos termoplásticos reforçados com fibras de carbono, com e sem adição de *buckypapers* por meio da moldagem por compressão a quente;
- Avaliação da contribuição dos *buckypapers* nas propriedades viscoelásticas, por meio da análise dinâmico-mecânica (DMA);
- Avaliação da influência da adição de *buckypapers* na resistência ao cisalhamento interlaminar a partir de ensaios dinâmicos e estáticos de *End-Notched Flexure* (ENF) e *Double Cantilever Beam* (DCB);

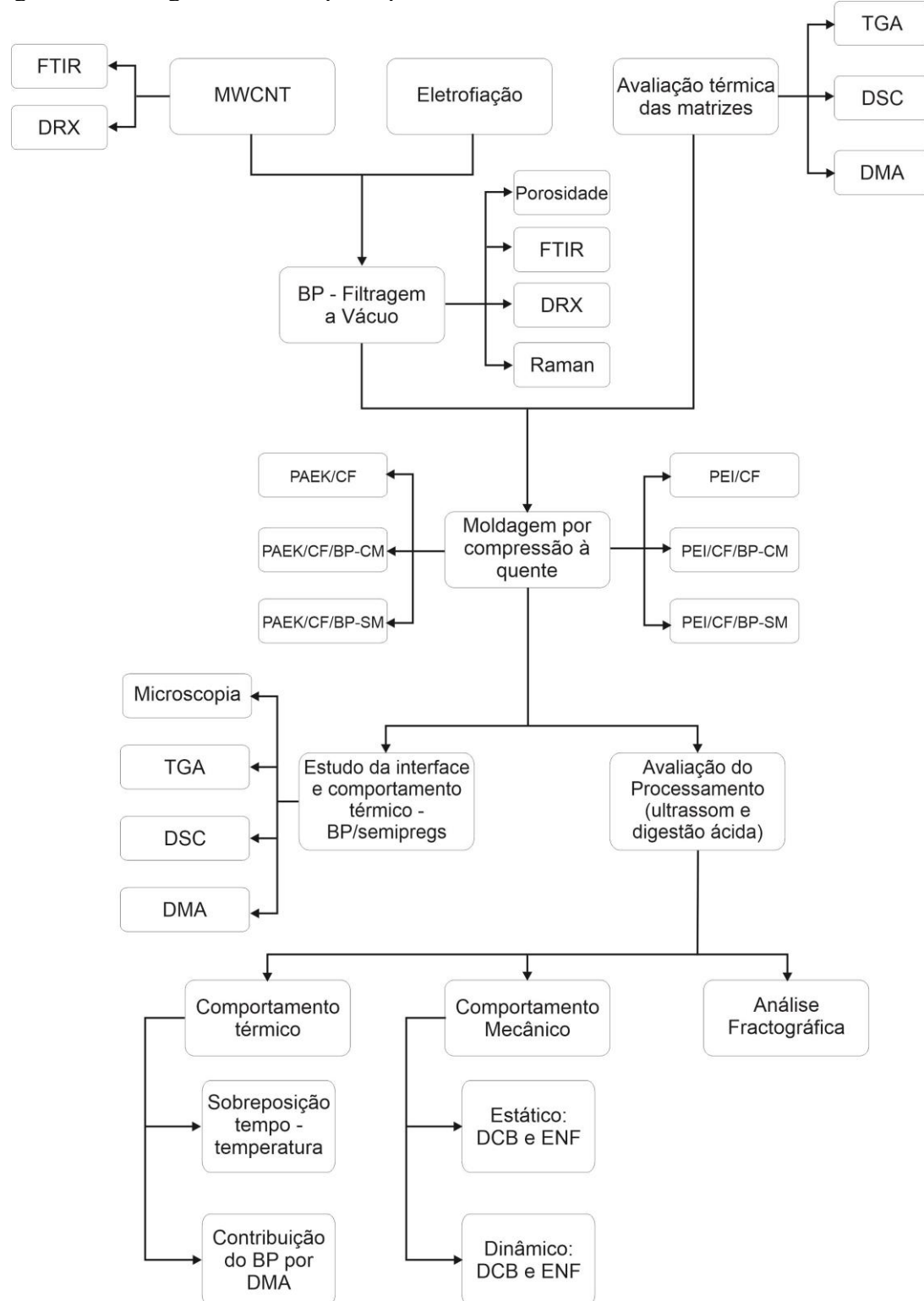
- Estudo da influência da adição de *buckypapers* nos modos de falha dos compósitos ensaiados a partir da caracterização mecânica.

#### 1.4 METODOLOGIA UTILIZADA

A presente tese de doutorado foi desenvolvida de maneira sistemática, seguindo as etapas apresentadas no fluxograma da Figura 1. Portanto, para se cumprir o objetivo proposto, o presente trabalho foi desenvolvido em etapas conforme apresentado a seguir. Além do Capítulo 1 - Introdução, a presente tese é composta por:

- Capítulo 2 – Revisão da Literatura: apresenta uma revisão da literatura abordando temas pertinentes para a elaboração da tese, contribuindo tanto na fundamentação científica quanto no estudo experimental;
- Capítulo 3 – Materiais e Métodos: neste capítulo constam as informações detalhadas sobre os materiais utilizados e os procedimentos experimentais adotados durante o desenvolvimento deste trabalho;
- Capítulo 4 - Resultados e Discussão: apresenta a discussão dos resultados obtidos ao longo do desenvolvimento da tese;
- Capítulo 5 - Considerações finais: encontram-se as conclusões obtidas e a produção técnico-científica gerada durante o período de doutoramento.

Figura 1 - Fluxograma com as principais atividades desenvolvidas na tese de doutorado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS PARA APLICAÇÃO AERONÁUTICA

Compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono são materiais que possuem baixa massa específica ( $\sim 1,5 \text{ g/cm}^3$ ) e uma elevada resistência mecânica (módulo de elasticidade  $\sim 55 \text{ GPa}$  e resistência à tração aproximada de  $825 \text{ MPa}$ , valores estes referente ao um compósito reforçado com fibra de carbono *plain weave*). Tais características os tornam atraentes para aplicações na indústria aeronáutica, uma vez que o setor de transportes busca incessantemente a redução de peso da aeronave contribuindo, portanto, para reduções do consumo de combustível e da emissão de  $\text{CO}_2$  (DUCOUSSO; DALODIÈRE; BAILLARD, 2019; MAJID; MANDEEP; AHMAD, 2019).

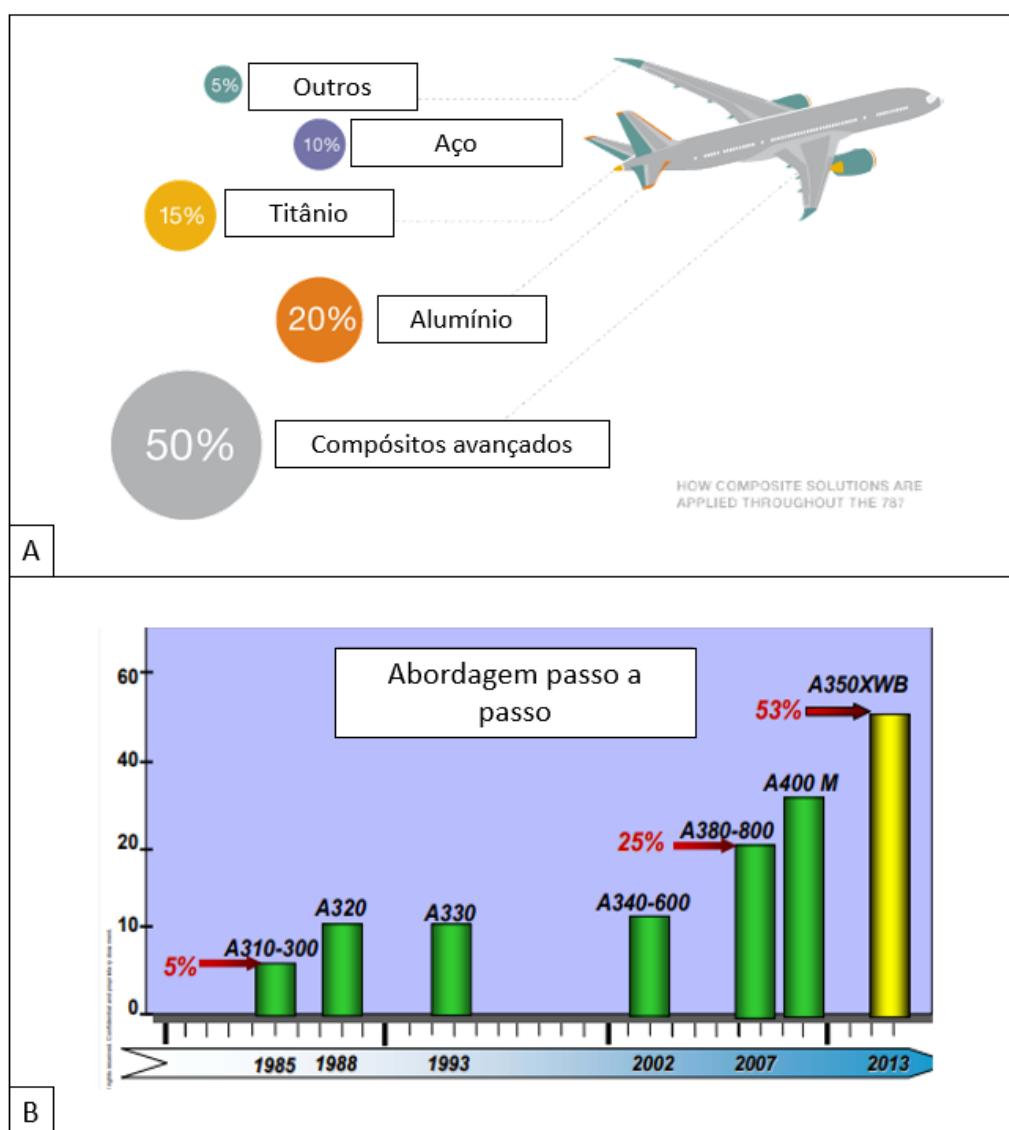
A substituição do alumínio por compósitos poliméricos estruturais permite uma redução de peso entre 20 e 30%, além de uma diminuição do custo final de até 25% (REZENDE; BOTELHO, 2000). Nos últimos anos, duas empresas líderes de mercado no setor de manufatura de aeronaves, Boeing e Airbus, lançaram no mercado duas aeronaves: o 787 (Figura 2a) e o A350 (Figura 2b). Ambas as aeronaves apresentam aproximadamente 50% de materiais compósitos em seu peso estrutural (considerando apenas a estrutura da aeronave, sem itens de interior), impulsionando a relevância desse material no setor aeronáutico (RUSSO et al., 2018; BOEING, 2019).

Os compósitos poliméricos podem ser classificados de acordo com a matriz polimérica empregada, dentre as quais podem-se citar os polímeros termorrígidos (ou termofixos) e os termoplásticos. Os polímeros termorrígidos apresentam inicialmente baixa massa molar, sendo suas ligações formadas entre as cadeias poliméricas durante o processo de cura ou *crosslinking* (reticulação), que pode ocorrer tanto a temperatura ambiente como durante o aquecimento da matriz. Na reticulação do material ocorrem reações químicas que possibilitam a ligação de moléculas lineares formando, portanto, uma única macromolécula. Tais reações caracterizam-se pela formação de ligações cruzadas, ou seja, formam-se ligações covalentes entre os oligômeros, fazendo com que o polímero tenha uma estrutura tridimensional, estável, insolúvel e infusível (JÚNIOR, 2006; MADHAV; SINGH; JAISWAR, 2019; STRONG, 2008).

Os polímeros termoplásticos são conhecidos pela capacidade de amolecer e fluir quando submetidos a aumentos de temperatura e de pressão e se solidificam quando

resfriados, em uma transformação física reversível. Além disso, as matrizes termoplásticas têm uma estrutura molecular que compreende macromoléculas quimicamente independentes, de modo que as cadeias poliméricas são ligadas, em sua maioria, por interações intermoleculares, formando estruturas lineares ou ramificadas, podendo apresentar baixa ( $<10.000$  g/mol) ou elevada ( $>10.000$  g/mol) massa molecular (JONES, 2013; JÚNIOR, 2006; MALLICK, 2010).

Figura 2 – Porcentagens de compósitos que constituem as aeronaves: (a) Boeing 787 e (b) Airbus A350.



Fonte: Adaptada de Boeing (2019) e Airbus (2019).



Os compósitos termorrígidos empregados no setor aeroespacial são geralmente constituídos de matrizes do tipo epóxi ou fenólica (LOW et al., 2019; SHAH et al., 2019; ZHANG et al., 2019; ZHENG; LIANG, 2019). Apesar da elevada performance mecânica desses materiais, os laminados termorrígidos possuem algumas características limitantes como: maior absorção de umidade; susceptibilidade à baixa energia de impacto; dificuldade para reciclagem; e alto custo de processamento (MEOLA et al., 2016).

Atualmente, os compósitos termoplásticos têm atraído grande atenção tanto da comunidade científica quanto da indústria, devido às vantagens que os mesmos possuem quando comparados aos termorrígidos. O potencial de reciclagem após a vida em serviço, maior resistência química e ambiental, capacidade de absorção de umidade inferior, desempenho ao impacto superior, boa tolerância a danos e ciclos de processamento menos complexos, com conseqüente redução nos custos de produção, são algumas das vantagens que os compósitos termoplásticos apresentam em relação aos tradicionais termorrígidos (MEOLA et al., 2016; ROJAS et al., 2017). Dentre os compósitos termoplásticos mais utilizados para aplicações de elevado desempenho encontram-se o PEEK, PPS, PEI e PAEK (DUBARY et al., 2017; TADINI et al., 2017; VIEILLE; ALBOUY; TALEB, 2014). Tais matrizes termoplásticas se destacam em aplicações que exigem elevadas temperaturas, uma vez que possuem elevada estabilidade térmica e maiores temperaturas de serviço (alguns polímeros termoplásticos de alta performance podem operar até 250°C) quando comparados aos termorrígidos.

## 2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS

A utilização de compósitos reforçados com fibras contínuas (CRFC), especialmente os compósitos de matriz polimérica com aplicação estrutural cresceu continuamente nos últimos 50 anos. Tal fato se deve à combinação única de baixa massa específica, alta rigidez e elevada resistência mecânica desses materiais (GONZÁLEZ et al., 2017). Aliado à essa crescente utilização dos compósitos poliméricos, surge também a necessidade de incorporar o conceito de materiais multifuncionais, ou seja, um material que não possua somente a função de suporte mecânico, mas que também adicione características térmicas, elétricas ou magnéticas ao laminado. Tal conceito incorpora uma melhora significativa na eficiência geral do sistema espacial total, reduzindo os custos da

operação. Dentro deste contexto, a obtenção de compósitos poliméricos nanoestruturados vem ganhando relevância nas últimas duas décadas (CHUNG, 2019; SAIRAJAN; AGLIETTI; MANI, 2016).

Define-se compósito como um material constituído de dois ou mais materiais química e fisicamente distintos, sendo separados por uma interface. Os diferentes sistemas (materiais) são combinados criteriosamente para se obter propriedades estruturais ou funcionais mais úteis, sendo estas inatingíveis pelos constituintes isoladamente (ÍSMAL; PAUL, 2018). Portanto, baseando-se no conceito básico de compósitos, pode-se definir que em um compósito nanoestruturado, um de seus constituintes, geralmente o reforço, apresenta dimensões em escala nanométrica (ADAMS; BARBANTE, 2013).

A adição de nanoreforços dispersos em matrizes poliméricas visando a obtenção de compósitos poliméricos nanoestruturados não é um procedimento novo, uma vez que diversos pesquisadores já realizaram estudos nesta área do conhecimento (CHOI et al., 2010; GOLESTANIAN; SHOJAIE, 2010; ZHOU et al., 2010). Dentre os nanoreforços mais promissores a serem empregados na obtenção de nanoestruturas estão os nanotubos de carbono (CNT) que em sua forma isolada e com alta pureza e cristalinidade apresentam elevados valores de condutividades térmica e elétrica (condutividade elétrica da ordem de  $10^7$ - $10^8$  S/m e condutividade térmica a temperatura ambiente de 1750-5800 W/mK), excelente desempenho mecânico (módulo de elasticidade de  $\sim 1$  TPa e resistência a tração entre 11 -63 GPa), e baixa massa específica ( $1,0 - 2,0$  g/cm<sup>3</sup>) (ASHURI et al., 2017; CHETEHOUNA et al., 2017; KUMAR et al., 2016; ZABIHI et al., 2018).

A introdução de nanotubos de carbono pode promover melhorias significativas nas propriedades físicas de matrizes poliméricas, principalmente em suas condutividades elétrica e térmica, e na blindagem de radiação eletromagnética (YE et al., 2019). Tal fato pode estar associado à elevada razão de aspecto dos CNTs que quando adicionados a sistemas poliméricos aumentam os pontos de interação com a matriz e o reforço, gerando uma melhoria nas propriedades condutoras do material (CHEN et al., 2018). Há relatos na literatura que com a adição de 0,1% de CNT é possível atingir a percolação elétrica no material (AGEYEVA; SIBIKIN; KOVÁCS, 2019).

No entanto, o principal desafio que ainda persiste no desenvolvimento de sistemas nanoestruturados consiste na aglomeração dos nanoreforços de CNT durante o processamento do material. Os CNTs tendem a se aglomerar durante o processamento dos

compósitos devido às forças de van der Waals presentes entre os tubos, o que favorece a formação de aglomerados na matriz e, conseqüentemente, gera materiais não homogêneos e com propriedades inferiores às esperadas (RIBEIRO et al., 2017; VOROBEL et al., 2016). Outro fator a se destacar é o aumento da viscosidade para sistemas poliméricos termoplásticos a partir da adição de alta fração volumétrica de nanotubos de carbono, consequência esta devido à elevada razão de aspecto dos nanoreforços. Portanto, tais características ainda são vistas como um grande desafio a ser superado no processamento de compósitos poliméricos nanoestruturados (CHEN et al., 2018; RIBEIRO et al., 2017).

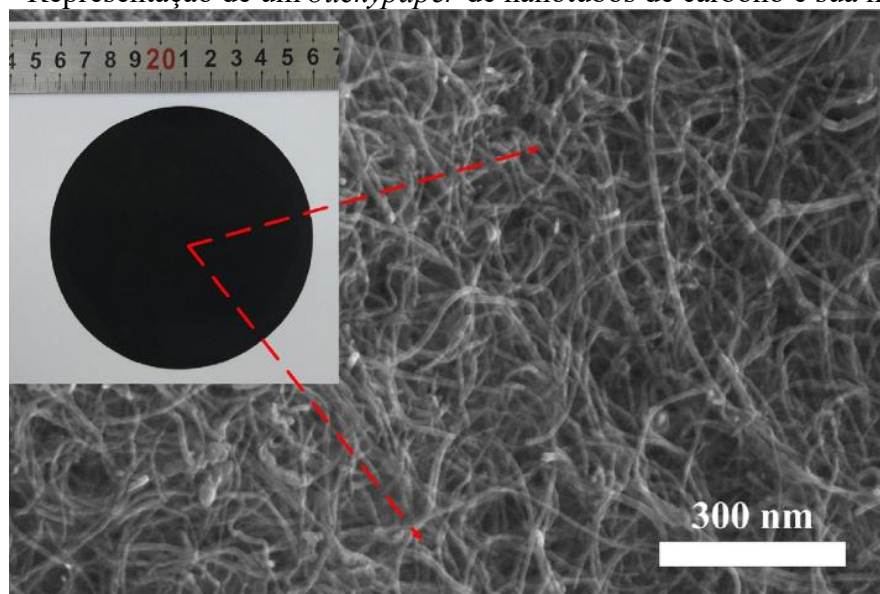
Como alternativa aos pontos mencionados anteriormente, o processamento de filmes de CNTs, mais conhecidos como *buckypapers* (BP) vem sendo cada vez mais empregado pelos pesquisadores (LIU; SHEN; ZHOU, 2016; QU et al., 2018; ROJAS et al., 2017, 2019b). Os BPs podem ser definidos como filmes finos, com espessura da ordem de 50-200  $\mu\text{m}$ , altamente porosos, formados por uma rede densa de nanotubos de carbono unidos coesivamente por forças de van der Waals, geralmente processados a partir da técnica de filtração a vácuo a partir de uma suspensão aquosa de CNTs (Figura 3) (HAN et al., 2015; PONS; CINQUIN, 2017; ROJAS; RIBEIRO; REZENDE, 2020; TRAKAKIS et al., 2015). Além disso, a eficiência da dispersão inicial de CNT favorece a formação de filmes uniformes, planos e sem fissuras, exibindo características desejáveis para uma boa integração estrutural. A morfologia homogênea e densa é obtida não apenas na superfície, mas também através da sua espessura (TRAKAKIS et al., 2015).

Uma característica do BP que pode dificultar sua incorporação em compósitos poliméricos é sua baixa permeabilidade, podendo atingir entre 8 e 10 ordens de magnitude inferior a fibra de vidro convencional, dificultando a impregnação do polímero e resultando em uma má adesão interfacial (LOPES et al., 2010). Este comportamento se deve as dimensões nanométricas dos poros do BP, portanto existem algumas alternativas que favorecem a impregnação ou até mesmo o aumento das dimensões dos poros (ROJAS et al., 2019c). De acordo com a literatura (DUMÉE et al., 2010; KUKOVECZ et al., 2007; LIU; YANG; SHEN, 2015) a utilização de materiais de sacrifício, de membranas com diferentes porosidades e a combinação de SWCNT curtos e MWCNT longos são as alternativas mais utilizadas que visam o aumento poro. Porém, baseado na pesquisa de Rojas *et al.* (2019) adotou-se o uso de uma manta eletrofiada como substrato durante a filtração do BP, visando a formação do BP entre as fibras e preenchimento dos poros com o polímero.

As principais diferenças entre os compósitos reforçados com CNTs e os reforçados com BPs podem ser resumidas na porcentagem de reforço utilizado, no processo de dispersão dos nanoreforços e na técnica de processamento do compósito nanoestruturado. Para a preparação de compósitos termoplásticos reforçados com CNTs, é utilizada geralmente as técnicas de mistura em solução ou fusão e a concentração de reforço não ultrapassa 5% em volume. Já os compósitos reforçados com BP podem ser obtidos a partir da técnica de moldagem por compressão a quente, com a possibilidade de se empregar uma concentração acima de 20% em volume de nanoreforços (ZHANG; JIANG, 2012).

A ultrassonificação de alta potência é uma técnica que auxilia na dispersão dos nanoreforços em suspensões aquosas ou poliméricas, por meio da aplicação de energia ultrassônica (RIBEIRO et al., 2017). Neste caso, a dispersão ocorrerá a partir da implosão de bolhas de cavitação que geram uma grande quantidade de energia, como forças de cisalhamento e ondas de choque que irão auxiliar na separação dos agregados. Vale ressaltar que essa técnica deve ser empregada com cautela, uma vez elevados valores dos parâmetros utilizados no processo de dispersão por ultrassonificação, tais como, tempo, amplitude ou potência, podem danificar os nanotubos de carbono, comprometendo suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas (ASHOKKUMAR, 2011; HILDING et al., 2003).

Figura 3 – Representação de um *buckypaper* de nanotubos de carbono e sua morfologia.

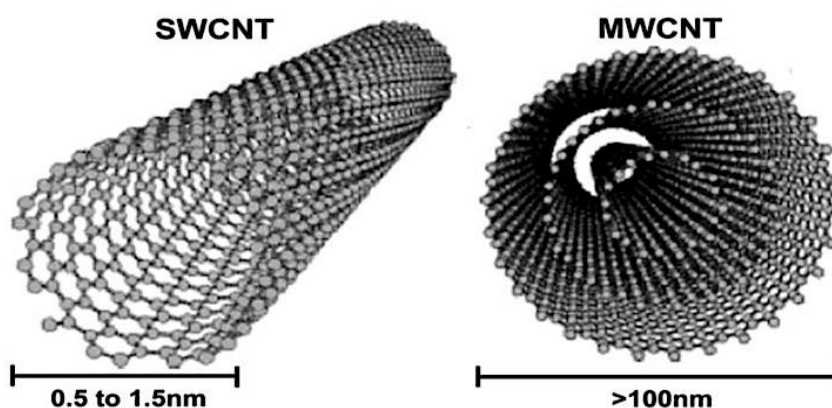


Fonte: (LU et al., 2017).

## 2.3 NANOTUBOS DE CARBONO

A descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 por Sumio Iijima, a partir da superfície de eletrodos de grafite utilizados em um equipamento de descarga elétrica para síntese de fullerenos mudou consideravelmente o entendimento e o estudo dos materiais nanoestruturados (IIJIMA, 1991). O CNT conceitualmente pode ser entendido como uma folha de grafeno perfeitamente enrolada (cilindro) no qual suas extremidades podem ser abertas ou fechadas em combinações de hexágonos e pentágonos (extremidades fullerênicas), tendo comprimento da ordem de micrometros ( $\mu\text{m}$ ) e diâmetro na ordem de nanômetros (nm) (DHAND et al., 2014; PEPONI et al., 2014). Há basicamente dois tipos principais de CNT, sendo: os nanotubos de carbono de parede única (*Single Walled Carbon Nanotube – SWCNT*) e nanotubos de carbono de múltiplas paredes (*Multi Walled Carbon Nanotubes – MWCNT*), conforme esquema apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura representativa dos dois tipos básicos de nanotubos de carbono.



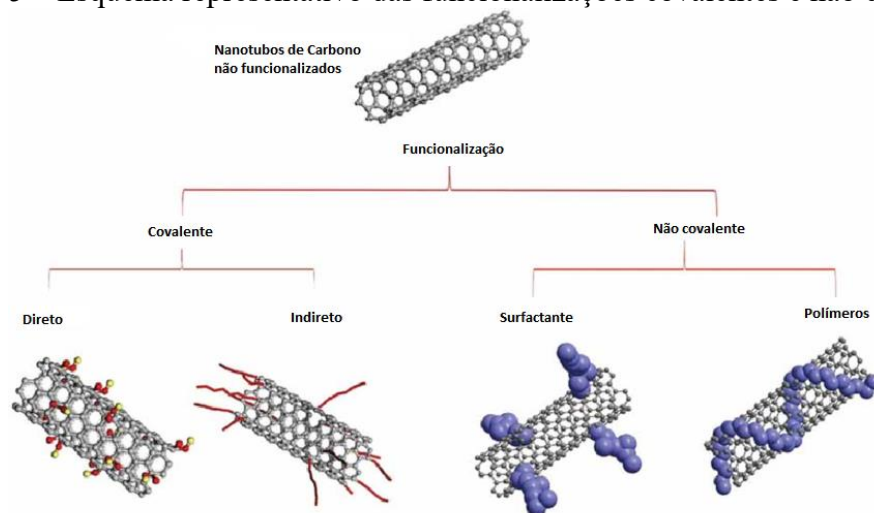
Fonte: (RIBEIRO et al., 2017)

Os SWCNTs consistem apenas em uma folha de grafeno enrolada com diâmetro aproximado de 0,5 a 1,5 nm, enquanto os MWCNTs possuem três ou mais folhas de grafeno enroladas concêntricamente com o espaçamento de 0,34 nm e diâmetro superior da ordem de 100 nm (DHAND et al., 2014; PAL; KUMAR, 2016; PEPONI et al., 2014). As propriedades dos CNTs dependem de sua morfologia, tamanho e diâmetro, de modo que o conhecimento do arranjo atômico no qual o material foi concebido se faz necessário.

Os CNTs podem ser divididos de acordo com sua estrutura, sendo classificados em estruturas do tipo zigzag, *armchair* e quiral (GRADY, 2011; DRESSELHAUS, DRESSELHAUS e AVOURIS, 2001). Atualmente, os nanotubos de carbono podem ser produzidos a partir de várias técnicas de obtenção, tais como arco evaporação, ablação a laser, deposição de vapor químico, eletrólise, síntese de chama, entre outras. (MITTAL et al., 2015).

Como mencionado anteriormente, um dos maiores desafios durante o processamento de compósitos poliméricos reforçados com CNTs se encontra na obtenção de uma dispersão homogênea e estável dos nanoreforços (CHEN; HAN, 2019). Para auxiliar na homogeneidade e estabilidade da dispersão dos CNTs durante o processamento dos compósitos são empregadas algumas abordagens que visam minimizar o efeito da aglomeração dos tubos, tais como a funcionalização covalente e não covalente. A Figura 5 apresenta um esquema representativo dos dois principais métodos de funcionalização (CHEN et al., 2018; CHEN; HAN, 2019; PRAMANIK et al., 2018).

Figura 5 – Esquema representativo das funcionalizações covalentes e não covalentes.



Fonte: (KARIMI et al., 2015).

A funcionalização covalente consiste na adição de grupos funcionais nas extremidades dos tubos, nas suas paredes direto ou nos defeitos (indireto) presentes na estrutura do CNT por meio de ligações covalentes. Dentre as diferentes rotas de

funcionalização covalente, a rota de oxidação por meio de ácidos fortes e outros agentes oxidantes, como ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , é a rota mais amplamente utilizada para a introdução de diferentes grupos oxigenados (carbonila, carboxila e hidroxila) nas superfícies do CNT. Portanto, devido à adição desses grupos considerados polares, os CNTs passam de um caráter hidrofóbico para um caráter hidrofílico, favorecendo uma melhor interface dos nanotubos com a matriz polimérica (KARIMI et al., 2015; MA et al., 2010; MITTAL et al., 2015).

A funcionalização não covalente é outro método que auxilia na otimização das propriedades interfaciais dos nanotubos que se destaca por não alterar a estrutura das nanopartículas, mantendo suas propriedades elétricas, mecânicas, ópticas e térmicas inalteradas. Este método é baseado no estabelecimento de interações fracas entre os CNT e diferentes moléculas (como exemplo, surfactante e polímero), tais como, forças de van der Waals, interações  $\pi$ - $\pi$  ou CH- $\pi$ , interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e adsorção física ou fisissorção (PÉREZ; MARTÍN, 2015; SAHOO et al., 2010). A utilização de surfactantes ou polímeros para envolver os CNT são as duas abordagens mais utilizadas quando se trata da funcionalização não covalente. O surfactante promove uma redução da energia interfacial entre os CNT e a matriz polimérica na obtenção de um nanocompósito ou entre os CNT e o solvente em uma dispersão coloidal, favorecendo a redução de aglomerados. Além disso, a presença de grupos aromáticos nas moléculas do surfactante permite que ocorra um maior número de interações  $\pi$ - $\pi$  com as paredes dos tubos auxiliando na dispersão das partículas (RIBEIRO et al., 2017; SAHOO et al., 2010). A dispersão de CNTs nas matrizes poliméricas leva ao envolvimento do material ao redor do nanotubos com a possibilidade de formação de moléculas complexas. Tal processo é alcançado a partir das interações de van der Waals, que surgem a partir das ligações  $\pi$ - $\pi$  e dos anéis aromáticos presentes nas cadeias poliméricas (MA et al., 2010; MITTAL et al., 2015; SAHOO et al., 2010).

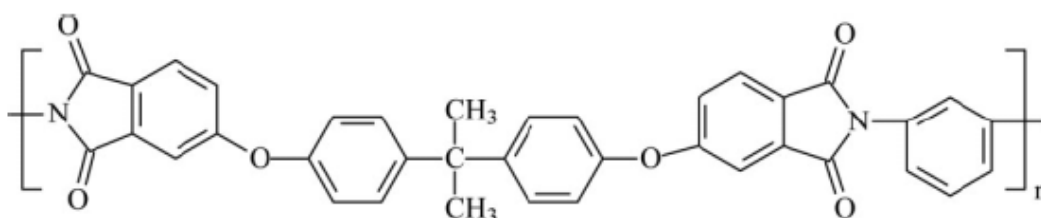
#### 2.4 POLI (ÉTER IMIDA) (PEI)

O poli(éter imida), abreviado como PEI, foi introduzido no mercado pela empresa *General Electric Company* em 1982, sob o nome comercial de Ultem. Este consiste em

um termoplástico de engenharia de alta performance, amorfo e com elevada temperatura de transição vítrea ( $\sim 217^{\circ}\text{C}$ ). Este polímero é de fácil processabilidade (se comparado a termorrígidos), apresenta boa resistência química e hidrolítica, alta estabilidade térmica (degradação térmica se inicia acima de  $450^{\circ}\text{C}$ ), alto módulo de elasticidade (3200MPa) e resistência à tração (105 MPa). Tais características permitem sua utilização nas indústrias elétrica e eletrônica, em aplicações em aeronaves e no mercado automotivo (BOTELHO et al., 2013; CAFIERO; IANNACE; SORRENTINO, 2016; GONZÁLEZ; EGUIAZÁBAL, 2013; SALINIER et al., 2013).

A estrutura química do PEI, como apresentada na Figura 6, é composta por repetidas imidas aromáticas e unidades éter. A presença dos anéis aromáticos confere à matriz polimérica elevada energia de ligação e elevada temperatura de transição vítrea, possibilitando sua utilização em elevadas temperaturas de serviço. A obtenção do PEI ocorre a partir da reação de polimerização por condensação das diaminas e dianidridos. Apesar de inúmeras vantagens, o PEI possui a desvantagem de poder ser atacado por bases fortes e é parcialmente solúvel em solventes halogenados (BURAKOWSKI NOHARA et al., 2005; PITCHAN et al., 2017a).

Figura 6 – Estrutura química do PEI.



Fonte: (CAFIERO; IANNACE; SORRENTINO, 2016)

## 2.5 POLI (ARIL ÉTER CETONA) (PAEK)

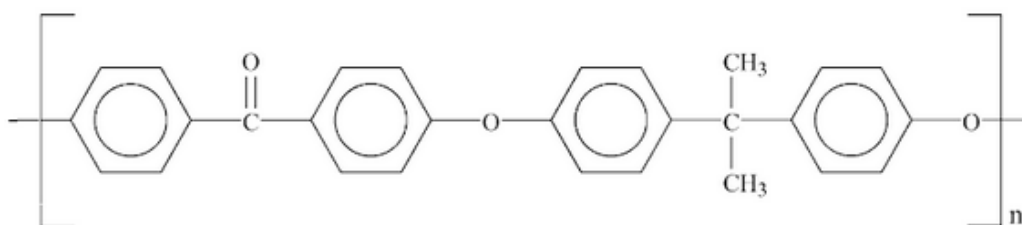
O poli(aril éter cetona), mais conhecido como PAEK, é um polímero semicristalino, com uma boa estabilidade térmica, tenacidade, resistência mecânica, boa resistência ao impacto em baixas temperaturas, inerte quimicamente e biocompatível. Este polímero possui temperatura de transição vítrea de aproximadamente  $157^{\circ}\text{C}$  e temperatura de fusão de  $305^{\circ}\text{C}$ . Além dessas características, possui também um coeficiente de fricção ultrabaixo e boa usinabilidade, o que o torna mais atraente para o



design de formas e peças de engenharia complexas (MAHESH et al., 2014; ZHANG et al., 2013).

O PAEK é uma matriz termoplástica caracterizada pela elevada estabilidade em altas temperaturas e elevada resistência mecânica, cuja estrutura química é composta por grupos cetona (R-C=O-R) e éter (R-O-R), sendo o grupo aril responsável pela ligação R entre os grupos funcionais, conforme apresentado na Figura 7. A razão e a sequência de éter e cetona afeta a temperatura de transição vítrea, a temperatura de fusão do polímero, a resistência ao calor e a temperatura de processamento.

Figura 7 - Estrutura química do PAEK.



Fonte: (QUNFENG et al., 2009)

## 2.6 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS NANOESTRUTURADOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CARBONO

O processamento de compósitos termoplásticos nanoestruturados reforçados com fibras de carbono pode ser dividido em duas etapas: na primeira etapa ocorre a dispersão dos nanoreforços na matriz termoplástica geralmente por meio das técnicas de mistura em solução, mistura em fusão, polimerização *in-situ* ou filtragem a vácuo, no caso de *buckypapers* (DALCANALE et al., 2016; DE CARVALHO FIM et al., 2014; ROJAS et al., 2019a; SAHOO et al., 2010). A segunda etapa consiste na consolidação da matriz polimérica com os nanoreforços dispersos ou na forma de *buckypaper* com as fibras de carbono, sendo geralmente utilizadas as técnicas de moldagem por compressão a quente, autoclave, moldagem por transferência de resina, infusão a vácuo, dentre outras (ANDRZEJEWSKI; PRZYSZCZYPKOWSKI; SZOSTAK, 2018; CHERNIAEV et al., 2019; KAUSHIK; RAGHAVAN, 2010).

O processamento de um compósito termoplástico avançado não é uma tarefa simples, em razão das altas temperaturas de processamento, da viscosidade da matriz polimérica e da dificuldade de preenchimento em regiões internas do reforço. Portanto, fatores como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão (no caso dos polímeros semicristalinos), estabilidade térmica dos componentes, a forma e a dimensão dos materiais são parâmetros importantes que auxiliam na escolha do método adequado para o processamento (SAENZ-CASTILLO et al., 2019).

### 2.6.1 Moldagem por compressão a quente

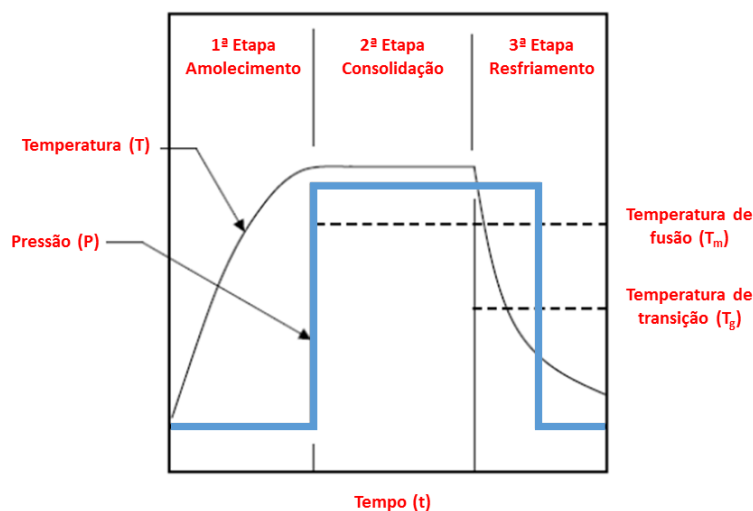
A técnica de moldagem por compressão a quente baseia-se no empilhamento de camadas de reforço e matriz no interior de um molde metálico preparado com desmoldante. Posteriormente, ocorre o fechamento do molde e este é levado a uma prensa hidráulica para que ocorra o aquecimento da matriz polimérica acima de seu ponto de fusão/amolecimento, de modo que exista um melhor contato entre os componentes e a difusão molecular entre as camadas (matriz/reforço). Por fim, realiza-se o resfriamento do material até a temperatura ambiente e o laminado é retirado do molde. Vale ressaltar que a espessura desejada para o compósito se encontra diretamente relacionada ao molde utilizado e a quantidade de camadas utilizadas no empilhamento, portanto, é importante que se calcule previamente a quantidade de camadas de acordo com a espessura desejada (PARDINI e NETO, 2006; BATISTA, 2015).

De acordo com Muzzy e Colton (1997) a técnica de moldagem por compressão a quente é caracterizada por 3 etapas, conforme apresentadas a seguir e ilustradas na Figura 8:

- 1ª etapa: conhecida como aquecimento. Consiste no aquecimento do material acima da temperatura de fusão ( $T_m$ ) para os polímeros semicristalinos ou da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para os polímeros amorfos;
- 2ª etapa: é realizada a consolidação do material, ou seja, mantém-se a temperatura já estabelecida na primeira etapa e uma pressão é aplicada sobre o molde, sendo esta definida de acordo com o material utilizado e por um tempo pré-estabelecido;

- 3ª etapa: denominada solidificação, é nesta etapa que o resfriamento (seja ele controlado ou não) do laminado ocorre mantendo-se a pressão constante até o material atingir a temperatura ambiente. Por fim, a pressão é retirada e o compósito é removido do molde. Importante ressaltar que esta etapa é muito importante para os materiais semicristalinos, pois impacta na cristalinidade do laminado e, conseqüentemente, nas propriedades finais do compósito.

Figura 8 – Etapas que caracterizam a moldagem por compressão a quente.



Fonte: Adaptada de Muzzy e Colton (1997).

Nas etapas descritas anteriormente quatro principais mecanismos ocorrem durante o processamento de um termoplástico sendo estes: a) impregnação do polímero nas fibras; b) fluxo transversal ou em direção às fibras ou a camada de fibras; c) cisalhamento interlaminar ao longo das fibras; d) deslizamento interlaminar entre as camadas em suas diferentes orientações. Os dois primeiros mecanismos são fundamentais para obtenção de um compósito com uma boa consolidação, pois auxiliam na redução dos vazios e no espaçamento entre as camadas, facilitando a adesão interlaminar do material obtido (NOGUEIRA; MARLET; REZENDE, 1999).

## 2.7 ANÁLISES TÉRMICAS PARA COMPÓSITOS

### 2.7.1 Comportamento viscoelástico de compósitos

Os materiais poliméricos são caracterizados por seu intenso comportamento viscoelástico, ou seja, apresentam simultaneamente características de um fluido viscoso e um sólido elástico. Portanto, quando estes materiais são submetidos a um carregamento mecânico, parte da energia é dissipada em forma de calor ou emissão acústica, enquanto outra parte é armazenada na forma de energia elástica (PAPANICOLAOU; ZAOUTSOS, 2019).

A viscoelasticidade é uma propriedade importante que permite caracterizar a usabilidade e o processamento dos materiais, especialmente para materiais compósitos os quais muitas vezes se torna difícil caracterizá-los devido à sua anisotropia e a presença de interface entre a matriz e o reforço. A análise dinâmico-mecânica (DMA) é uma técnica que permite estudar a mobilidade das cadeias poliméricas, a relaxação mecânica, a interação entre as fases constituintes, e também avaliar a interface entre a matriz, fibras de carbono e nanopartículas (HAPONIUK; TERCJAK, 2000; LIU et al., 2016; MANCIC et al., 2015; SHI; LIANG, 2008).

A partir das informações obtidas por DMA, por meio das curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$ , também é possível estudar o grau de emaranhamento ( $N$ ) e os fatores  $A$ ,  $b$ ,  $C$  e  $r$ , parâmetros estes que permitem entender melhor a eficiência do nanoreforço no comportamento mecânico dos compósitos; avaliar a existência ou não de interações entre o polímero e o nanoreforço; e o fator de correção que pode ser interpretado em termos de adesão interfacial entre o nanoreforço e o polímero (SANTOS et al., 2021; JYOTI et al., 2016; OOMMEN; GROENINCKX; THOMAS, 2000).

O grau de emaranhamento é determinado a partir das informações de  $E'$  e é calculado a partir da equação (1) (OOMMEN; GROENINCKX; THOMAS, 2000a).

$$N = \frac{E'}{6 \cdot R \cdot T} \quad (1)$$

Onde,  $E'$  é o módulo de armazenamento na temperatura estudada;  $R$  é a constante dos gases; e  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin.

O módulo de armazenamento representa a componente elástica do material e está associada a capacidade do material reter/armazenar energia. O aumento de  $E'$  a partir da adição dos BPs está relacionada a adesão interfacial e ao arranjo das cadeias poliméricas (OOMMEN; GROENINCKX; THOMAS, 2000b). Portanto, valores elevados de  $N$  sugerem uma menor interação entre as nanopartículas e uma forte interface entre os constituintes é esperada devido a redução da energia interfacial (JYOTI et al., 2016).

O segundo parâmetro calculado também a partir de  $E'$  é o fator  $r$  ou o fator de eficiência. Este fator permite determinar a eficácia das nanopartículas como reforço na matriz polimérica, fornecendo, portanto, informações sobre a interface dos *buckypapers* no compósito. Este fator foi calculado com base na equação de Einstein (equação (2)).

$$E_c = E_m(1 + rV_f) \quad (2)$$

Onde,  $E_c$  e  $E_m$  são os módulos de armazenamento da matriz e do compósito, respectivamente;  $V_f$  é a fração volumétrica de nanopartículas; e  $r$  é o fator de eficiência.

Por fim, o último parâmetro que foi possível de se obter a partir de  $E'$  é o fator  $C$ . Este fator contribui para o estudo da efetividade dos *buckypapers* de nanotubos de carbono em compósitos nanoestruturados. O Fator  $C$  está associado a redução de  $E'$  e a passagem do material pela temperatura de transição vítrea, de modo que a região vítrea é determinada pelas forças intermoleculares e a como ocorre o empacotamento da cadeia polimérica. É importante mencionar que para elevadas forças intermoleculares, maior será a energia requerida para a transição de uma fase vítrea para uma fase flexível ou borrachosa (HAMEED et al., 2007). O fator  $C$  é calculado a partir da equação (3) (HOEPFNER; HOEPFNER, 2017).

$$C = \frac{\left(\frac{E'_v}{E'_b}\right)_{\text{compósito}}}{\left(\frac{E'_v}{E'_b}\right)_{\text{material puro}}} \quad (3)$$

Onde,  $E'_v$  é o módulo de armazenamento na região vítrea e  $E'_b$  é o módulo de armazenamento na região flexível ou borrachosa.

A partir do  $\tan \delta$  é possível determinar o fator A, também conhecido como fator de adesão, que representa a existência ou não de possíveis interações entre o polímero e a nanopartícula (PANDEY et al., 2016). Este fator é baseado no critério de adesão proposto por Kubat et al. (1990), no qual  $\tan \delta$  pode ser descrito em função da fração volumétrica dos constituintes e é dependente de razão  $\tan \delta_c / \tan \delta_p$ . Fortes interações ocorrem na interface dos compósitos, as quais favorecem a redução da mobilidade da cadeia polimérica próximo a superfície das nanopartículas comparado as demais regiões da matrix, reduzindo, portanto, o valor de  $\tan \delta$  e do fator A. Além disso, um baixo valor do Fator A indica uma boa interação entre as fases constituintes. Considerando-se que o amortecimento do reforço e interface são muito baixos, desconsideram-se os valores na equação, de modo que para o cálculo do fator A a equação (4) é utilizada (KUBÁT; RIGDAHL; WELANDER, 1990):

$$A = \frac{1}{(1 - \phi_f)} \frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_p} - 1 \quad (4)$$

Onde,  $\phi_f$  é o amortecimento do reforço;  $c$  se refere ao compósito e  $p$  ao polímero.

Um baixo valor de A sugere um elevado grau de interação/adesão entre as fases constituintes. Quando  $A=0$ , a interação interfacial entre o polímero e a nanopartícula, não foi suficiente para modificar a adesão, enquanto  $A>0$  significa que não há interações que sejam capazes de reduzir a mobilidade macromolecular do polímero, revelando um aumento da adesão interfacial do laminado (JYOTI et al., 2016; KUBÁT; RIGDAHL; WELANDER, 1990).

Por fim, o último parâmetro a ser analisado é o fator de dissipação que fornece importantes informações sobre a interfase polímero e fibra. Neste caso, o amortecimento para compósitos poliméricos nanoestruturados dependerá da matriz e está associado as interações entre nanopartículas e matriz. O amortecimento da nanopartícula depende da matriz, permitindo a formação de camadas de interfase. Este fator de dissipação é

calculado de acordo com a equação (5) (PANDEY et al., 2016; PANDEY; SINGH; KAR, 2017; ROMANZINI et al., 2012).

$$\frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_p} = (1 - bV_f) \quad (5)$$

Sendo,  $V_f$  a fração volumétrica de nanotubos de carbono e  $b$  o parâmetro de correção da fração volumétrica de reforço.

O parâmetro de correção da fração volumétrica de reforço se deve à formação de camadas de interfase, resultante das interações entre as nanopartículas e polímero. Deste modo, este fator pode ser interpretado em termos de adesão interfacial entre a nanopartícula e o polímero, sendo considerada uma adesão fraca se  $b < 0$  e forte se  $b > 0$ .

A adição de *buckypapers* de CNT em um compósito polimérico impacta no comportamento viscoelástico do material, visto que pode promover um aumento da rigidez e amortecimento do laminado, além de otimizar a interface matriz e fibra. Díez-Pascual *et al.* (2012) observaram que adição de BP em termoplásticos de PEEK e PPS promovem ganhos de rigidez da matriz, apresentando um aumento de 32% e 38% , respectivamente, para o módulo de armazenamento ( $E'$ ) a 25°C e aumento de aproximadamente 90% de  $E'$  para ambos os materiais a 200°C. Adição de BP também afeta a  $T_g$ , revelando um aumento de 26°C e 31°C para os compósitos de PPS e PEEK, respectivamente. Além disso, como relatado por Lopes *et al.* (2010) a incorporação do BP em diferentes resinas epóxi ocasionou uma melhora da ordem de 60% e 130% no módulo de armazenamento do material, sendo este mesmo comportamento observado na resistência à tração dos materiais.

## 2.8 RESISTÊNCIA À FRATURA INTERLAMINAR

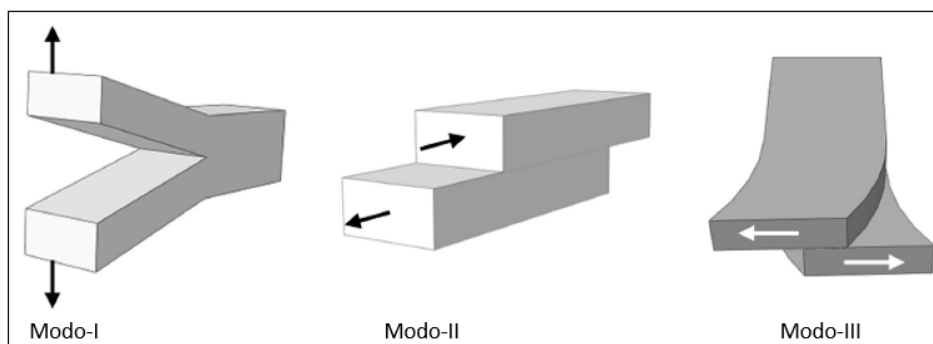
Compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono são amplamente utilizados como materiais estruturais na indústria aeroespacial, particularmente em aplicações que requerem redução de peso e alta performance (PINI et al., 2017). Dentro deste segmento os polímeros termorrígidos possuem a maior demanda de acordo com o

relatório da AVK – *Industrial Association of Reinforced Plastics* (SAUER; KÜHNEL; ELMAR, 2018). Entretanto, as matrizes termoplásticas apresentaram um crescimento de mercado com um investimento de 28,8% no ano de 2018 (SAUER; KÜHNEL; ELMAR, 2018), uma vez que os compósitos termoplásticos destacam-se por seus elevados valores de rigidez e de resistência mecânica, capacidade rápida de processamento (se comparado aos termorrígidos), reciclabilidade, elevada resistência à fratura, resistências química e ambiental, boa tolerância a danos e possibilidade de união de componentes a partir de técnicas de soldagem (STEWART, 2011; WANG et al., 2015).

É conhecido da literatura (FERREIRA MOTTA et al., 2020; LEE et al., 2012a; QUAN et al., 2020) que os compósitos possuem baixa resistência à fratura interlaminar, tornando-os suscetíveis a delaminação e, portanto, limitando sua aplicação nas diversas áreas da engenharia. A delaminação é uma das principais causas de falha em um material compósito, podendo ser causadas devido ao acúmulo de tensões entre o reforço e a matriz e ainda é um dos grandes desafios na utilização de compósitos poliméricos em aeronaves, uma vez que é considerada uma das falhas mais severas e que ocasiona uma redução significativa da vida em fadiga de um determinado componente. A delaminação geralmente ocorre devido às propriedades relativamente inferiores dos laminados na direção transversal (ESKIZEYBEK; YAR; AVCI, 2018; LI et al., 2019).

Os tipos de falhas interlaminares apresentadas pelo compósito podem ser diferentes de acordo com o carregamento, sendo classificadas em: carregamento por tração (Modo I), cisalhamento (Modo II) e rasgamento (modo III), conforme apresentado na Figura 9 (DIKSHIT; BHUDOLIA; JOSHI, 2017).

Figura 9 – Tipos de carregamentos para a indução da trinca.



Fonte: DIKSHIT, BHUDOLIA e JOSHI (DIKSHIT; BHUDOLIA; JOSHI, 2017).



A melhoria na resistência à delaminação dos compósitos pode resultar em uma melhor resistência a danos e, conseqüentemente, melhor desempenho e vida do material. Nos últimos anos diversas estratégias estão sendo desenvolvidas para melhorar a resistência à fratura e à delaminação, como o aumento da ductilidade da matriz a partir da adição de nanopartículas, alteração da configuração das fibras e adição de *interlayers* entre as camadas de fibras (DIKSHIT; BHUDOLIA; JOSHI, 2017; ESKIZEYBEK; YAR; AVCI, 2018; SRIVASTAVA et al., 2017).

A utilização de CNT para o aumento da dureza da matriz tem sido promissora no desenvolvimento de compósitos multifuncionais, contribuindo com melhorias nas propriedades físicas do material, tais como elevada rigidez específica e boas propriedades elétricas e térmicas do compósito (SRIVASTAVA et al., 2017). Com o intuito de solucionar as limitações do uso dos CNTs em compósitos poliméricos, conforme já mencionado nesta tese de doutorado, a utilização de BPs pode ser uma alternativa na obtenção de materiais nanoestruturados multifuncionais. A estrutura porosa dos BPs favorece a impregnação deste material pela matriz polimérica fortalecendo a interface do laminado e, conseqüentemente, favorecendo a resistência à fratura interlaminar do material (LIU; SHEN; ZHOU, 2016).

Alguns estudos realizados mostram a viabilidade e a melhoria gerada pela adição de BP de CNT, como o trabalho reportado por Liu, Shen e Zhou (2016) que obtiveram uma melhora de 74% e 82 % em  $G_{IC}$  (tenacidade à fratura em modo I) e  $G_{IIC}$  (tenacidade à fratura em modo II), respectivamente, para compósitos de epóxi/fibras carbono unidirecionais/BP. Chen, Li e Yu (2014) estudaram a influência da adição do BP em um compósito de resina fenólica/fibras de carbono unidirecionais e dois conjuntos foram estudados, sendo o conjunto 1 composto BP apenas em uma pequena extensão à frente da trinca e o conjunto 2 composto por BP em toda a extensão após a pré-trinca. Neste estudo, os autores observaram que quando os compósitos foram submetidos ao ensaio de DCB, de modo que o BP promoveu um aumento de 26 e 29% para o conjunto 1 e 2, respectivamente, na propagação inicial da trinca. Além disso, durante a propagação interlaminar da trinca observou-se, ainda, um aumento de 22% e 51% para o conjunto 1 e 2, respectivamente.

Li et al. (2019), estudaram a propagação da fratura interlaminar em um compósito unidirecional de fibra de vidro/epóxi e observaram que a adição do BP no laminado promoveu aumento da resistência a fratura interlaminar de até 84% no estágio inicial e

180% na fase estável de propagação do material quando este foi submetido a um carregamento de tração (modo I). Ao submeter o material ao carregamento cisalhante (modo II), a incorporação do BP promoveu ganhos de até 55%. Khan e Kim (2012) observaram um aumento de 104% na resistência a fratura interlaminar em modo II quando BP (10% em massa) de nanofibras de carbono foram adicionados a um compósito de epóxi reforçado com fibras de carbono unidirecionais.

A avaliação da resistência à fratura interlaminar é muito importante para o conhecimento do comportamento mecânico dos compósitos poliméricos. Além disso, a maioria dos modelos utilizados avaliam a delaminação de maneira fenomenológica. Portanto, esses modelos fornecem apenas informações para aplicações em engenharia, faltando informações para o entendimento dos mecanismos físicos dos fenômenos envolvidos (AMARAL et al., 2015). Esta falta de entendimento dos mecanismos de propagação de trinca em fadiga pode induzir a uma superestimação dos componentes de uma aeronave para que os mesmos atinjam os critérios de segurança e integridade estrutural. De acordo com Griffith (1921), o processo de propagação da trinca envolve a criação de novas superfícies, as quais requerem uma dissipação de energia. Portanto, adotar uma abordagem física baseada no balanço de energia permite correlacionar o comportamento macroscópico com os micromecanismos da fratura, em condições estáticas ou dinâmicas.

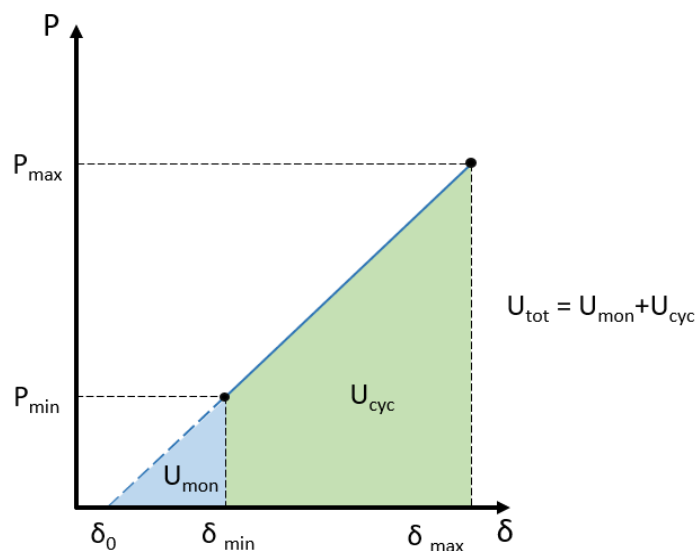
Referente aos dados obtidos a partir dos ensaios de fadiga, poucas são as normas disponíveis para avaliação da resistência a fratura interlaminar. Porém, os dados usualmente são estudados a partir da lei de Paris, o qual se baseia na mecânica da fratura e é um método efetivo para se estudar a delaminação. A relação de Paris utilizada neste trabalho foi:

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta\sqrt{G})^n = C[(\sqrt{G_{max}} - \sqrt{G_{min}})^2]^n \quad (6)$$

Onde  $C$  e  $n$  são parâmetros de ajuste da curva;  $G_{max}$  e  $G_{min}$  são a taxa de liberação de energia de deformação (SERR – *Strain energy release rate*), máxima e mínima, em um ciclo de fadiga.

A lei de Paris adotada para analisar os dados de fadiga é uma abordagem fenomenológica, resultando em uma lacuna entre o comportamento macroscópico e os micromecanismos da fratura. Portanto, a energia de deformação dissipada durante os ensaios de fadiga pode ser calculada de acordo com a metodologia desenvolvida por Pascoe (PASCOE, 2016). Nesta metodologia, assume-se que a elasticidade linear é equivalente a energia de deformação armazenada na amostra. Portanto, a energia monotônica ( $U_{mon}$ ) corresponde à quantidade de energia armazenada nos ciclos iniciais, quando o deslocamento aumenta de  $\delta_0$  para  $\delta_{min}$ . Subsequentemente, outra quantidade de energia é incorporada devido aos deslocamentos de  $\delta_{min}$  para  $\delta_{max}$ , e se não existir dissipação de energia, a energia retornará ao dispositivo de teste durante o descarregamento da amostra. Esta energia é geralmente chamada de energia cíclica ( $U_{cyc}$ ). Logo, durante o ensaio de fadiga sob controle de deslocamento e sem dissipação de energia, a energia do sistema ( $U_{tot} = U_{cyc} + U_{mono}$ ) permanece constante. O esquema desta metodologia utilizada encontra-se ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – Esquema representativo de força *versus* deslocamento para um ensaio de fadiga em um material linear elástico sob controle de deslocamento.



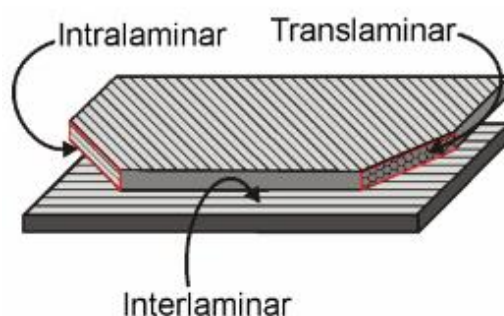
Fonte: Adaptado de Pascoe, 2016.

## 2.9 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA PARA COMPÓSITOS

Os avanços na área dos materiais compósitos e o conhecimento adquirido ao longo dos anos favoreceu o desenvolvimento de componentes aeronáuticos de alto desempenho, conseqüentemente, impactando em uma maior necessidade de se entender por completo os processos fundamentais de falha de um determinado componente (KUMAR et al., 2012; NICOLAIS; FRANCO, 2012). Portanto, a análise fractográfica é uma ferramenta muito utilizada que permite identificar os aspectos referentes à falha, além de contribuir com uma abordagem física para os resultados obtidos de um ensaio mecânico (EKHTIYARI; SHOKRIEH; ALDERLIESTEN, 2020).

Os materiais compósitos, por definição, são materiais heterogêneos e anisotrópicos, o que resulta em modos de falha complexos. Há diversos fatores que podem influenciar o modo de falha de um compósito, como por exemplo: o número de camadas; a sequência de empilhamento; a direção do carregamento; condições ambientais (como umidade, radiação ultravioleta (UV)), de modo que a análise seja mais complexa quando comparada aos materiais metálicos. Os modos de falha podem ser associados a falhas na matriz, sendo as falhas interlaminares (delaminação entre as camadas) e intralaminares (ocorre ao longo do comprimento e pode provocar a separação da fibra da matriz no comprimento da fibra), ou por quebra de fibras como as falhas translaminares (esta falha ocorre através da espessura e provoca a ruptura das fibras), conforme apresentado na Figura 11 (NICOLAIS e FRANCO, 2012).

Figura 11 – Tipos de falhas geralmente apresentadas por compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas.



Fonte: JOLLIVET e GREENHALGH (2015).

A metodologia adotada em um estudo fractográfico divide-se em duas etapas principais: observações microscópicas e macroscópicas. No âmbito macroscópico

usualmente se identifica o local em que se iniciou a falha, enquanto no âmbito microscópico, confirmam-se as informações obtidas macroscopicamente. Além disso, a direção de propagação e os mecanismos de falhas que ocorreram no material são usualmente investigados com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir das observações microscópicas pode se obter a causa raiz da falha, ou seja, identificar se a falha ocorreu por um carregamento de tração ou compressão, propagação em modo I, II ou III, por carregamento de fadiga, defeitos de manufatura ou degradação ambiental (JOLLIVET; GREENHALGH, 2015).

O processo de falha em compósitos ocorre primeiramente pela presença de um dano que requer baixo consumo de energia (falha de interface ou matriz), enquanto os últimos estágios (quebra de fibra) requerem um nível de energia mais significativo (JOLLIVET; GREENHALGH, 2015). Além da identificação e documentação da morfologia da falha presente em um componente aeronáutico, também é importante obter informações que auxiliarão na determinação das causas da falha. Portanto, as etapas básicas a serem seguidas são: classificação do tipo de falha, mapeamento da trinca e análise química da superfície da fratura quando necessária (REZENDE 2007).

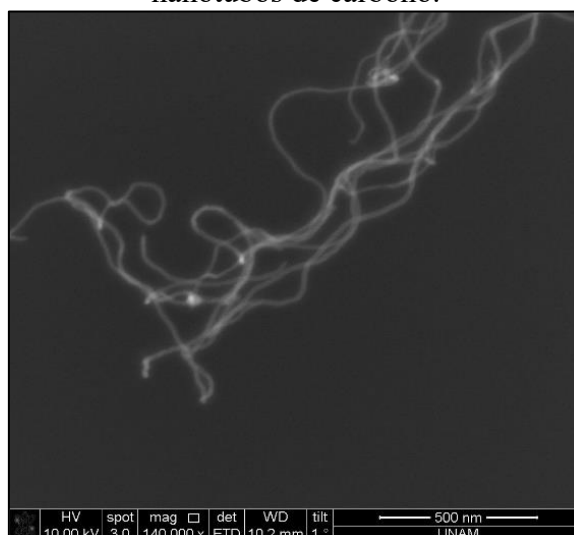
Compósitos submetidos a ensaios de propagação da fratura interlaminar em modo I tendem a apresentar a superfície da fratura com elevada rugosidade com aspectos de fibras fraturadas, *fiber imprints* e marcas de rios, falhas estas que ocorrem na matriz e são oriundas da unificação progressiva de diversos planos de fraturas vizinhos (CÂNDIDO et al., 2012; GREENHALGH, 2009). Já em modo II, o dano da matriz aumenta a formação de cuspídes (que vem da palavra *cusp* e é definida como lamelas de matriz inclinadas e que ocupam o intervalo entre fibras) e *scallops* (são formatos de conchas ou fratura da matriz em forma concava que é resultante da separação de cuspídes na superfície da fratura) resultantes da coalescência de fendas uniformemente espaçadas, sendo observadas inicialmente em um ângulo de 45° em relação ao plano do laminado e a morfologia desses eventos fornecem informações sobre a qualidade da interface fibra/matriz (EKHTIYARI; SHOKRIEH; ALDERLIESTEN, 2020; JOLLIVET; GREENHALGH, 2015).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização desta tese, os *buckypapers* foram processados com nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) fornecidos pela empresa alemã Nanografi na forma de aglomerados e funcionalizados com o grupo carboxila (COOH). As principais propriedades deste material se encontram na Tabela 1 e os resultados provenientes da microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono são apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Micrografia obtida a partir da microscopia eletrônica de transmissão do nanotubos de carbono.



Fonte: Nanografi (2019).

Para a consolidação dos laminados foram utilizados dois *semipregs*, sendo um de PAEK/fibras de carbono (Toray Cetex® TC1225) e outro de PEI/fibras de carbono (Toray Cetex® TC1000 Premium) ambos fornecidos pela empresa *Toray Advanced Composites*. As fibras de carbono presentes nos *semipregs* são tecidos com arranjo 5 HS (*Harness Satin*). As principais propriedades dos *semipregs* são apresentadas na Tabela 2. O surfactante Triton X-100® foi utilizado para auxiliar na dispersão dos MWCNT durante a fabricação do BP, e foi fornecido pela empresa *Labsynth*. Este surfactante consiste em

um líquido viscoso, incolor, com pH entre 6,0 e 8,0, temperatura de ebulição de 200°C e densidade de 1,07 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 1 - Principais propriedades dos MWCNTs utilizados.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Densidade	2,4 g/cm <sup>3</sup>
Pureza	92% em massa
Cor	Preto
Diâmetro interno	8-10 nm
Diâmetro externo	5-15 nm
Comprimento	1-3 µm
Área específica de superfície	290 m <sup>2</sup> /g
Condutividade elétrica	98 S/cm
Método de preparação	CVD*

\* *Chemical vapor deposition* – deposição de química de vapor

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 – Propriedades dos *semipregs* de PAEK/CF e PEI/CF utilizados para o processamento dos compósitos.

<b>Propriedade</b>	<b>PAEK/CF</b>	<b>PEI/CF</b>
Densidade	1,53 g/cm <sup>3</sup>	1,51g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de transição vítrea	147 °C	217 °C
Temperatura de fusão	305 °C	-
Temperatura de cristalização	263 °C	-
Temperatura de processamento	320-380 °C	320-350 °C
Conteúdo de matriz em massa	42 %	42%
Espessura de uma camada consolidada	0,31 mm	0,32 mm
Resistência à fratura interlaminar (G <sub>IC</sub> )	2249 J/m <sup>2</sup>	-

Fonte: Toray Advanced Composites (2019).

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com o intuito de identificar a presença de grupos funcionais nos nanotubos de carbono. A análise foi realizada em um espectrômetro da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 100 com os seguintes parâmetros: faixa do espectro de

4000 a  $650\text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , 10 varreduras e modo de refletância (ATR – *Attenuated total reflection*). Para essa análise foram utilizadas amostras de nanotubos de carbono não funcionalizados (para efeito de comparação) e funcionalizados, bem como o BP processado.

### 3.3 ELETROFIAÇÃO DE MANTAS POLIMÉRICAS DE PEI

O processo de eletrofiação foi utilizado com o intuito de produzir mantas poliméricas de PEI para serem utilizadas como substrato durante a filtração e obtenção dos *buckypapers*. Tal iniciativa tem como objetivo auxiliar em uma boa adesão interfacial do compósito, além de facilitar o manuseio do BP durante o empilhamento dos *semipregs*. Vale ressaltar que a eletrofiação do PAEK não pode ser realizada neste trabalho, uma vez que nenhum solvente disponível em nossos laboratórios foi capaz de solubilizar totalmente esta matriz polimérica. Além disso, por se tratar de um material relativamente recente, não foi encontrado na literatura nenhum solvente que solubilize o material de maneira efetiva.

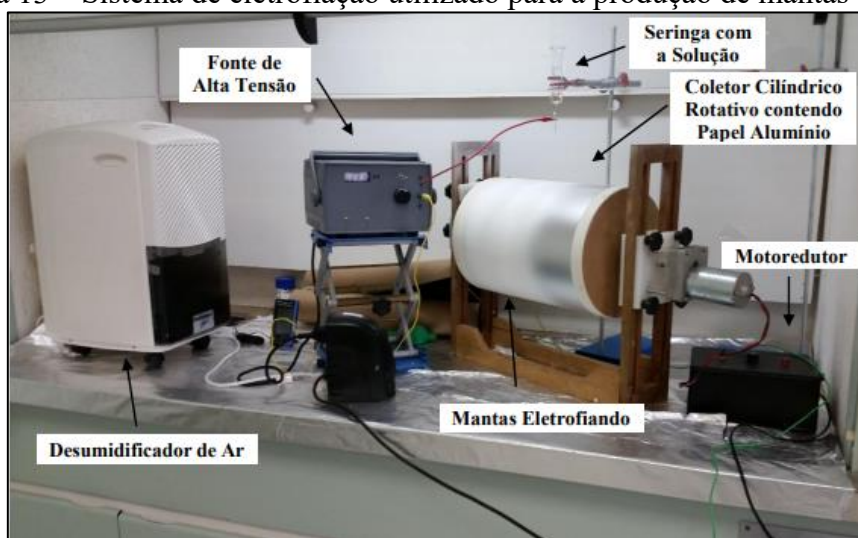
O sistema de eletrofiação por gravidade utilizado é apresentado na Figura 13, sendo constituído pelos seguintes itens:

- Fonte de alta tensão, 0 a 30 Kv, da marca Faísca;
- Coletor composto por um cilindro aterrado e que é rotacionado por um moto redutor modelo MRT910 da marca Tekno;
- Para quantificar a rotação do cilindro coletor utilizou-se um tacômetro da marca Minipa, modelo MDT2238A;
- Desumidificador modelo Desidrat Plus da marca Thermomatic: este equipamento foi utilizado para auxiliar no controle da umidade durante o processamento das mantas de PEI;
- Seringa de vidro com capacidade para 20 mL de solução, com encaixe de aço inox e agulha de inox tipo Hamilton;
- A coleta de informações a respeito da umidade e temperatura foi realizada por um termo-higrômetro da marca Minipa, modelo MT-241;



Para o processamento das mantas poliméricas primeiramente uma solução de 15% m/m de PEI foi solubilizada em uma mistura de n-metil pirrolidona/dimetilacetamida (NMP/DMAC) na proporção de 7:3 em volume. Posteriormente, utilizaram-se os seguintes parâmetros para a eletrofição das mantas: agulha de aço inox de 8 mm de comprimento e diâmetro de 2 mm, rotação do cilindro de 60 rpm, tensão aplicada de 19 kV, distância de trabalho (distância entre a agulha e o coletor) de 8 mm, umidade do ar de 50 %, temperatura de 21 °C e tempo de coleta de 3 h. Estes parâmetros foram definidos a partir de estudos realizados previamente em nosso laboratório.

Figura 13 – Sistema de eletrofição utilizado para a produção de mantas de PEI.



Fonte: Oliveira (2016).

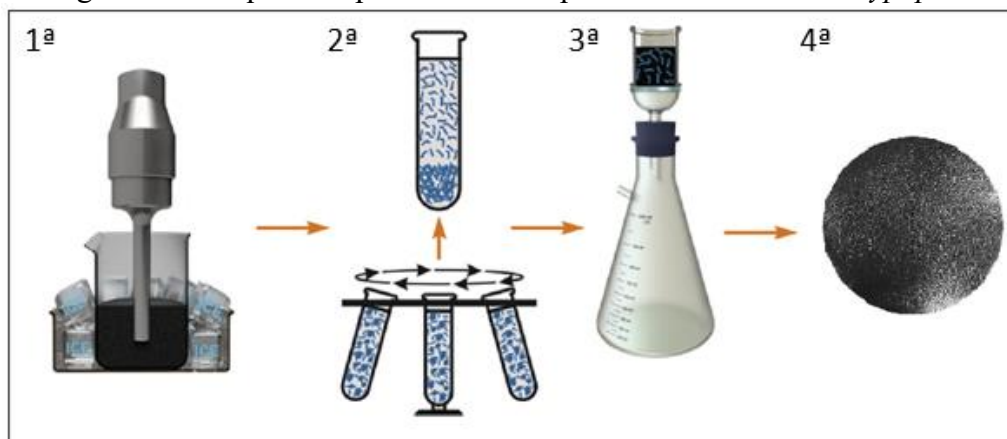
### 3.4 PROCESSAMENTO DOS *BUCKYPAPERS*

O processamento dos BPs foi realizado de acordo com trabalhos disponíveis na literatura (CHEN; LI; YU, 2014; HAN et al., 2015; LIU; SHEN; ZHOU, 2016; ROJAS et al., 2019b), utilizando a técnica de filtragem a vácuo. O processamento consiste basicamente em quatro etapas, conforme apresentado na Figura 14:

- 1ª etapa: dispersão de 50 mg de MWCNT em 100 mL de água deionizada com 1g do surfactante Triton X-100® realizada em uma ponteira ultrassônica da marca Hielscher (modelo UP400st);

- 2ª etapa: após a dispersão dos MWCNT a suspensão obtida foi centrifugada durante 30 min a 4000 rpm em uma centrífuga da marca Kasvi (modelo K14-4000);
- 3ª etapa: a suspensão foi filtrada a vácuo, em um sistema de filtração Millipore, com auxílio de uma membrana de nylon® (0,45 µm) ou membrana de nylon e manta eletrofiadas de PEI. Posteriormente, foi realizada a lavagem do BP preparado com acetona (30 mL) e álcool isopropílico (30 mL) para remoção do surfactante;
- 4ª etapa: Secagem do *buckypaper* em estufa a vácuo a temperatura de 100 °C por 8 h com posterior remoção do mesmo da membrana de nylon.

Figura 14 – Esquema representativo do processamento dos *buckypapers*.



Fonte: Adaptada de Rojas et al. (2019).

De acordo com o trabalho de Rojas *et al.* (2019) foram definidos o tempo de dispersão (40 min) e amplitude (40%) a serem empregados durante a primeira etapa de processamento do BP para promover uma solução bem dispersa e sem danos a estrutura dos MWCNTs. Porém, neste trabalho foi avaliada a influência da potência da ponteira de ultrassom utilizada durante o processamento do BP. Portanto, foram processadas três amostras de BP todas com 40% de amplitude, por um intervalo de tempo de 40 min, pulso de 10 *on* e 5 *off* e potências de 50 W, 75 W e 100 W. Após a definição dos melhores parâmetros de processamento, processaram-se dois conjuntos de BP sendo um com manta (BP-CM) e outra sem a manta (BP-SM) de PEI. Portanto, a diferença se encontra na terceira etapa de processamento, sendo um conjunto filtrado apenas sob a membrana de

nylon e outra feita sobre a membrana de nylon e duas camadas de manta polimérica de PEI.

Para a realização dos ensaios mecânicos de ENF e DCB foram processados *buckypapers* com dimensões de (300 x 100) mm<sup>2</sup>. As quatro etapas foram mantidas, porém a suspensão preparada na 1ª etapa era composta de 1 g de MWCNT, 1800 mL (1,8 L) de água deionizada e 18 g de surfactante (Triton X-100).

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS *BUCKYPAPERS*

Posteriormente a obtenção dos BP, as amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

- **Morfologia:** as amostras de BP tiveram sua secção transversal recobertas com uma fina camada de ouro (~5 nm) e foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (*Field Emission Gun*) da Tescan modelo Mira 3, disponível no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em São José dos Campos. As imagens foram obtidas a partir do feixe secundário de elétrons, com uma distância de trabalho de 5 mm e corrente de 5 kV;
- **Porosidade:** os diâmetros médios dos poros foram obtidos a partir da análise de porosidade que foi realizado em um porosímetro de mercúrio da marca *Quantachrome Instruments*, modelo Poromaster que se encontra disponível no laboratório de Caracterização de Compósitos no Departamento de Materiais e Tecnologia da Unesp, Campus de Guaratinguetá. Esta análise foi realizada à pressão de 170 MPa e tempo de pausa de 30 s, ou seja, tempo que o equipamento deve ficar em cada nível de pressão;
- **Defeitos:** foi utilizada a espectroscopia Raman para verificar possíveis danos na estrutura dos MWCNT durante o processamento dos BPs. Para esta análise foi utilizado um espectrômetro Raman Horiba LabRAM HR *Evolution microscope* disponível no INPE em São José dos Campos. Os parâmetros utilizados para esta análise foram: fonte de excitação de radiação de 325 nm e um ponto de laser com diâmetro de 1,54 µm para identificar dispersões típicas de estruturas de carbono.

Os espectros foram registrados a partir da varredura da região de 1000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  a partir de 3 acumulações de 30 s.

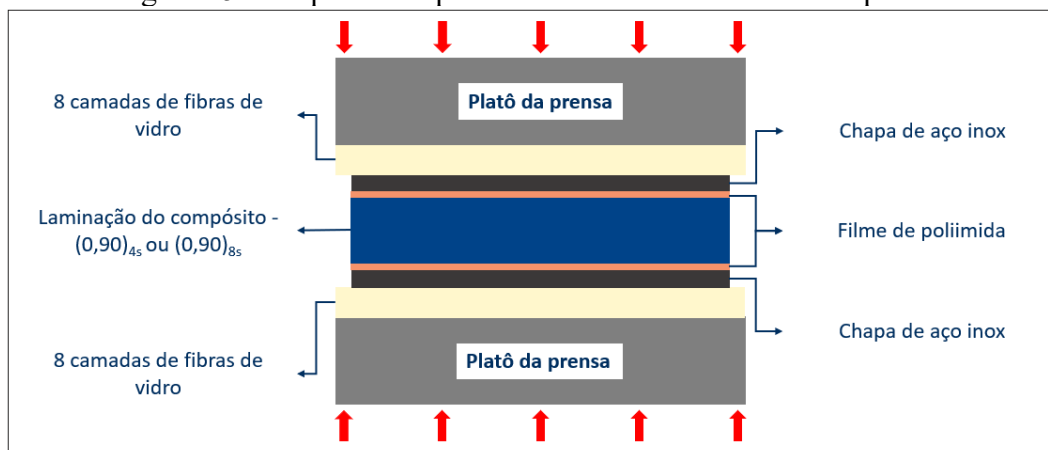
- **Cristalinidade:** o impacto da potência da sonificação na estrutura cristalina dos BP foi determinada a partir da difratometria de raios-X (DRX), a temperatura ambiente em um equipamento da Bruker modelo V8 Advance Eco, disponível na Unesp – Campus Guaratinguetá, com tubo de Cobre (Cu) de comprimento de onda de 1,5418 Å, voltagem de 40 kV e corrente de 25 mA. A velocidade de varredura foi de 10 °/min e incremento angular de 0,01 ° para resultar numa boa qualidade do sinal. O difratograma foi obtido na região de  $2\theta = 10\text{-}50$  °.

### 3.6 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CARBONO E BUCKYPAPERS

Para execução deste trabalho os laminados foram processados via moldagem por compressão a quente. Na primeira etapa do trabalho foram processados laminados em um molde de aço inox com dimensões de (70 x 70 x 1,24) mm, previamente preparados com desmoldantes líquido (Polidesmo 55) e sólido (filme de poliimida). A escolha de ambos os desmoldantes é devido à resistência térmica de ambos a elevadas temperaturas (até 400 °C). Além disso, o molde utilizado atendeu às condições de temperatura, pressão e condução de calor exigidas durante o processamento dos laminados. Na primeira etapa do trabalho foram processados seis conjuntos de laminados sendo: PEI/CF, PEI/CF/BP-CM, PEI/CF/BP-SM, PAEK/CF, PAEK/CF/BP-CM e PAEK/CF/BP-SM; no qual PEI e PAEK correspondem aos polímeros termoplásticos, CF se refere às fibras de carbono e BP-CM e BP-SM referem-se aos *buckypapers* com e sem manta de PEI, respectivamente. Estes laminados foram obtidos a partir do empilhamento de quatro camadas de *semipregs* com configuração (0,90)<sub>2s</sub>. Nos laminados com BP, este foi inserido na região central do laminado, ou seja, após a segunda camada de *semipreg*.

Para o processamento dos laminados da primeira etapa foi utilizada uma prensa hidráulica com aquecimento e resfriamento controlados da marca Carver, série Monarch, modelo CMV100H-15-X, disponível no Laboratório de Metalurgia do DMT/UNESP. O esquema de processamento dos laminados na prensa encontra-se exemplificado na Figura 15.

Figura 15 – Esquema do processamento dos laminados na prensa.



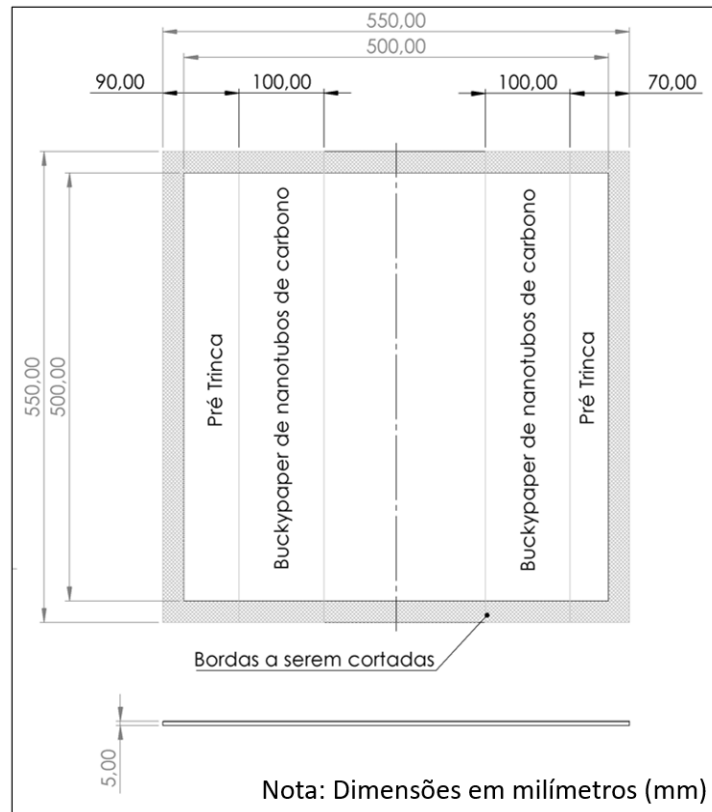
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na segunda etapa do trabalho foram processados laminados com dimensões de (500x500x5) mm em parceria com a empresa *Toray Advanced Composites* para a obtenção dos corpos de provas para os ensaios estáticos e dinâmicos de DCB e ENF. A configuração adotada foi  $(0,90)_{8s}$ . Ressalta-se que cada laminado foi processado com a presença de duas regiões com pré-trinca na região central do compósito obtidas a partir da inserção de um filme de poliimida de espessura de  $0,13\mu\text{m}$ , de modo que apresenta um comprimento de 63 mm e 45 mm, conforme apresentado na Figura 16. Para os compósitos com adição de BP, estes foram inseridos na região central do laminado, ou seja, após a nona camada e foi inserida logo à frente da pré-trinca. Os laminados processados nesta segunda etapa são os materiais de controle (PEI/FC e PAEK/FC) e PAEK/CF/BP-CM e PEI/CF/BP-CM com adição de BP e mantas de PEI.

Os parâmetros de processamento dos materiais foram baseados nas informações contidas nos respectivos *datasheets*, bem como nas análises de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA) realizadas previamente nos *semipregs* e nos polímeros recebidos. Portanto, os laminados de PAEK e PEI foram aquecidos até  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente e um patamar de 30 min foi realizado para garantir a homogeneização da temperatura. Posteriormente, aplicou-se a pressão de 10 e 15 bars para os laminados de PAEK e PEI, respectivamente e um novo patamar de 30 min foi realizada para promover a consolidação dos materiais. Por fim, manteve-se as respectivas pressões e o material foi resfriado até a temperatura ambiente. O ciclo para o processamento de cada material é apresentado na Figura 17.

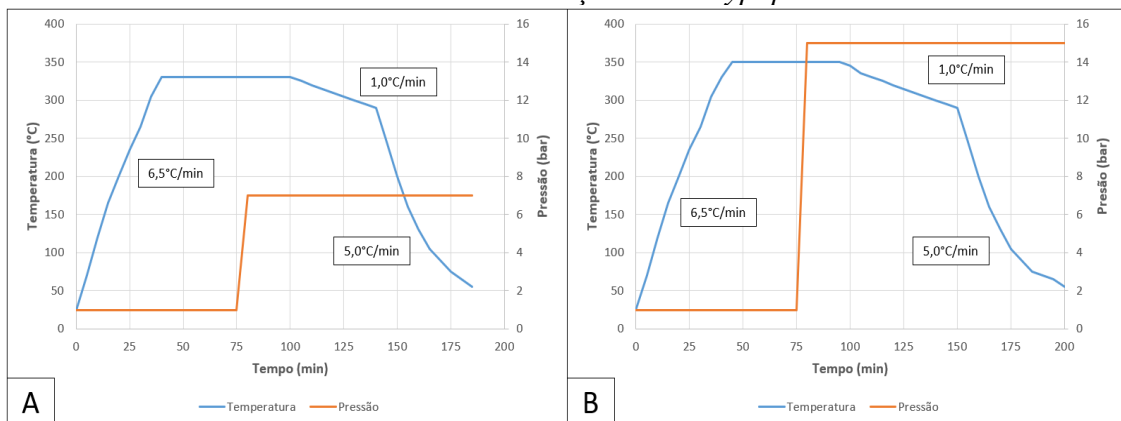
Ressalta-se que em ambas as etapas de processamento a porcentagem de CNT foi de 3% em massa.

Figura 16 – Esquema dos laminados processados na segunda etapa do trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 – Ciclo de processamento para os compósitos (a) PAEK/FC e (b) PEI/FC, ambos com e sem adição de *buckypapers*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.7 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A caracterização térmica tem como objetivo avaliar os *semipregs* e os polímeros puros recebidos para definir corretamente os parâmetros de processamento via moldagem por compressão a quente. Além disso, foi avaliada a influência da adição de BP e de mantas eletrofiadas de PEI no comportamento térmico dos compósitos de PEI/CF e PAEK/CF. Portanto, para o cumprimento desta etapa foram realizadas as análises de TGA, DSC e DMA. Para os ensaios de TGA e DMA foram analisadas 10 amostras, sendo estas: PEI e PAEK puros, *semipreg* de PEI/CF e de PAEK/CF, PEI/CF e PAEK/CF (consolidados), PEI/CF/BP-CM e PAEK/CF/BP-CM e PEI/CF/BP-SM e PAEK/CF/BP-SM. Já para a análise de DSC foram analisadas 5 amostras, com exceção das amostras de PEI, uma vez que a matriz polimérica é amorfa permitindo apenas a obtenção da  $T_g$  o que foi feito de forma mais precisa por meio do DMA.

#### 3.7.1 Termogravimetria (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento da SII Nanotechnology - Seiko Modelo TG/DTA 6200, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) da UNESP – Campus Guaratinguetá. Para a realização das análises os seguintes parâmetros foram empregados: massa de aproximadamente 10 mg, porta amostra de platina, taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , faixa de temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  e alumina como material de referência.

#### 3.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no equipamento da PerkinElmer modelo DSC 8000 disponível no DMT da UNESP – Campus Guaratinguetá. As análises de DSC foram realizadas em *dual scan*, ou seja, foram aquecidas, resfriadas e aquecidas novamente. Os parâmetros utilizados durante a

análise foram: porta amostra hermético de alumínio, taxa de aquecimento e de resfriamento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e faixa de temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  e massa aproximada de 5 mg.

### 3.8 AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS.

Após o processamento dos compósitos as interfaces dos *buckypapers* com os respectivos *semipregs* e a qualidade de compactação foram avaliadas a partir da microscopia óptica e do ultrassom. Portanto, para a análise de microscopia as amostras foram seccionadas em uma máquina de corte com disco diamantado, lixadas com granulometrias de 220 a 1500 em uma politriz automática Allied MetPrep 3, e polidas com pasta de diamante de  $5\text{ }\mu\text{m}$  e  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Por fim, após a preparação das amostras estas foram analisadas em um microscópio óptico da marca Zeiss modelo AxioImager Z2m disponível no DMT da UNESP – Campus Guaratinguetá.

A inspeção por ultrassom *C-scan* foi realizada para avaliar eventuais defeitos induzidos nos laminados durante o processamento, como vazios ou delaminações. Esta análise foi realizada pela empresa *Toray Advanced Composites*, em um equipamento Sonotron NDT. Os dados foram obtidos a partir do método de pulso-eco com transdutor plano de 10 MHz e o de 13 DB.

### 3.9 ESTUDO DA CONTRIBUIÇÃO DO *BUCKYPAPER* NAS PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS

As análises de DMA foram realizadas em duas etapas, na qual na primeira estudou-se a influência de BP com e sem manta de PEI por meio dos fatores *A*, *b*, *C*, *r* e grau de emaranhamento. Posteriormente, a análise de DMA foi realizada utilizando-se o método sobreposição tempo-temperatura (*Time-Temperature Superposition – TTS*) para avaliar a estabilidade a longo prazo dos materiais em estudo.

Análises de DMA para estudar a contribuição do BP por meio dos fatores *A*, *b*, *r*, e *C* foram realizadas em equipamento da SII *Nanotechnology* – SEIKO modelo DMS



6100. Os parâmetros para estas análises foram: modo de flexão (*dual cantilever*), atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup>, amplitude de oscilação de 10 μm, frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup>, dimensões das amostras de (55x10x1,3) mm e faixa de temperatura de 30 °C a 250 °C para os laminados de PEI e de 30°C a 220°C para os laminados de PAEK.

A análise de DMA, para aplicação do método sobreposição tempo-temperatura (TTS), foi realizada na *Technology University of Delft (Holanda)* em um equipamento da *TA Instruments*, modelo RSA G2 equipado com o software Trios. Inicialmente, uma análise dinâmica foi realizada com uma frequência de 1Hz, deformação de 0,1%, na faixa de temperatura de 50 °C a 250 °C, taxa de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup>, atmosfera inerte de nitrogênio (40 mL.min<sup>-1</sup>), e no modo de flexão de três pontos (*three point bending*). Para avaliar a estabilidade em longo prazo o método de sobreposição tempo-temperatura foi utilizado. Neste caso, uma varredura de frequência na faixa de 0,1 Hz a 20 Hz foi realizada, em uma faixa de temperatura de 30 °C a 250 °C. A curva mestre foi construída em três temperaturas diferentes (40 °C, 80 °C e 120 °C) compreendidas antes da transição vítrea dos laminados.

A energia de ativação ( $E_a$ ) na região da transição vítrea foi calculada de acordo com os valores de  $\tan \delta$  em função da frequência. Os materiais em estudo possuem temperaturas de transição vítrea diferentes, portanto, a energia de ativação foi obtida em diferentes faixas de temperatura. A faixa de temperatura adotada para os laminados de PAEK e PEI foi de 190 °C – 250 e 180 °C – 240 °C, respectivamente. Os dados obtidos foram ajustados a partir da equação de *Arrhenius* e a energia de ativação foi calculada (equação (7)).

$$\ln \nu = \ln \nu_0 - \frac{E_a}{RT} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

Onde  $E_a$  é a energia de ativação;  $T$  é a temperatura;  $R$  é a constante ideal dos gases com valor de 8.314 J.mol.K<sup>-1</sup>.

O fator de deslocamento ( $aT$ ) foi utilizado para deslocar as curvas e construir as curvas mestres, sendo estes obtidos na faixa de 30 °C a 250 °C, de acordo com o modelo

de *Williams, Landel e Ferry* (WLF) (ESPEJO; CARRIÓN-VILCHES; BERMÚDEZ, 2014):

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (8)$$

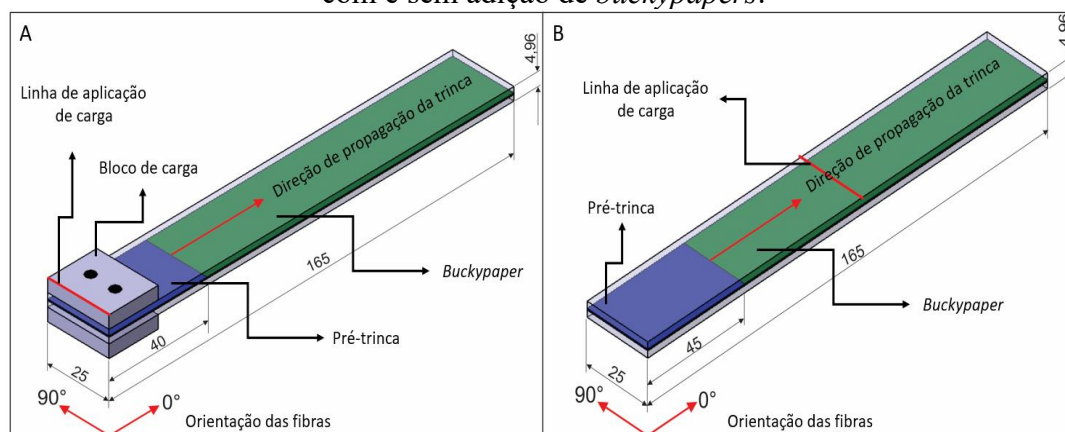
Onde,  $a_T$  é o fator de deslocamento;  $T_0$  é a temperatura de referência de 120 °C para os laminados de PAEK e 200 °C para os laminados de PEI; e  $C_1$  e  $C_2$  são constantes.

### 3.10 ENSAIOS MECÂNICOS

Um dos principais objetivos da tese foi avaliar a influência da adição dos *buckypapers* de nanotubos de carbono na resistência à fratura interlaminar de compósitos de PEI/CF e PAEK/CF. Portanto, foram realizados os ensaios mecânicos de DCB e ENF em condições estáticas e dinâmicas. Estes ensaios mecânicos foram realizados em parceria com a *Technology University of Delft (Holanda)*, no laboratório *Aerospace Structures and Materials*.

Após as etapas de processamento e caracterização, os laminados foram cortados em uma máquina equipada com um disco diamantado. A geometria e dimensões das amostras foram baseadas nas normas ASTM D5528-13 e ASTM D7905-14 para os ensaios de DCB e ENF, respectivamente. Uma imagem ilustrativa das amostras é apresentada na Figura 18 e as dimensões médias apresentadas na Tabela 3. Um dos lados da amostra foi cuidadosamente lixado e pintado com uma fina camada de tinta branca para auxiliar na visualização da trinca durante os ensaios. Além disso, uma régua de papel foi colada nesta superfície para facilitar a medição do comprimento da trinca.

Figura 18 – Ciclo de processamento para os compósitos (A) DCB e (B) ENF, ambos com e sem adição de *buckypapers*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 – Dimensões médias das amostras.

Amostra	Teste	Dimensões médias em milímetros			
		Comprimento (L)	Largura (b)	Espessura (h)	Pré-trinca (a)
PEI/CF	DCB	165,03	25,05	4,99	40
	ENF	165,05	25,06	5,00	45
PEI/BP/CF	DCB	165,01	25,08	5,01	40
	ENF	165,02	25,11	5,00	45
PAEK/CF	DCB	165,05	25,05	4,63	40
	ENF	165,06	25,07	4,62	45
PAEK/BP/CF	DCB	165,04	25,09	4,64	40
	ENF	165,02	25,09	4,63	45

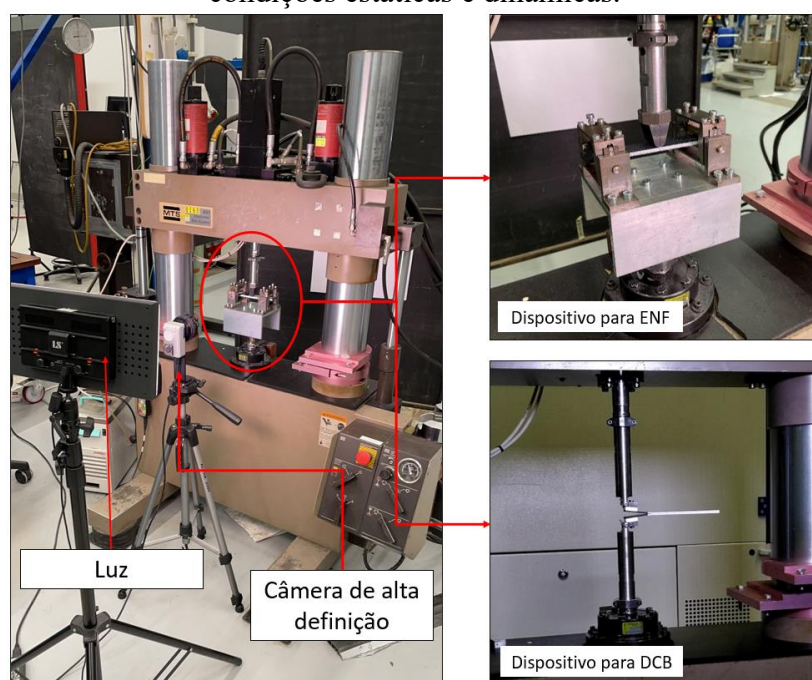
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.10.1 Ensaios estáticos (*quasi-static*)

A resistência à fratura interlaminar em modo-I e modo-II para os compósitos processados foram realizados a partir do *Double Cantilever Beam (DCB)* de acordo com a ASTM D5528-13 (ASTM, 2014) e *End-Notched Flexure (ENF)* de acordo com a ASTM D7905-14 (ASTM, 2014). Ambos os testes foram realizados em uma máquina de ensaios mecânicos da MTS com uma célula de carga de 10 kN e um sistema de câmera de alta definição sincronizado aos canais de força e deslocamento da máquina. A configuração utilizada para realização dos ensaios mecânicos é apresentada na Figura 19.

Os ensaios foram realizados a uma velocidade constante de  $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Previamente a cada teste, todas as amostras tiveram a pré-trinca aberta sob cargas em modo-I e modo-II. O deslocamento total de abertura ( $\delta$ ) foi realizado até a pré-trinca atingir o comprimento de 100 mm para o ensaio de DCB. Já para o ensaio de ENF, o deslocamento foi aplicado até atingir a carga máxima seguida de uma queda significativa da força. Para os ensaios de modo-I e modo-II, cinco amostras de cada material foram utilizadas.

Figura 19 – Configuração utilizada para realização dos ensaios de DCB e ENF sob condições estáticas e dinâmicas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A resistência à fratura interlaminar ( $G_{IC}$ ) foi calculada a partir do método *Compliance Calibration* (CC), como descrito:

$$G_{IC} = \frac{nP\delta}{2ba} \quad (9)$$

Onde  $P$  é a carga,  $\delta$  é o deslocamento,  $b$  é a largura da amostra,  $a$  é o comprimento da trinca, e  $n$  é o expoente obtido a partir da inclinação da reta do gráfico de  $a$  versus  $C$

(*compliance* –  $\delta_i/P_i$ ). A resistência a fratura interlaminar em modo II ( $G_{IIC}$ ) foi calculada a partir da teoria clássica de viga – método de deflexão de carga (LEE et al., 2012a).

$$G_{IIC} = \frac{9Pa^2\delta_d}{2B(2L^3 + 3a^3)} \quad (10)$$

Onde  $P$  é a carga,  $a$  é o comprimento da trinca,  $\delta_d$  é o deslocamento,  $B$  é a largura da amostra e  $L$  é a metade da distância dos apoios.

### 3.10.2 Análise estatística dos dados de modo-II: comparação das médias

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar a efetividade dos BP na resistência interlaminar em modo-II para os compósitos estudados. Portanto, adotou-se um teste de comparação das médias. Esta análise estatística foi realizada no programa Excel e a tabela de distribuição F referente ao nível de significância ( $\alpha$ ) de 5% (apresentada no ANEXO A) foi adotada como referência. A ANOVA foi realizada em dois grupos, ou seja, a efetividade do BP foi analisada de acordo com cada material (laminados de PAEK e PEI). Para esta finalidade duas hipóteses foram levantadas, sendo: a hipótese nula ( $H_0$ ) representa a igualdade entre as médias dos materiais padrões (PAEK/CF e PEI/CF) e materiais com BP (PAEK/CF/BP e PEI/CF/BP), enquanto a hipótese alternativa ( $H_a$ ) representa uma diferença entre as médias dos materiais. A hipótese  $H_0$  será rejeitada quando  $F_0 > F_{crítico}$  e, portanto, a hipótese  $H_a$  será aceita. Porém, se  $F_0 < F_{crítico}$  a hipótese  $H_0$  é aceita e a hipótese  $H_a$  é rejeitada (OLIVEIRA, 2020).

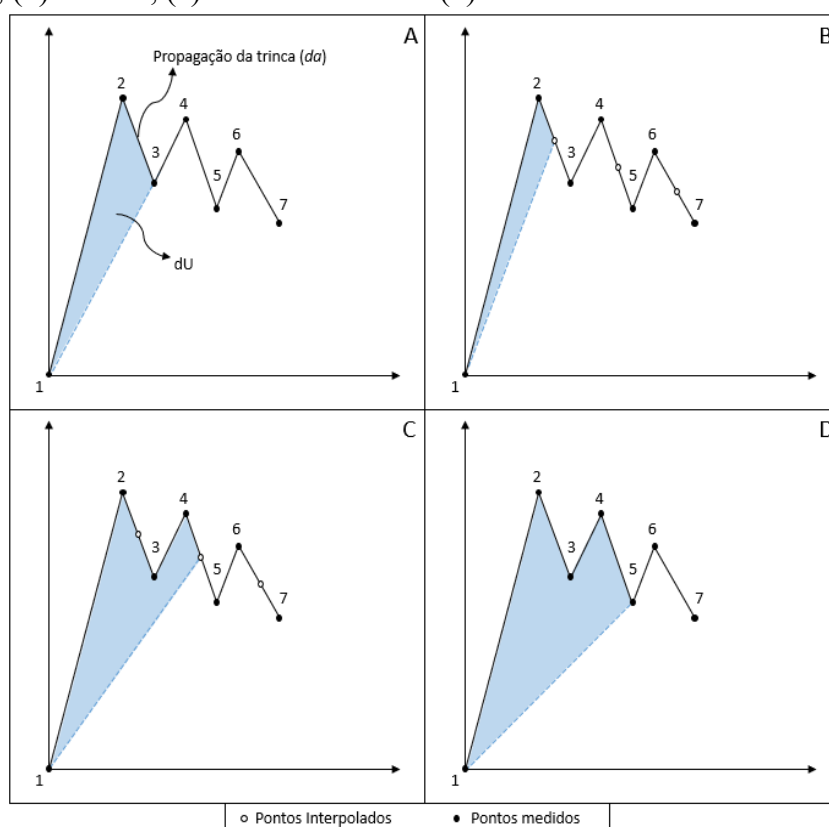
$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq 0 \text{ para ao menos um } i \in \{1,2,3,4,5\}$$

### 3.10.3 Cálculo de Energia para os ensaios estáticos

Os dados dos ensaios estáticos (modo-I e modo-II) também foram usados para calcular a energia envolvida no processo de propagação da trinca. Para esta finalidade foi utilizado o método das áreas descrito na ASTM D5528 e nos trabalhos de Amaral et al. (AMARAL et al., 2015) e Alderliesten (ALDERLIESTEN, 2016). Neste método, os dados foram discretizados para calcular  $dU/dN$  ( $U$  é a energia) e  $da/dN$  ( $a$  é o comprimento da trinca). Além disso, esta metodologia permite correlacionar os dados estáticos e de fadiga utilizando o mesmo princípio de balanço de energia. Os valores médios de  $dU$  e  $da$  obtidos a partir da propagação da trinca observada por meio da câmera de alta definição não foram suficientes para se entender a tendência de  $dU/da$ . Portanto, os dados foram discretizados em quatro diferentes níveis (passos), como esquematicamente ilustrado na Figura 20.

Figura 20 – Esquema de como os dados estáticos foram discretizados para obtenção do  $dU/dN$  e  $da/dN$  para os ensaios de modo-I e modo-II. (a) propagação da trinca observada, (b) metade, (c) uma vez e meia e (d) duas vezes o valor da trinca observada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 20a representa o primeiro passo, no qual corresponde a propagação de trinca observada durante o ensaio. Posteriormente, o  $dU$  da mesma propagação de trinca foi calculado considerando metade (Figura 20b), uma vez e meia (Figura 20c) e duas vezes (Figura 20d) os valores do  $da$  observado. É importante ressaltar que a extensão da trinca é a mesma, porém foi discretizada em diferentes níveis. Por fim, a superfície da fratura e a energia envolvida no processo não foram afetadas por este procedimento.

#### 3.10.4 Ensaio de fadiga

Os ensaios de DCB (modo-I) e ENF (modo-II) também foram realizados em condições dinâmicas, ou seja, em fadiga. Os ensaios de fadiga foram realizados no mesmo equipamento e configuração dos ensaios estáticos, conforme apresentado na Figura 19. Previamente aos ensaios de fadiga, as amostras tiveram a pré-trinca aberta sob carregamento de modo-I e modo-II com o objetivo de criar a ponta da trinca. Todos os experimentos foram realizados em controle de deslocamento, portanto, a energia de deformação dissipada e a propagação da trinca possuem valores elevados no início do experimento devido ao aumento do comprimento da trinca e dos danos, sendo, posteriormente, reduzidos gradualmente.

Os ensaios de DCB em fadiga foram conduzidos com base na norma ASTM D6115-97 (ASTM D 6115 – 97, 2005) e no protocolo de teste desenvolvido por Alderliesten e Brunner (ALDERLIESTEN; BRUNNER, 2019). A frequência de 5 Hz e razão de deslocamento ( $R_d = \delta_{\min}/\delta_{\max}$ ) de 0,1 foram utilizadas. A amostra ensaiada foi submetida a múltiplos ensaios de fadiga, com a intenção de excluir o efeito de *fiber bridging*. Portanto, após a primeira curva de fadiga, tomando como referência o final da trinca, iniciou-se o procedimento para encontrar um novo  $\delta_{\max}$  sem propagar a trinca, o  $\delta_{\min}$  seguiu a razão de deslocamento adotada para o ensaio. A amostra não foi retirada da máquina durante os múltiplos ensaios. Os dados de fadiga em modo-I foram inicialmente estudados a partir da Lei de Paris (equação 6), no qual  $G_{\max}$  e  $G_{\min}$  foram calculados utilizando-se o método de calibração de conformidade (*Compliance Calibration*) como recomendado pela norma ASTM D5528-13.

Os ensaios de ENF foram baseados em Amaral et al. (AMARAL et al., 2017) e O'Brien et al. (O'BRIEN; JOHNSTON; TOLAND, 2010). A frequência usada foi de 2 Hz, razão de deslocamento de 0,1 e três amostras de cada material foram ensaiadas. A baixa frequência utilizada se deve aos ruídos gerados pelo dispositivo de fixação das amostras nos canais de força e deslocamento da máquina de ensaios mecânicos. O  $G_{II\max}$  adotado para o ensaio de fadiga foi o valor obtido durante a etapa de abertura da trinca. O método de calibração da conformidade foi utilizado para a determinação correta do comprimento da trinca durante o teste. Já para o modo-II os dados foram quantitativamente avaliados pela lei de Paris e o valor de SERR em fadiga foi calculado a partir da teoria clássica das vigas – método de deflexão de carga.

Durante ambos os ensaios de fadiga (DCB e ENF), o crescimento da trinca ( $da/dN$ ) e a energia dissipada ( $dU/dN$ ) foram calculados de acordo com a metodologia apresentada na seção 2.8. Os valores de deslocamento e força foram gravados a cada ciclo. Alguns intervalos foram realizados pelo sistema de câmera para a obtenção de uma foto utilizada para mensurar o comprimento da trinca. Portanto, os intervalos realizados foram: um intervalo a cada 100 ciclos nos primeiros 5000 ciclos; um a cada 500 ciclos entre 5000 e 15000 ciclos; um a cada 1000 ciclos entre 15000 e 50000; um a cada 2000 ciclos entre 50000 e 100000; e um a cada 4000 de 100000 em diante. Os ensaios de fadiga foram finalizados após a taxa de crescimento da trinca atingir o valor de  $10^{-6}$  mm/ciclo, que representa uma programação que não ultrapasse 0,05 mm em 200000 ciclos.

### 3.10.5 Análise fractográfica

Os estudos dos mecanismos da fratura em condições estáticas e dinâmicas para os ensaios de DCB e ENF foram realizados com o auxílio de um microscópio óptico (*Keyence VR-5000 wide-area 3D measuring system*) e com um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-840 EDS), ambos disponível no *Aerospace Structured and Materials Laboratory da Technology University of Delft*. A microscopia óptica foi realizada para uma avaliação quantitativa da superfície da fratura. Neste caso, as amostras foram limpas com jato de nitrogênio e nenhuma preparação da superfície foi realizada a fim de evitar modificações da superfície da fratura. A rugosidade foi calculada a partir da média aritmética da altura, na qual a diferença de altura de cada ponto é comparada com



a média aritmética. A média aritmética da altura ( $S_a$ ) da superfície da fratura foi calculada como apresentado a seguir:

$$S_a = \frac{1}{A} \int_A^n \int |Z(x, y)| dx dy \quad (11)$$

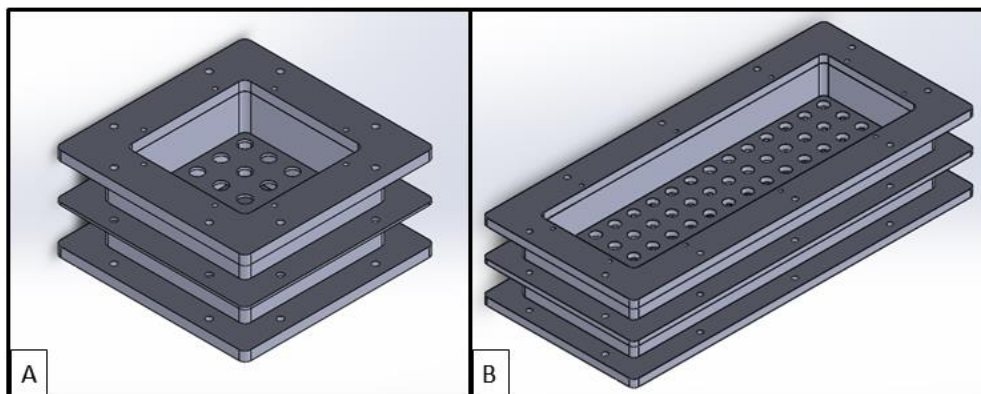
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para avaliar quantitativamente os mecanismos presentes na superfície da fratura após as amostras serem submetidas aos ensaios mecânicos. Para realização destas análises, a superfície da fratura foi limpa com jato de nitrogênio e recoberta com uma fina camada de ouro para promover uma melhor condutividade elétrica da amostra. Os parâmetros usados foram: distância de trabalho de 10 mm e corrente do feixe de elétrons de 5 kV.

### 3.11 PROJETO E FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO PARA OBTENÇÃO DE BUCKYPAPERS

Durante a execução deste trabalho um dispositivo para a filtração dos *buckypapers* com dimensões maiores foi projetado, pois o sistema de filtração a vácuo Millipore permite apenas a fabricação de BP com formato circular (diâmetro de 47mm), sendo possível e viável utilizá-lo apenas para caracterização da morfologia, porosidade, defeito e estrutura do BP. Portanto, levando em consideração as dimensões dos corpos de prova para o ensaio de *End-Notched Flexure* (ENF) (160x25x4) mm e para o ensaio de *Double Cantilever Beam* (DCB) (160x25x5) mm, foram projetados dois dispositivos para o processamento de BP com dimensões de (100x100) mm<sup>2</sup> e (300x100) mm<sup>2</sup>. A Figura 21 apresenta os modelos 3D dos dispositivos que foram confeccionados utilizando o software Solidworks. Ambos os dispositivos foram fabricados em alumínio e os parafusos, porcas e barras roscadas em aço inox. Para a usinagem das peças nas geometrias e dimensões desejadas foi utilizado um equipamento de eletroerosão a fio da marca AgieCarhilles, modelo FW 2U. Para a furação utilizou-se um equipamento da Heckert, modelo Mikromat 4B, ambos disponíveis no Laboratório de Usinagem do

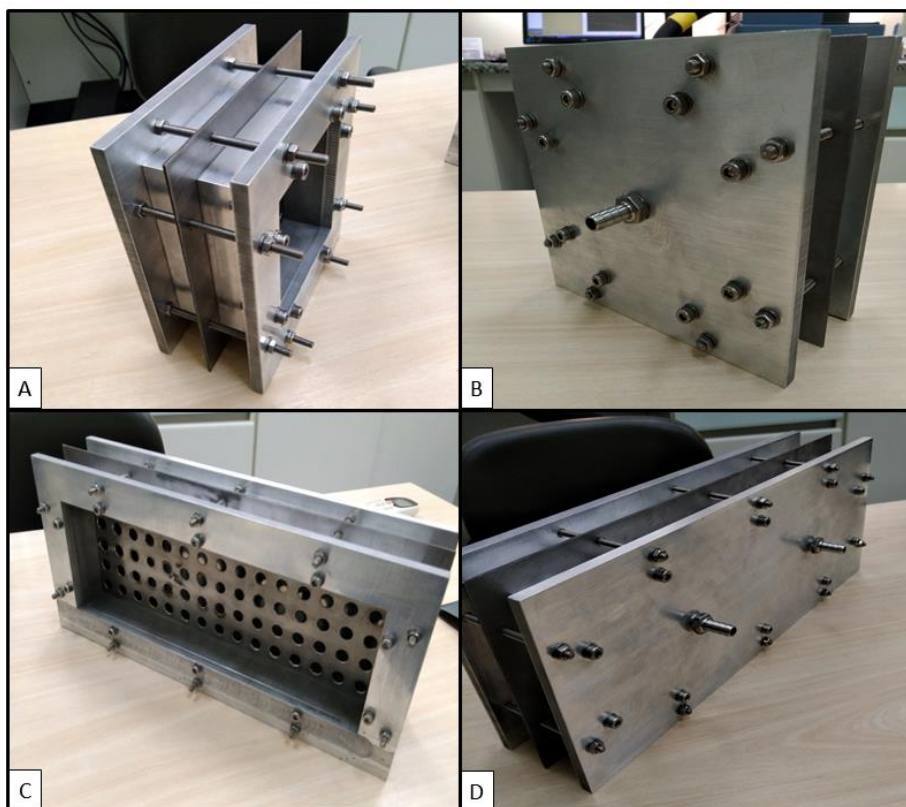
Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP – Guaratinguetá. Os dispositivos são apresentados na Figura 22.

Figura 21 – Dispositivo para o processamento de BP de (a) (100x100) mm e (b) (300x100) mm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 – Dispositivos utilizados para produção de BP de (A) e (B) (100x100) mm e (C) e (D) para BP de (300x100) mm.



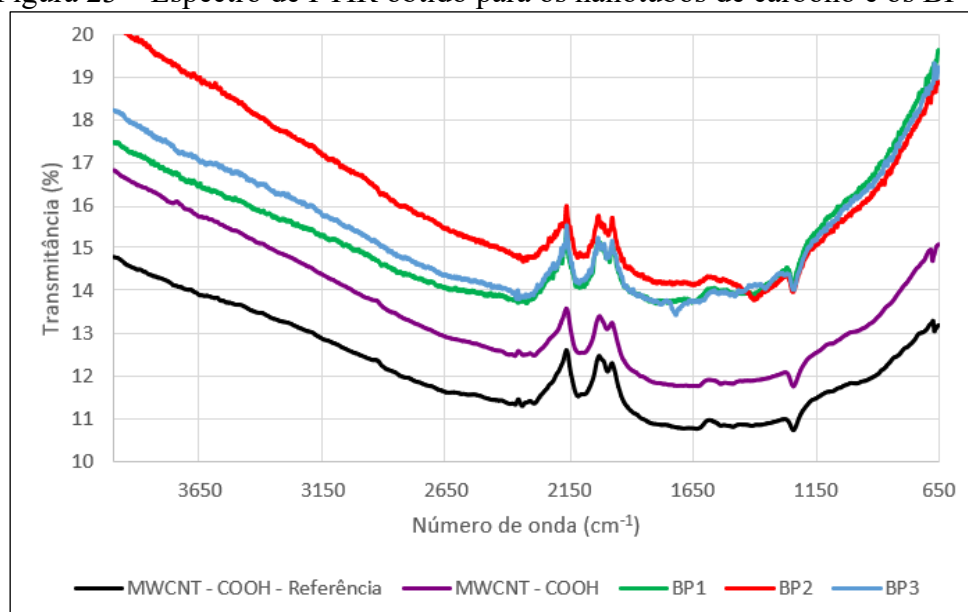
Fonte: Elaborado pelo autor.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

A análise de FTIR foi realizada com o intuito de verificar a presença de grupos funcionais inseridos na estrutura dos MWCNT, bem como avaliar se a remoção do surfactante da rede de nanotubos do BP foi realizada com sucesso. Portanto, os MWCNTs utilizados neste trabalho foram comparados com uma amostra de referência e, posteriormente, as amostras de BP também foram analisadas para avaliar se o processamento promoveu alguma mudança significativa no espectro, além de analisar a eficácia da etapa de lavagem dos BPs. A Figura 23 apresenta o espectro para as amostras de nanotubos de carbono e BPs e a Figura 24 o espectro do surfactante Triton X 100<sup>®</sup>. Os CNT utilizados como referência, ou seja, funcionalizados com o grupo carboxila (COOH) foram fornecidos pela empresa *CheapTubes*.

Figura 23 – Espectro de FTIR obtido para os nanotubos de carbono e os BP's.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os espectros obtidos e utilizando-se das referências disponíveis (PITCHAN et al., 2017a; ROJAS et al., 2019b; SANTOS et al., 2017), verificou-se a presença dos grupos funcionais hidroxila (-OH), carboxila (-COOH) e carbonila (C=O).

A presença destes grupos funcionais desempenha um papel importante no processamento dos compósitos poliméricos nanoestruturados, uma vez que estes grupos promovem uma interação repulsiva evitando que os CNT se aglomerem, favorecendo, portanto, a obtenção de compósitos mais homogêneos (ROJAS et al., 2019b; SANTOS et al., 2017). Ainda referente aos espectros, observa-se que as bandas referentes ao grupo carbonila (C=O) são largas e com o pico próximo em  $1275\text{ cm}^{-1}$  e a banda em aproximadamente  $1000\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a um alongamento fraco pertencente às ligações C-C (PITCHAN et al., 2017b). Além disso, são observados picos distintos formados em  $1744\text{ cm}^{-1}$  (alongamento assimétrico) e  $1584\text{ cm}^{-1}$  (alongamento simétrico), que estão associados à absorção do ácido carboxílico (C = O). Os picos entre  $2160\text{ cm}^{-1}$  e  $1973\text{ cm}^{-1}$  podem estar associados à presença dos grupos O-H e -COOH fortemente ligados ao hidrogênio. Portanto, após essa análise, foi possível comprovar a eficácia da funcionalização covalente a partir da presença dos grupos carboxila nos CNT que serão utilizados neste trabalho para o processamento dos BPs.

Figura 24 – Espectro do Triton X-100 obtido via FTIR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da comparação dos espectros obtidos para os nanotubos de carbono e BPs com o espectro do surfactante Triton X-100<sup>®</sup>, nota-se que não há a presença de nenhuma banda que se refere ao surfactante, confirmando a eficácia da lavagem do BP e a retirada

total do Triton X-100<sup>®</sup>. Após essa análise, foi possível verificar a eficiência do processo de funcionalização dos nanotubos de carbono com a confirmação da presença dos grupos carboxila, comprovando a eficácia do procedimento de limpeza dos BP e a eliminação do surfactante das amostras.

#### 4.2 PROCESSAMENTO DE MANTAS ELETROFIADAS DE PEI

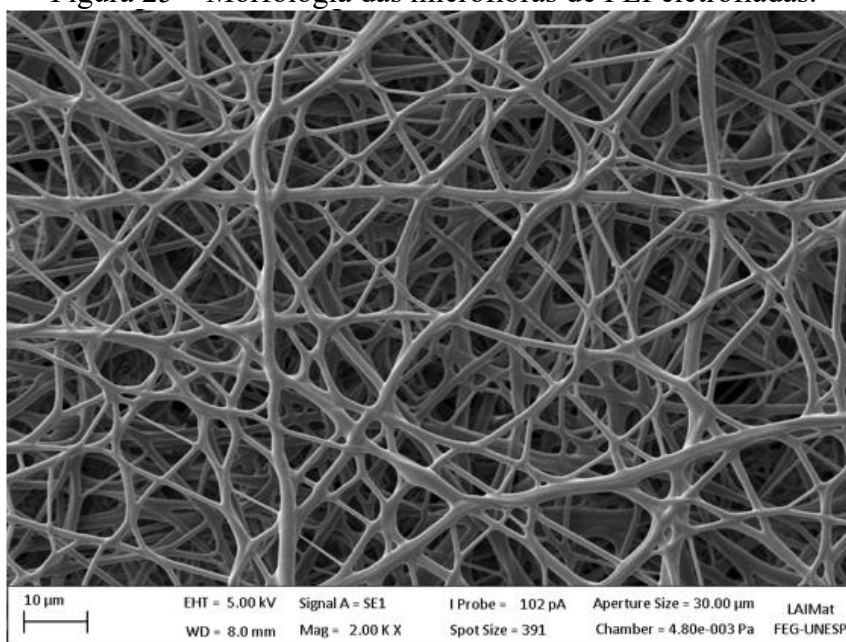
A estrutura dos BPs é altamente porosa, mas apesar disso apresenta baixa permeabilidade, devido provavelmente ao tamanho de poros muitas vezes em dimensões nanométricas, o que pode dificultar a impregnação do polímero no BP (LIU; YANG; SHEN, 2015; LOPES et al., 2010; ROJAS et al., 2019c). Além da baixa permeabilidade, o BP puro, sem adição de nenhum outro material, possui uma certa fragilidade o que muitas vezes dificulta o manuseio do filme (RIBEIRO et al., 2017). Portanto, para facilitar o manuseio e como proposta para favorecer a impregnação do BP, foram eletrofiadas mantas de PEI para serem utilizadas como um substrato durante o processo de filtração dos BPs. A utilização destas fibras está associada à utilização de *interlayers* para tenacificação do material e, conseqüentemente, promover um aumento da resistência à fratura interlaminar, conforme estudos disponíveis em literatura que apresentaram melhorias a partir da utilização desta metodologia (ARAI et al., 2012; BEYLERGIL; TANOĞLU; AKTAŞ, 2017; IPACKCHI et al., 2020).

A técnica de eletrofiação utilizada neste trabalho permite o processamento de fibras que podem abranger desde a escala nanométrica até micrométrica, e estas fibras são obtidas a partir da aplicação de uma força eletrostática em uma solução polimérica previamente preparada. O sistema de eletrofiação consiste basicamente em uma fonte de alta tensão, uma seringa com agulha metálica e um cilindro ou base coletora. Durante o processamento das fibras alguns parâmetros devem ser levados em consideração, como: concentração da solução, viscosidade, condutividade e tensão da superfície, voltagem, distância entre a agulha e coletor, umidade, entre outros (DE OLIVEIRA et al., 2019; SHI et al., 2015; VAZ; COSTA; DE MORAIS, 2017).

Os parâmetros utilizados para a eletrofiação das mantas de PEI foram obtidos a partir de testes realizados com base na literatura disponível (MANEA; NECHITA;

SANDU, 2015; ROJAS et al., 2019c; SATO et al., 2018). A morfologia das fibras processadas é apresentada na Figura 25, sendo possível observar que as fibras são bem definidas e espaçadas; apresentam uma homogeneidade na distribuição; encontram-se sobrepostas; formam-se em vários planos e estão isentas de defeito de gota e de gota explodida, que está associada a baixa concentração de polímero na solução e em sua viscosidade. Além disso, é possível observar alguns defeitos do tipo junção ou fusão de fibras, ocorrendo, supostamente, devido a presença de solvente nas fibras depositadas no coletor, as quais entram em contato entre si, unindo-se. Porém, a presença deste defeito não prejudicou a utilização da manta em questão. A partir do software *Gwyddion* foi possível obter o diâmetro médio das fibras que foi de aproximadamente de  $(2,921 \pm 2,013) \mu\text{m}$ .

Figura 25 – Morfologia das microfibras de PEI eletrofiadas.



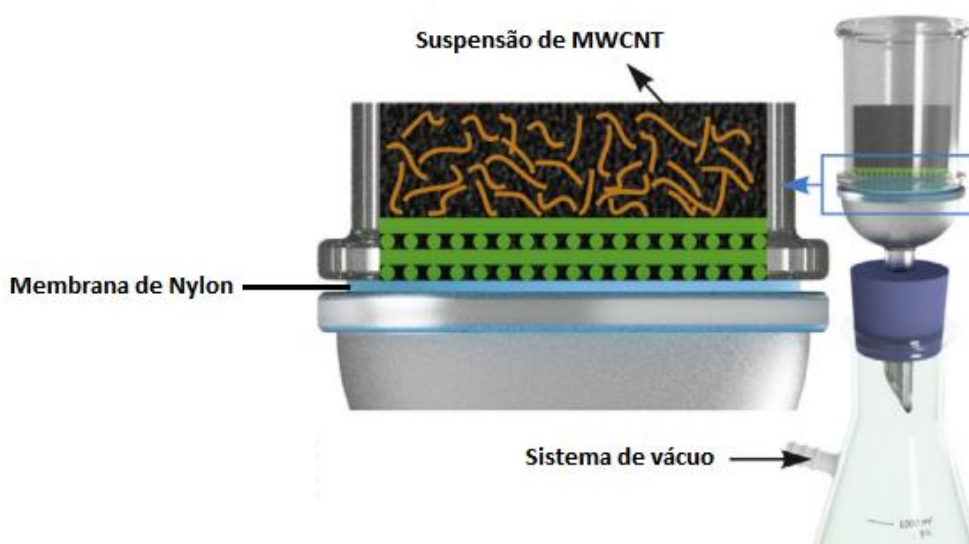
Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez processadas as microfibras eletrofiadas, foram utilizadas como substrato no processo de filtração a vácuo dos *buckypapers*. Durante o processamento do filme de CNT foi utilizada a membrana de nylon<sup>®</sup>, e sobre esta duas camadas de microfibras de PEI. A suspensão aquosa de CNT foi filtrada a vácuo, de modo que as nanopartículas foram depositadas sobre a membrana de filtração e entre as microfibras poliméricas. A

configuração utilizada foi baseada no trabalho de Rojas *et al.* (2019), conforme mostrado na Figura 26.

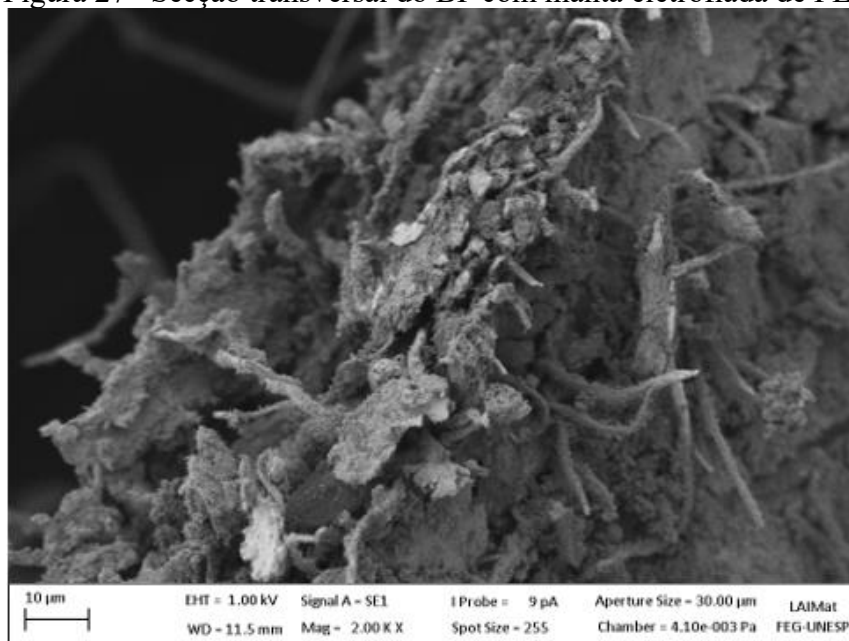
Após a filtragem a vácuo da suspensão preparada, foi realizado o processo de secagem e remoção do BP com manta eletrofiada da membrana de nylon<sup>®</sup>. O material foi devidamente preparado e sua secção transversal foi analisada no MEV. A morfologia do BP com manta eletrofiada é apresentada na Figura 27. Como observado, o BP se formou entre as microfibras de PEI, o que pode ser comprovado pela deposição de CNT nas fibras. Além disso, observa-se também que os poros presentes no BP foram preenchidos pelas fibras do polímero, portanto durante a moldagem por compressão a quente a fusão/amolecimento da manta favorecerá a impregnação do BP. Para ambos os materiais foram utilizadas microfibras de PEI, uma vez que a solubilização do PAEK não foi possível durante a realização deste trabalho. Visto que atualmente há diversos estudos sobre blendas poliméricas de PEEK, polímero este similar ao PAEK, e PEI para aplicações aeronáuticas, se propôs utilizar esta manta também para os compósitos de PAEK (CAFIERO; IANNACE; SORRENTINO, 2016; IANNONE; D'AMORE, 2019; JENKINS, 2001).

Figura 26 – Representação do esquema utilizado durante o processamento dos BPs com mantas eletrofiadas de PEI.



Fonte: Rojas et al (2019).

Figura 27 –Secção transversal do BP com manta eletrofiada de PEI.



Fonte: Elaborado pelo autor.

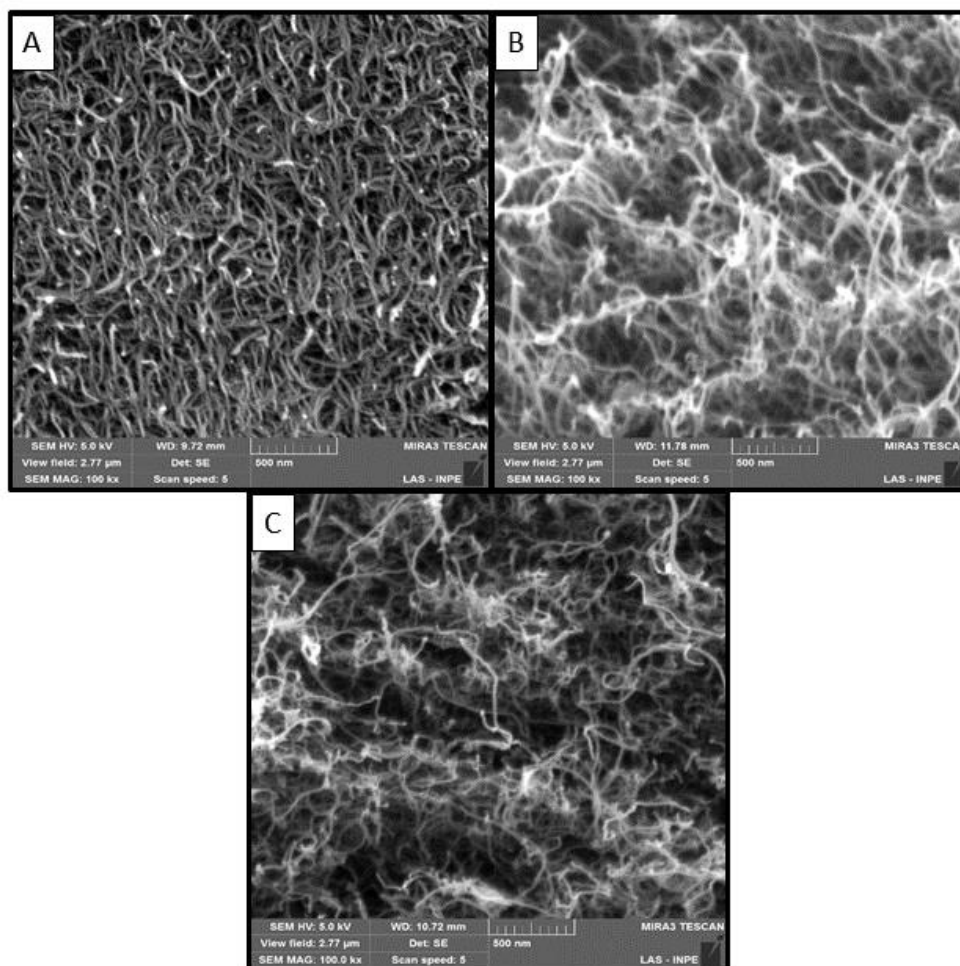
#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS *BUCKYPAPERS* DE NANOTUBOS DE CARBONO

Conforme mencionado no item 3.4 foram processadas 3 amostras de BPs a partir da filtração a vácuo e com o auxílio de uma ponteira de ultrassom, utilizando os seguintes parâmetros: amplitude de 40%, ciclo de 10s *on* e 5s *off* e tempo de processamento de 40 min conforme trabalho publicado por Rojas *et al.* (2019). No entanto, neste trabalho a potência do ultrassom foi variada (50, 75 e 100W) e a sua influência estudada a partir das análises de DRX e espectroscopia Raman. Após o processamento as amostras foram avaliadas quanto a sua morfologia por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme apresentadas na Figura 28. A partir das análises de MEV observou-se que a variação da potência não promoveu mudanças significativas na morfologia do BP, sendo possível observar em todas as imagens que os CNT se encontram dispersos de forma aleatória, sem a presença de aglomerados e tubos com comprimentos longos, o que sugere uma boa dispersão dos CNT. Além disso, vale ressaltar que a sonicação de alta potência não danificou os nanoreforços. Por fim, comprovou-se que os BPs processados se encontram de acordo com a literatura (DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2012a, 2012b), ou seja,



o material obtido é uma folha de nanotubos de carbono porosa no qual os CNT se mantêm coesivamente ligados pelas forças de van der Waals.

Figura 28 – Morfologia dos BPs com potência de (A) 50W, (B) 75W e (C) 100W obtidas via MEV com aumento de 50000x.

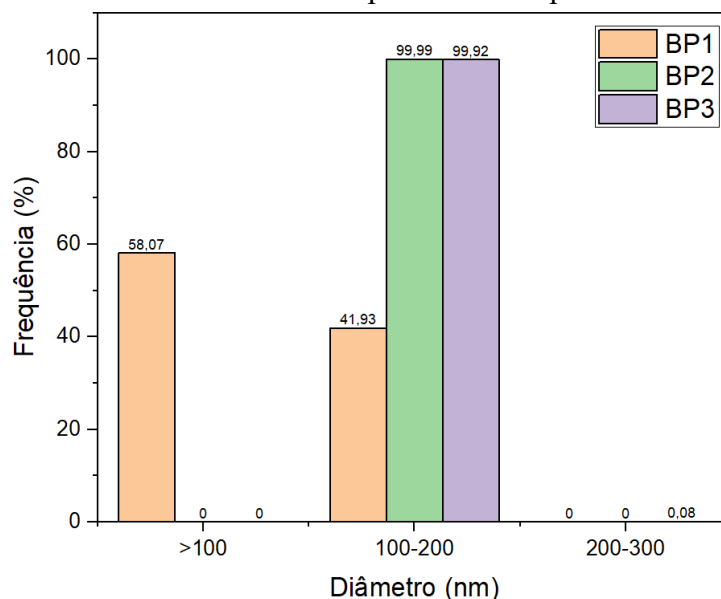


Fonte: Elaborado pelo autor.

A porosidade dos BPs obtidos neste trabalho foi quantificada com o auxílio de um porosímetro de mercúrio, de modo que um histograma com os resultados obtidos é apresentado na Figura 29. Como observado, os poros de todas as amostras preparadas apresentam diâmetros de até 200 nm, resultado este similar aos obtidos na literatura (DÍEZ-PASCUAL et al., 2012b). Além disso, verificou-se que o aumento da potência promoveu um aumento no tamanho dos diâmetros dos poros, uma vez que a amostra BP1 (50W) apresentou 58,1% dos poros com diâmetros inferiores a 100 nm e 41,9% com diâmetros entre 100 e 200nm. Por outro lado, as amostras BP2 (75W) e BP3 (100W)

apresentaram diâmetros com tamanho médio entre 100 e 200 nm em praticamente 100% dos casos. O aumento da porosidade dos *buckypapers* tende a favorecer o processamento do compósito polimérico nanoestruturado, uma vez que a impregnação do filme de CNT pela matriz polimérica é facilitada, contribuindo para se obter laminados com boas propriedades físicas.

Figura 29 –Diâmetro médio dos poros obtidos para cada amostra.

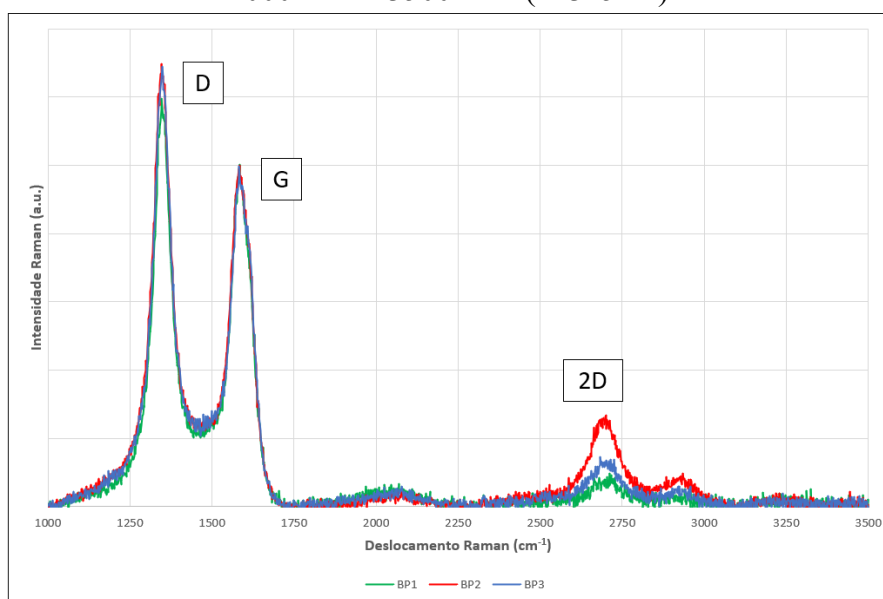


Fonte: Elaborado pelo autor.

A sonificação de alta potência geralmente é utilizada para auxiliar na dispersão dos nanoreforços, e em alguns casos extremos, a técnica pode promover danos a estrutura dos CNTs quando utilizadas por um longo período de tempo (HU et al., 2019). Portanto, para avaliar a densidade de defeitos ou o ordenamento da estrutura carbonosa, utilizou-se a espectroscopia Raman que é uma técnica sensível que permite esse tipo de avaliação (QU et al., 2018; ROJAS et al., 2019a). Neste trabalho a espectroscopia Raman foi utilizada com o intuito de avaliar a influência da potência (50, 75 e 100W) utilizada e os resultados obtidos se encontram na Figura 30. A partir da análise dos espectros, fica clara a presença de duas bandas bem definidas na faixa entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem às bandas D e G, respectivamente, consideradas de primeira ordem. Além disso, é possível observar uma banda entre  $2500\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  sendo este referente a uma banda 2D de segunda ordem (SAITO et al., 2011; SINGH et al., 2017). A banda D,

que se encontra centralizada em  $1348\text{ cm}^{-1}$ , está associada aos defeitos na rede dos CNT, incluindo a hibridização  $sp^3$  do carbono, enquanto que a banda G ( $1585\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde aos movimentos tangenciais de alongamento da ligação C-C (HU et al., 2019; QU et al., 2018). A banda 2D, considerada de segunda ordem, se encontra centralizada em  $2700\text{ cm}^{-1}$  (SAITO et al., 2011; SINGH et al., 2017).

Figura 30 – Espectro Raman normalizado obtidos para as amostras de BPs na região de  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda=325\text{nm}$ ).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro parâmetro importante, normalmente utilizado para caracterização de materiais carbonosos, é a razão da intensidade da banda D pela banda G ( $I_D/I_G$ ) que pode ser utilizada para caracterizar o grau de defeito de um material carbonoso e a quantidade de defeito e de carbono amorfo presente na amostra (QU et al., 2018). De acordo com o espectro obtido, a razão  $I_D/I_G$  foi de 0,88, 0,79 e 0,80 para as amostras BP1, BP2 e BP3, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 4. Os valores obtidos neste trabalho foram inferiores aos obtidos por Qu *et al.* (2018) (2,83), Rojas *et al.* (2019) (2,22) e Tessonier *et al.* (2009) que obtiveram um valor de  $I_D/I_G$  de 1,8. Os valores inferiores da razão de  $I_D/I_G$  podem estar associados a alguns fatores, dentre estes, o tipo de catalisador empregado na síntese dos nanotubos de carbono, a baixa influência da sonificação na formação de danos nas estruturas dos nanotubos de carbono e uma menor presença de

aglomerados, o que é consequência do processo de funcionalização empregado que aumenta as interações repulsivas e auxiliam na dispersão dos nanoreforços (MURPHY; PAPAKONSTANTINO; OKPALUGO, 2006; SAITO et al., 2011). Além disso, observa-se que não houve uma variação significativa entre a razão  $I_D/I_G$  para todas as amostras preparadas, o que sugere que a sonificação de alta potência não promoveu danos significativos à estrutura dos CNT.

A difratometria de raios-X pode ser utilizada para avaliar a estrutura cristalina dos materiais, de modo que os espectros de referência e dos MWCNTs foram comparados aos das amostras de BP. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 31. A partir dos difratogramas obtidos por DRX é possível identificar dois picos, sendo o primeiro pico (002) em aproximadamente  $25^\circ$ , pico este característico de um material gráfitico que se refere à distância entre as folhas de grafeno concêntricas que compõem os MWCNTs. O segundo pico (100) se encontra em  $43^\circ$  e está associado à estrutura turbostrática (estrutura composta por planos de carbono que se assemelham a fitas entrelaçadas, com ordenação bidirecional e arranjo na terceira direção) (EDUARDO; REZENDE, 1998; SILVA; REZENDE, 2018) dos materiais carbonosos.

A partir dos difratogramas obtidos foi possível calcular as dimensões dos cristalitos que normalmente são expressos pela altura média ( $L_c$  ou  $L_{002}$ ) e pelo comprimento médio das camadas. Para tanto, se utilizou a lei de *Scherrer* expressa a partir da equação (12). A relação entre os ângulos interplanares de difração e a distância entre os planos atômicos de uma rede cristalina foi calculado para  $d_{002}$  conforme a equação de Bragg (equação (13)). Os resultados obtidos para  $L_{002}$  e  $d_{002}$  são apresentados na Tabela 4.

$$L_{002} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (12)$$

$$d_{002} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \cos\theta} \quad (13)$$

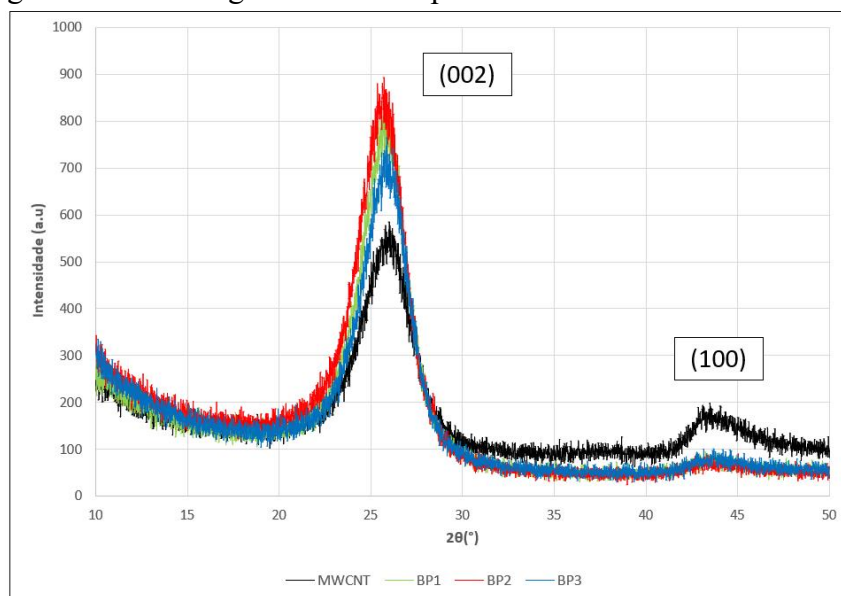
Onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios-X, neste caso para o tubo de Cobre (Cu) o comprimento é de  $1,5418 \text{ \AA}$ ;  $k$  é uma constante de proporcionalidade que depende da forma da partícula, variando de 0,84 a 0,89 e no caso de geometria não conhecida deve-se utilizar o valor de 0,89;  $\beta$  é a meia altura do pico 002;  $n$  é a ordem de difração que é um número inteiro 1,2 ou 3; e  $\theta$  é o ângulo de difração do pico.

Tabela 4 – Resultados de DRX e espectrometria Raman resumidos.

Amostra	$d_{002}$ (nm)	$L_{002}$ (nm)	$I_D/I_G$
MWCNT	0,35	2,54	-
BP1	0,36	3,31	0,88
BP2	0,36	2,95	0,79
BP3	0,35	3,75	0,80

Fonte: Autor.

Figura 31 – Difratomogramas obtidos para as amostras de BP e MWCNT.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da análise dos resultados obtidos foi possível constatar que a sonificação de alta potência, bem como o aumento da potência do ultrassom no preparo das amostras BP1, BP2 e BP3 não impactou na distância dos planos atômicos da rede cristalina do material, fato este comprovado pelos valores obtidos para  $d_{002}$ , que se encontram entre 0,35 e 0,36 nm, ou seja, não houve uma variação significativa entre os valores obtidos. Entretanto, os valores de  $L_{002}$  que se referem ao tamanho do cristalito, e tomando como referência o valor obtido para a amostra de CNT, verificou-se que a utilização da ponteira de ultrassom e a variação da potência da mesma promoveu um aumento no tamanho do cristalito do material. Segundo Silva e Rezende (2018), o parâmetro  $L_{002}$  está relacionado a altura do empilhamento da estrutura gráfica ou, neste caso, a espessura das paredes dos CNTs, portanto, quanto maior este parâmetro melhor será o ordenamento da estrutura gráfica do material. Dentre as amostras estudadas a que apresentou um maior

valor de  $L_{002}$  foi a amostra BP3, o que sugere uma maior ordenação estrutural quando comparada as demais.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS MATERIAIS

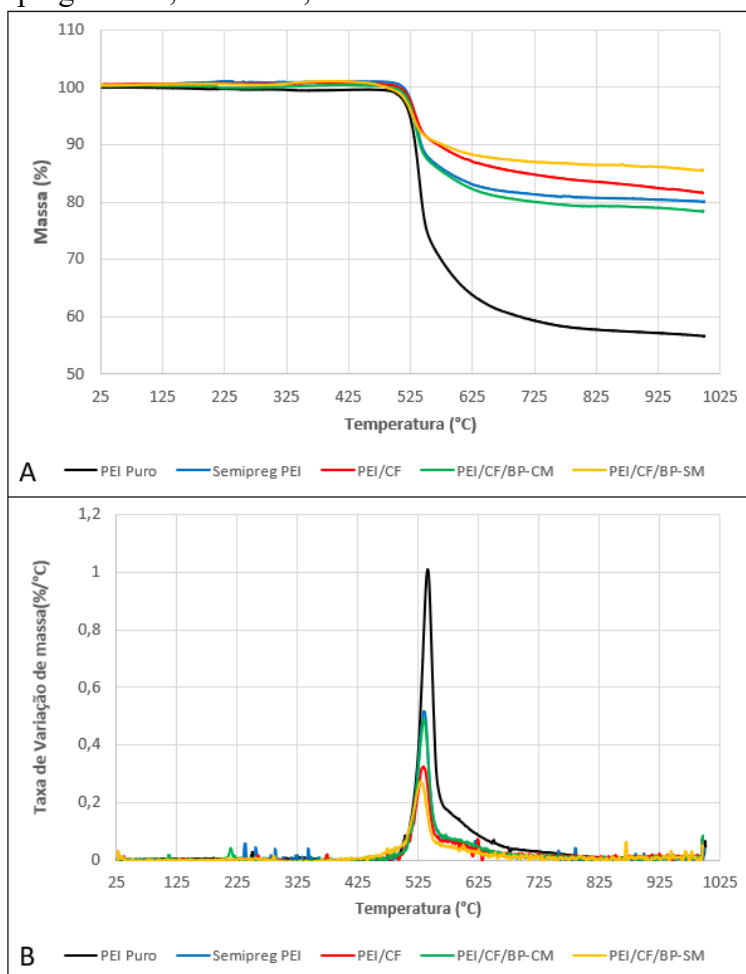
Análises térmicas de TGA, DSC e DMA foram realizadas com o intuito de avaliar a influência da adição de BP de CNT com (BP-CM) e sem (BP-SM) manta eletrofiada de PEI no comportamento térmico dos compósitos preparados, além de auxiliar na definição dos parâmetros de processamento dos laminados via moldagem por compressão a quente, e rastrear as propriedades térmicas do material desde o polímero puro até os compósitos processados. Ressalta-se que a análise de DSC foi realizada apenas para o PAEK, termoplástico semicristalino, uma vez que o PEI é uma matriz termoplástica amorfa.

O estudo da influência da adição de BP em compósitos de PEI/CF e PAEK/CF e a análise dos polímeros puros e dos *semipreg* utilizados foi realizado via TGA sob atmosfera de nitrogênio (100 mL/min), entre 30 °C a 1000 °C, na taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os resultados obtidos são apresentados nas Figura 32 e Figura 33 e os dados foram compilados nas Tabela 5 e Tabela 6. Ambas as matrizes poliméricas estudadas neste trabalho são termoplásticas de engenharia de alta performance, o que indica que possuam uma boa estabilidade térmica a temperaturas elevadas.

Os materiais, que possuem como matriz polimérica o PEI, apresentam comportamento térmico semelhante e têm pelo menos uma etapa de decomposição térmica, sendo que esta etapa, de maneira geral, ocorre entre 450 °C e 800 °C. O laminado de PEI/CF apresentou temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) em 470 °C, temperatura está próxima a  $T_i$  do PEI puro (475 °C). Já para o *semipreg* de PEI a temperatura inicial de decomposição encontrada foi de 470 °C. Estes valores comprovam a boa estabilidade térmica do material produzido. A incorporação BP com mantas de PEI promoveu um aumento de 10 °C na  $T_i$  e aumento de 5 °C na temperatura máxima de degradação ( $T_{max}$ ) (obtida a partir da temperatura de pico na curva de DTG, que, por sua vez, corresponde a temperatura na qual ocorre a maior taxa/velocidade de degradação do laminado). Por outro lado, para o compósito com adição de BP sem manta, observou-se uma redução de 28 °C da  $T_i$  e 2 °C da  $T_{max}$ . Tal comportamento observado pelo PEI/CF/BP-CM sugere um aumento da estabilidade térmica do material pela incorporação do filme

nanoestruturado de CNT com manta eletrofiada de PEI. A temperatura final de degradação para os materiais ocorreu em aproximadamente 800 °C com cerca de 80% de resíduo, no caso dos materiais que possuem a fibra de carbono e 58% para o polímero puro.

Figura 32 – Curvas da (A) massa e (B) taxa de variação da massa para o PEI puro, o semipreg de PEI, o PEI/CF, o PEI/CF/BP-CM e o PEI/CF/BP-SM.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a literatura (BATISTA et al., 2015; COURVOISIER; BICABA; COLIN, 2018; RIBEIRO et al., 2019), a degradação do PEI ocorre, principalmente, devido à cisão do grupo imida e dos grupos metil da unidade isopropilideno da parte do bisfenol A, que contém os átomos de hidrogênio (H) mais instáveis. A degradação do material resulta na formação de uma ampla variedade de produtos, como cetonas aromáticas e alifáticas, anidridos, além das hidroxilas. Também foi observado o

desaparecimento de bandas de absorção de infravermelho, características da unidade isopropilideno e dos grupos metila.

Tabela 5 – Resumo dos resultados obtidos por TGA e DMA para o PEI puro; semipreg PEI; PEI/CF; PEI/CF/BP-CM; PEI/CF/BP-SM.

	<b>PEI puro</b>	<b>Semipreg PEI</b>	<b>PEI/CF</b>	<b>PEI/CF/BP-CM</b>	<b>PEI/CF/BP-SM</b>
Temperatura Inicial ( $T_i$ )*	475 °C	470 °C	470 °C	480 °C	442 °C
Temperatura de Pico ( $T_{max}$ )*	540 °C	536 °C	532 °C	537 °C	530 °C
Temperatura Final ( $T_f$ )*	800 °C	800 °C	800 °C	800 °C	800 °C
Resíduo*	58 %	81 %	84 %	80 %	86 %
$T_g$ (por $\tan \delta$ )**	-	231 °C	205 °C	214 °C	202 °C
$E'$ (em 30°C)**	-	4,3 GPa	11 GPa	8,2 GPa	10 GPa
$E''$ (em 30°C)**	-	0,10 GPa	0,13 GPa	0,11 GPa	0,12 GPa
$\tan \delta$ (na $T_g$ )**	-	0,3843	0,5687	0,3668	0,2539

Nota: medidas obtidos por \* TGA e \*\* DMA.

Fonte: Elaborado pelo autor.

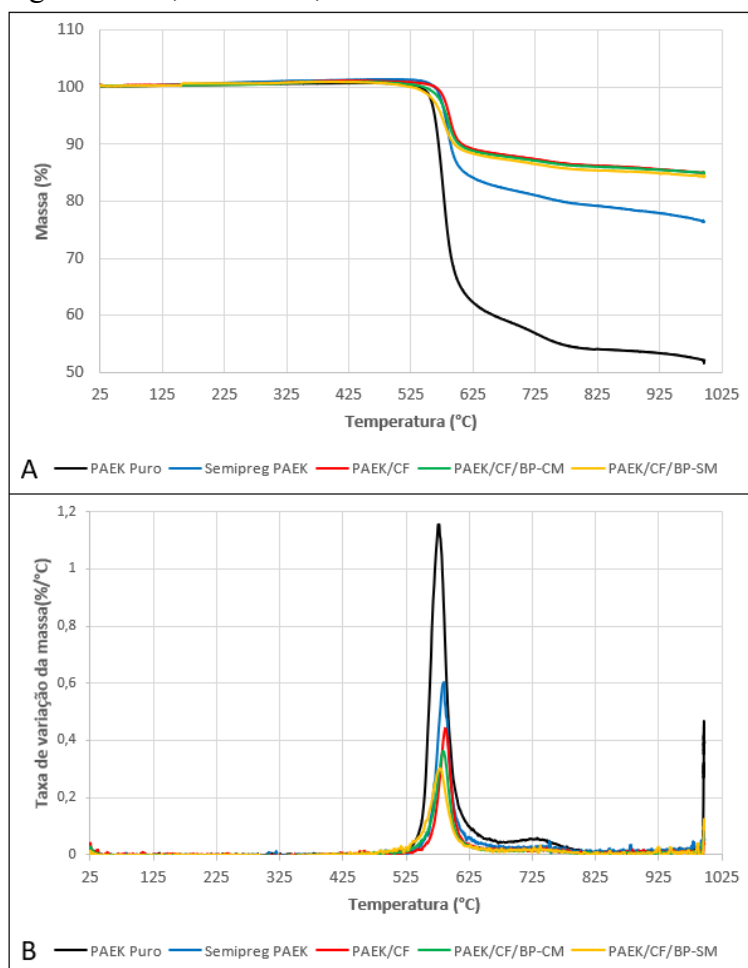
Os materiais processados com a matriz polimérica de PAEK apresentam um comportamento similar entre si quanto à degradação térmica com, pelo menos, uma etapa de decomposição sendo que esta, de forma geral, está compreendida entre 500 °C e 750 °C, o que também comprova sua excelente estabilidade térmica a elevadas temperaturas. O compósito PAEK/CF (PANDA; BIJWE; PANDEY, 2019) possui uma  $T_i$  de 500 °C e  $T_{max}$  de 587 °C. A partir da inclusão do BP com manta de PEI pode ser observado que não houve variação da  $T_i$  que foi de 500 °C, e do parâmetro  $T_{max}$  que foi de 586 °C, o que sugere que tal inclusão não causou impacto significativo na estabilidade térmica do material. Porém, ao se adicionar o BP sem manta observou-se uma redução de 26 °C da  $T_i$  e de 8 °C para a  $T_{max}$ . A temperatura final de degradação para ambos os laminados ocorreu por volta de 750 °C, com um resíduo variando entre 78% e 86% para os materiais com a presença da fibra de carbono e 44% para o PAEK puro.

A matriz termoplástica PAEK pertence à família das poli acetonas, assim como, os polímeros poli (éter éter cetona) (PEEK), poli (éter cetona cetona) (PEKK) e poli (éter cetona) PEK. A degradação dessa matriz polimérica ocorre inicialmente a partir da cisão da cadeia polimérica nas ligações éter e cetona, sendo este o principal mecanismo de



degradação. Os produtos oriundos das reações de degradação são predominantemente o fenol com quantidades inferiores de outros compostos como o benzeno e dibenzofurano (DA CUNHA VASCONCELOS et al., 2010; PANDA; BIJWE; PANDEY, 2019; PATEL et al., 2010).

Figura 33 – Curvas da (A) massa e (B) taxa de variação da massa para o PAEK puro, o semipreg de PAEK, PAEK/CF, PAEK/CF/BP-CM e PAEK/CF/BP-SM.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o material PAEK/BP/CF-CM observou-se que a adição do BP com manta eletrofiada de PEI não promoveu mudanças significativas na estabilidade térmica do material, porém para o PEI/CF/BP-CM verificou-se que a adição do BP-CM promoveu um aumento da estabilidade térmica dos materiais. Tal fato pode estar associado a três fatores, sendo estes: a presença de uma boa adesão entre os BPs e as matrizes poliméricas dificultou a difusão dos produtos de degradação e, conseqüentemente, retardou o processo de degradação térmica dos laminados; a forte interação entre o BP e as matrizes

poliméricas por meio das ligações  $\pi$ - $\pi$  restringiu a mobilidade das cadeias aumentando, portanto, o efeito barreira (quando adicionados a matrizes poliméricas, os CNT podem atuar preventivamente como barreiras durante o processo de decomposição, impedindo o transporte de produtos voláteis decompostos, resultando, assim, em um aumento de estabilidade térmica da matriz) e a elevada condutividade térmica dos CNT facilita a dissipação de calor no interior do compósito aumentando a temperatura de degradação do material (DÍEZ-PASCUAL et al., 2012b; FERREIRA et al., 2017; RIBEIRO et al., 2019; TUNCKOL et al., 2013).

No caso dos laminados com BP sem mantas de PEI, sendo PEI/CF/BP-SM e PAEK/CF/BP-SM, verificou-se que ambos os materiais apresentaram uma redução da estabilidade térmica, fato este que pode estar associado à baixa permeabilidade dos BPs, conforme observado pelas pequenas dimensões dos poros e, portanto, fez com que os fatores mencionados anteriormente não ocorressem e, conseqüentemente, houvesse uma redução da estabilidade térmica dos materiais.

Tabela 6 - Resumo dos resultados obtidos por TGA, DSC e DMA para o PAEK puro; semipreg PAEK; PAEK/CF; PAEK/CF/BP-CM e PAEK/CF/BP-SM.

	<b>PAEK puro</b>	<b>Semipreg PAEK</b>	<b>PAEK/CF</b>	<b>PAEK/CF/BP-CM</b>	<b>PAEK/CF/BP-SM</b>
Temperatura Inicial ( $T_i$ ) <sup>*</sup>	512 °C	500 °C	500 °C	500 °C	474 °C
Temperatura de Pico ( $T_{max}$ ) <sup>*</sup>	568 °C	584 °C	587 °C	586 °C	579 °C
Temperatura Final ( $T_f$ ) <sup>*</sup>	750 °C	750 °C	750 °C	750 °C	750 °C
Resíduo <sup>*</sup>	44 %	78 %	86 %	86 %	85 %
Temperatura de fusão ( $T_m$ ) <sup>**</sup>	309 °C	309 °C	307 °C	307 °C	300 °C
Temperatura de Cristalização ( $T_c$ ) <sup>**</sup>	266 °C	260 °C	256 °C	250 °C	230 °C
$T_g$ (por $\tan \delta$ ) <sup>***</sup>	-	170 °C	157 °C	157 °C	146 °C
$E'$ (em 30°C) <sup>***</sup>	-	4 GPa	13 GPa	8,5 GPa	11 GPa
$E''$ (em 30°C) <sup>***</sup>	-	0,35 GPa	0,15 GPa	0,08 GPa	0,10 GPa
$\tan \delta$ (na $T_g$ ) <sup>***</sup>	-	0,3594	0,0360	0,0401	0,0537

Nota: medidas obtidos por <sup>\*</sup> TGA, <sup>\*\*</sup> DSC e <sup>\*\*\*</sup> DMA.

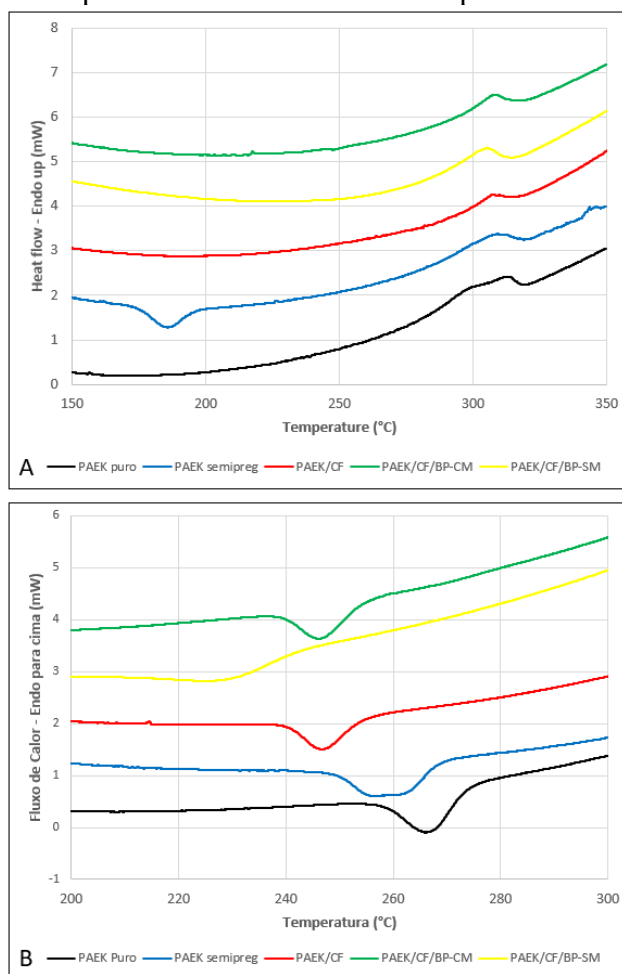
Fonte: Elaborado pelo autor.

Além da termoestabilidade do material, uma propriedade muito importante para um termoplástico semicristalino, como o PAEK, é a cristalização que desempenha um

papel fundamental e impacta nas propriedades finais do material. Os principais resultados obtidos a partir das análises de DSC para o PAEK são apresentados nas Figura 34 e na Tabela 6. A partir da análise dos resultados, verificou-se que a adição do BP não promoveu mudanças na temperatura de fusão do material, exceto para o PAEK/CF/BP-SM que houve uma redução de 7°C comparado ao material de referência (PAEK/CF). Ainda, referente à fusão destes materiais, observa-se que além dos picos endotérmicos referentes à fusão, no *semipreg* de PAEK há um pico exotérmico em aproximadamente 185°C que corresponde a uma cristalização no aquecimento (*cold crystallization*). Este evento térmico ocorre devido a um resfriamento muito rápido realizado durante o processamento dos *semipreg* que não permite que ocorra uma completa cristalização do material. Abaixo da temperatura de transição vítrea, a mobilidade molecular é muito restrita e a *cold crystallization* não ocorre, mas acima da  $T_g$ , pequenos cristalitos são formados durante o aquecimento. Ressalta-se que como o *semipreg* do material não é o produto final, não há problemas em se realizar o resfriamento rápido, o importante é controlar o resfriamento durante o processamento final do material (SPRUIELL et al., 2004; VANDEN POEL; MATHOT, 2007).

No entanto, para as temperaturas de cristalização verificou-se que houve uma redução de 256°C (PAEK/CF) para 250°C (PAEK/CF/BP-CM) e 230°C (PAEK/CF/BP-SM) devido à incorporação do BP. De acordo com Díez-Pascual et al. (2012) são dois os fatores que influenciam a cristalização em compósitos poliméricos reforçados com *buckypapers* de nanotubos de carbono, sendo estes: a nucleação heterogênea e a restrição da mobilidade de segmentos da cadeia polimérica. Como observado, a adição do BP não impactou na temperatura de fusão do material, porém promoveu uma redução de 10°C na temperatura de cristalização do compósito. Tal redução pode estar associada à dificuldade de mobilidade das cadeias poliméricas que foi ocasionada pela adição do BP. Além disso, destaca-se que os segmentos poliméricos cristalizados a temperaturas mais baixas impactam na formação de cristais menores e mais imperfeitos, consequentemente, influenciando nas propriedades finais do material.

Figura 34 – Curvas de DSC obtidas durante o (A) primeiro aquecimento e (B) resfriamento para os materiais com matriz polimérica de PAEK.



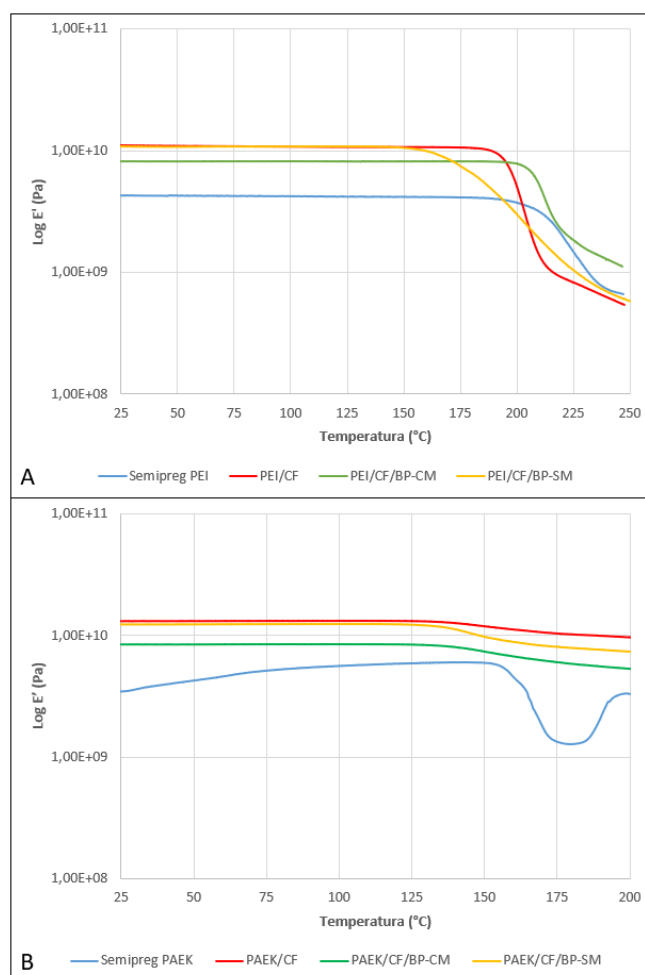
Fonte: Elaborado pelo autor.

O comportamento viscoelástico dos compósitos foi avaliado por DMA e as curvas obtidas a partir dessa análise se encontram nas Figura 35, Figura 36 e Figura 37, e na Tabela 5 e Tabela 6. Ressalta-se que, para as curvas obtidas para os *semipreg*, foram obtidas a partir da análise de DMA no modo de tração devido à natureza e a espessura do material, portanto, não se podem comparar as informações obtidas para os laminados.

As curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) para o PEI e PAEK, respectivamente, são apresentadas na Figura 35. Tomando como referência a temperatura de 30°C, observou-se que ambos os materiais, possuem o mesmo comportamento quanto a adição do BP com microfibras de PEI, sendo possível observar uma redução do módulo de armazenamento de 30% e 15% para os compósitos PAEK/CF/BP-CM e PAEK/CF/BP-SM, respectivamente, e 25% e 15% para PEI/CF/BP-CM e PEI/CF/BP-

SM, respectivamente. Uma vez que se pode correlacionar  $E'$  com a rigidez do material, verifica-se que a adição do BP promoveu uma redução deste parâmetro para todos os materiais, sendo a maior redução para os materiais com microfibras de PEI. Portanto, a redução de  $E'$  sugere que houve uma alteração de um material rígido e duro para um com maior flexibilidade e, conseqüentemente, sugerindo uma maior absorção de energia durante os ensaios de propagação da fratura interlaminar (OU; GONZÁLEZ; VILATELA, 2019; SOBRINHO; DE ARAÚJO CALADO; BASTIAN, 2011; WU; YI; WILKINSON, 2017).

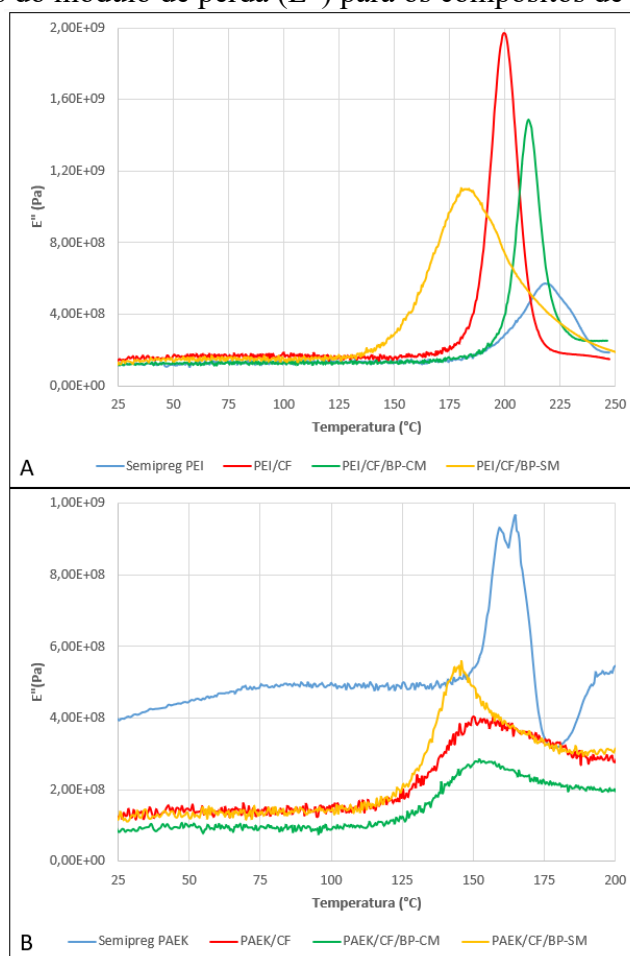
Figura 35 – Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) para os compósitos de (A) PEI e (C) PAEK.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Referente aos módulos de perda ( $E''$ ) apresentados na Figura 36, é observado que em ambos os casos, houve uma redução de aproximadamente 45% (PAEK/CF/BP-CM), 33% (PAEK/CF/BP-SM), 15% (PEI/CF/BP-CM) e 7% (PEI/CF/BP-SM) neste parâmetro pela adição do filme nanoestruturado. Tal redução sugere uma perda menor de energia quando se adiciona os BP no laminado, ou seja, corrobora com os resultados obtidos para  $E'$ , sugerindo, portanto, uma maior absorção de energia nos materiais.

Figura 36 – Curvas do módulo de perda ( $E''$ ) para os compósitos de (a) PEI e (b) PAEK.

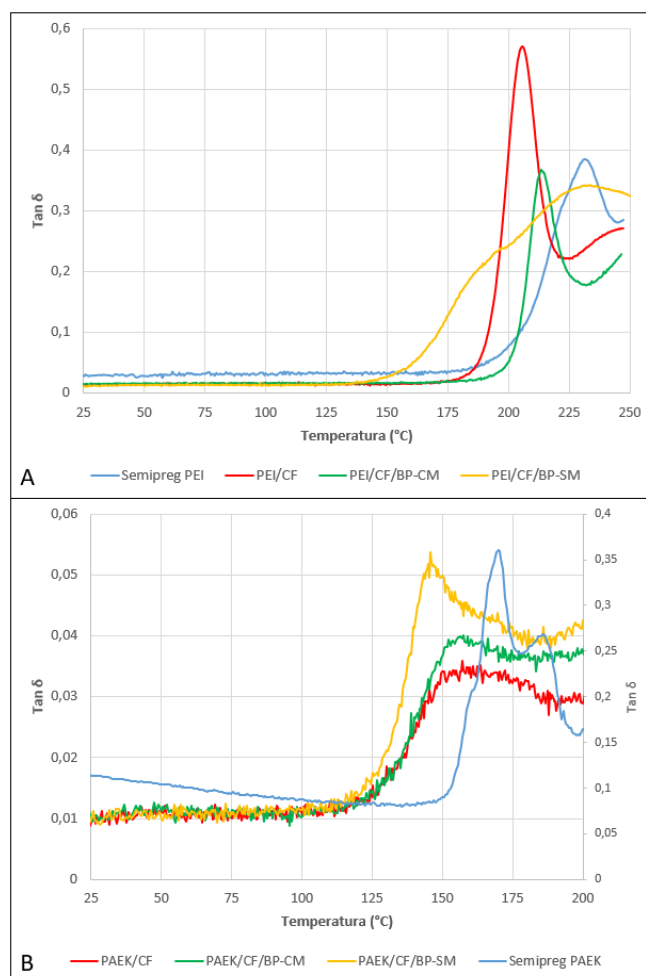


Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas de  $\tan \delta$  para todos os laminados estudados são apresentadas na Figura 37. Como pode ser observado, os laminados de PEI/CF e PAEK/CF exibiram um pico intenso que corresponde a  $T_g$  dos respectivos compósitos. A incorporação do BP reduziu a  $T_g$  dos laminados PEI/CF/BP-SM (2%) e PAEK/CF/BP-SM (7%), enquanto para os laminados PEI/CF/BP-CM observa-se um aumento de 5% e nenhuma variação foi

verificada para PAEK/CF/BP-CM, conforme apresentado na Tabela 6. Diversos trabalhos disponíveis na literatura (DÍEZ-PASCUAL et al., 2012a; XIONG et al., 2016) apresentam, de maneira geral, um aumento da  $T_g$  a partir da adição de BP, o que sugere uma restrição de mobilidade da cadeia polimérica, fato este observado para o laminado de PEI/CF/BP-CM. No entanto, no presente trabalho verificou-se que a incorporação do BP-SM favoreceu a mobilidade da cadeia polimérica, promovendo, portanto, a redução da  $T_g$  dos laminados. Por fim, vale ressaltar que a altura do pico  $\text{Tan } \delta$  para ambos os sistemas nanoestruturados é menor quando comparado aos laminados de referência (PEI/FC e PAEK/FC). Tal comportamento sugere que a incorporação do BP promoveu uma menor dissipação de energia do material, resultando na redução dos picos de  $\text{tan } \delta$  que por sua vez pode estar associado a uma má impregnação dos BP.

Figura 37 – Curvas de  $\text{Tan } \delta$  para os compósitos de (a) PEI e (a) PAEK.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As propriedades dos compósitos poliméricos nanoestruturados reforçados com CNTs podem ser afetadas negativamente pela presença de aglomerados e, no caso de BP de CNT, pela baixa permeabilidade do filme nanométrico (ROJAS et al., 2019c; ZAHEDI; AMRAEE, 2018). A partir dos resultados obtidos para  $E'$ , conforme Figura 35, observou-se que a adição do BP com e sem microfibras de PEI promoveu uma redução nesta propriedade, sendo esta redução mais acentuada e significativa para os compósitos no qual o BP foi filtrado com microfibras de PEI e utilizado como *interlayer*, sugerindo a flexibilização dos compósitos.

Além das informações obtidas a partir de  $E'$ , há a possibilidade de se calcular alguns parâmetros que auxiliam na avaliação real da contribuição das nanopartículas no material (HOEPFNER, 2017; JYOTI et al., 2016). Baseado nos dados de  $E'$ , o grau de emaranhamento ( $N$ ) foi calculado de acordo com a equação 1 para os compósitos na região vítrea e os resultados são apresentados na Figura 38a. Este parâmetro é proporcional a contribuição do reforço de BP de CNT nas propriedades viscoelásticas. Os maiores valores de  $N$  foram 0,074 e 0,067 para PAEK/CF/BP-SM e PEI/CF/BP-SM, respectivamente, ao passo que os menores resultados foram de 0,057 e 0,055 para PAEK/CF/BP-CM e PEI/CF/BP-CM, respectivamente. Os elevados valores obtidos para os laminados sem mantas de PEI indicam que as nanopartículas possuem uma maior interação entre elas comparado aos laminados com BP-CM, portanto, contribuindo para uma melhora de  $E'$ .

Os resultados obtidos para o fator de eficiência (fator  $r$ ) também foram estudados na região vítrea dos compósitos sendo calculados pela equação 2 e os resultados compilados na Figura 38b. Comportamento semelhante ao grau de emaranhamento foi observado para o fator  $r$ . Portanto, os laminados de PAEK/BP/CF-SM e PEI/CF/BP-SM apresentaram valores de 2,534 e 2,665, respectivamente, seguidos pelos menores valores de 1,901 e 2,065 para os compósitos PAEK/BP/CF-CM e PEI/CF/BP-CM, respectivamente. Os resultados obtidos sugerem que os compósitos com BP-SM possuem uma melhor interação matriz e nanoreforço. Ambos os fatores possuem a mesma tendência, uma vez que são dependes de  $E'$  e a fração volumétrica de nanotubos de carbono permaneceu constante para os laminados processados. Portanto, os demais fatores ( $A$ ,  $b$  e  $C$ ) fornecem informações importantes para entender a real contribuição dos *buckypapers* com e sem mantas de PEI.



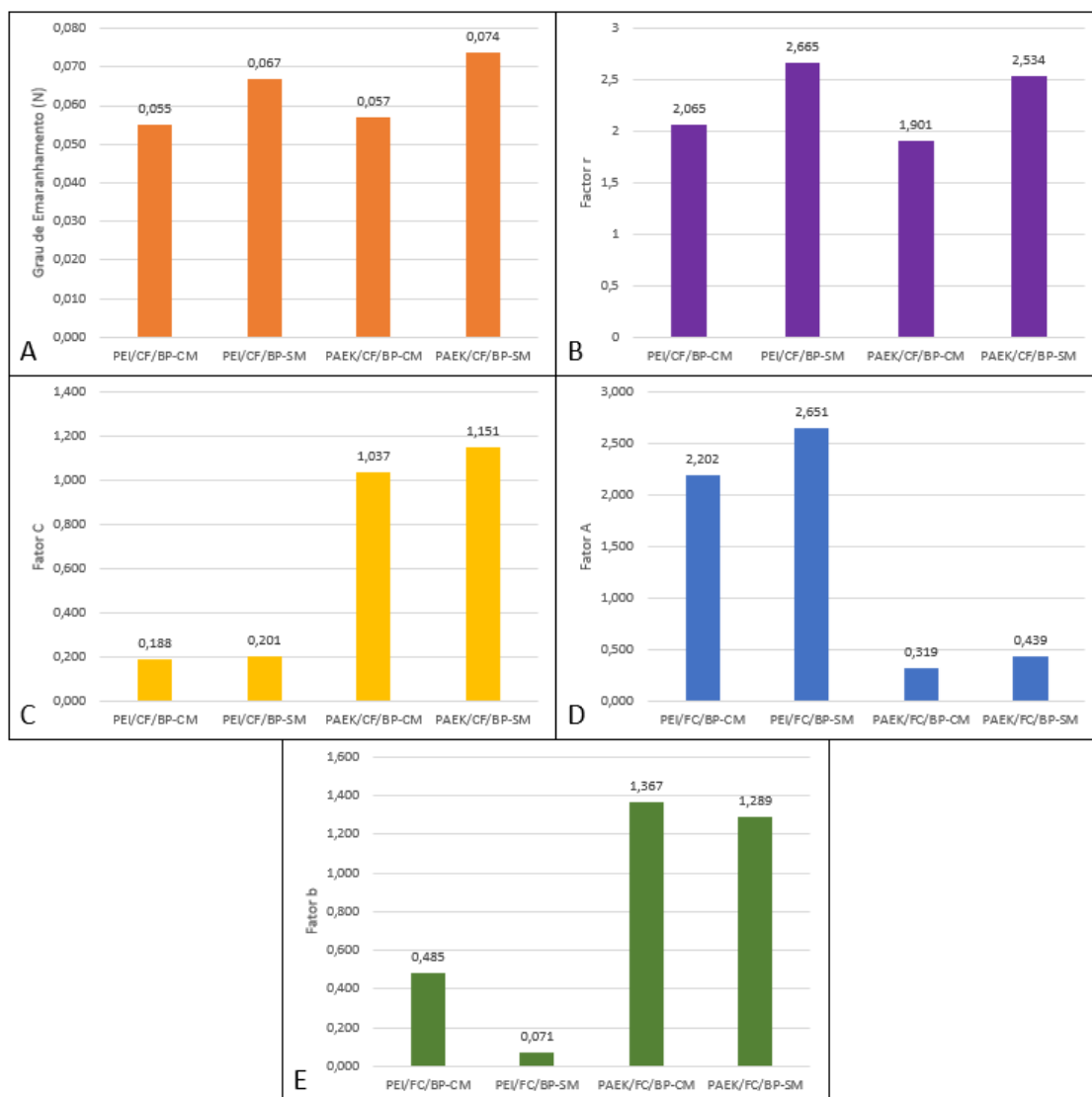
O fator  $C$  (Figura 38c) provê informações sobre a efetividade dos BPs na região de transição vítrea, uma vez que está associado ao módulo de armazenamento, este fator é sensível a redução de  $E'$  durante ao aumento da temperatura. A temperatura de transição vítrea é um parâmetro essencial para a avaliação de sistemas poliméricos, porque auxilia na determinação da temperatura de aplicação do material. Como reportado por alguns pesquisadores (DÍEZ-PASCUAL et al., 2012b; EBNEAJJAD, 2016; HER; LIN, 2017; WANG; ZHENG; ZHENG, 2011), a adição de CNT tende a restringir a cadeia polimérica, aumentando a temperatura de transição do material. O fator  $C$  determina a contribuição do BP na região de transição vítrea, portanto, quanto menor for o fator maior é a eficiência da distribuição dos nanoreforços (HAMEED et al., 2007; PANDEY et al., 2016). Os valores mais baixos obtidos foram de 1,04 e 0,19 para PAEK/CF/BP-CM e PEI/CF/BP-CM, respectivamente, consolidando a efetividade dos BPs com manta de PEI. Este comportamento foi observado devido ao aumento da temperatura de transição vítrea para ambos os laminados.

Além dos parâmetros associados ao módulo de armazenamento, há também dois parâmetros que podem ser estudados a partir de  $\tan \delta$  e contribuem para o entendimento da influência dos BP nas propriedades viscoelásticas. O primeiro parâmetro é o fator  $A$  ou fator de adesão (Figura 38d) que fornece informações sobre as interações entre polímero e nanopartícula, no qual fortes interações na região de interface reduz a mobilidade das cadeias poliméricas próximas a superfície das nanopartículas. Os laminados PAEK/CF/BP-CM (0,32) e PEI/CF/BP-CM (2,20) apresentaram os menores valores, portanto, representando uma melhor interação entre os constituintes ao se adicionar BP-CM. Além disso, é evidente que as interações se tornaram menos dependentes das temperaturas com a redução do fator  $A$ .

O último parâmetro estudado foi o fator de dissipação (fator  $b$ ). De acordo com Sarasua e Pouyet (TUNCKOL et al., 2013) e Pandey *et al.* (PANDEY et al., 2020), a análise dinâmico-mecânica permite estudar a interfase entre polímero-fibra, levando em consideração que a dissipação do material não depende somente da matriz polimérica, mas também da interface e interações que formam camadas de interfases entre fibra e matriz. Os valores obtidos para o fator  $b$  são apresentados na Figura 38e. Segundo Tunckol *et al.* (2013), uma interfase fraca ocorre quando  $b < 0$  e uma forte interfase quando  $b > 0$ . Os laminados de PAEK/CF/BP-CM (1,367) e PEI/CF/-BP-CM (0,485) apresentaram os maiores valores entre todos os sistemas estudados, indicando que a

adição de BP com mantas de PEI favoreceu a formação de uma região mais ampla de interfase entre o BP e o polímero. Portanto, os BP-CM contribuíram mais significativamente na distribuição da tensão micromecânica para o BP.

Figura 38 – (a) grau de emaranhamento, (b) fator  $r$ , (c) fator  $C$ , (d) fator  $A$  e (e) fator  $b$  para os compósitos estudados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A dispersão dos nanoreforços e a interface polímero/CNT são fatores chaves para atingir um ganho de propriedades em compósitos nanoestruturados. No entanto, a incorporação de CNT neste trabalho baseou-se na adição de BP de CNT, assim, a adesão

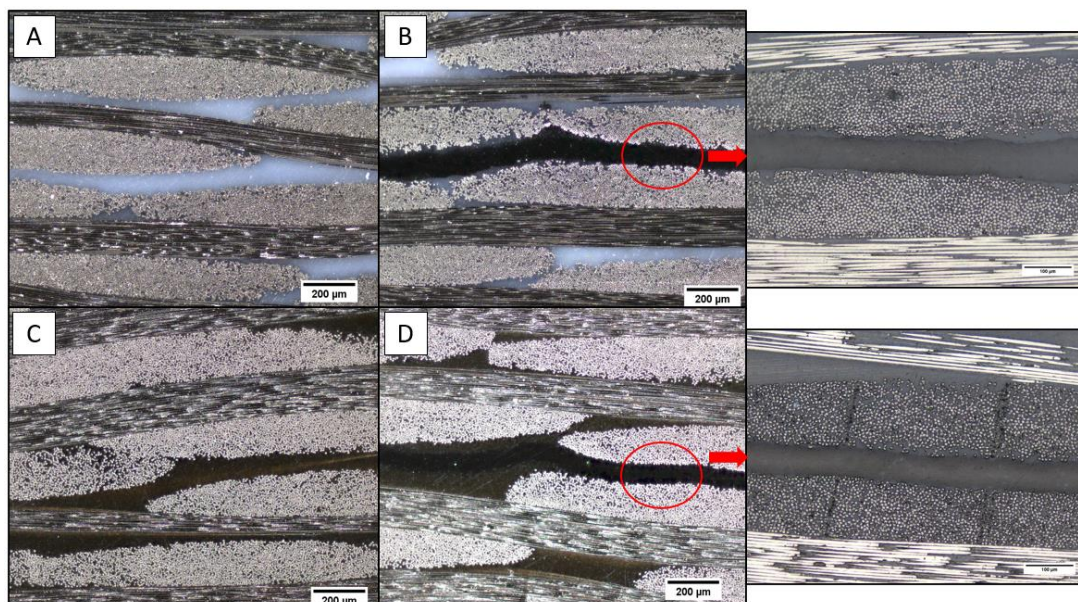
interfacial e sua resistência são os principais fatores a serem estudados (CHEN et al., 2018). Teoricamente, a adição de CNT em matrizes poliméricas restringe a mobilidade da cadeia polimérica, aumentando a rigidez e reduzindo a ductilidade do material (DÍEZ-PASCUAL et al., 2012a). Portanto, os dados de DMA obtidos sugerem a flexibilização dos compósitos, uma vez que a adição do *buckypaper*, principalmente com mantas de PEI, favoreceu a mobilidade da cadeia polimérica reduzindo, portanto, o módulo de armazenamento dos compósitos. Os demais parâmetros estudados (grau de emaranhamento, fatores *A*, *b*, *C* e *r*) mostram que os BP-CM, apesar dos baixos valores de *N* e *r* que sugerem uma maior interação entre as nanopartículas, possuem uma tendência à formação de aglomerados, o que não foi observado através da análise morfológica dos *buckypapers*. Os BP-CM promoveram uma contribuição mais significativa na passagem do material pela transição vítrea, além de gerar uma maior interação entre os materiais constituintes no compósito. Além disso, a presença de uma região maior de interfase pode contribuir de forma mais efetiva na distribuição da tensão micromecânica. Portanto, após estes estudos e os resultados obtidos até esta etapa do trabalho, optou-se por utilizar os *buckypapers* com mantas de PEI para o processamento dos laminados a serem ensaiados mecanicamente. Nos próximos tópicos todos os materiais com *buckypapers* foram processados com mantas de PEI.

#### 4.5 AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS

A qualidade dos laminados e da interface dos *buckypapers* com o *semipreg* foram inicialmente avaliados por microscopia óptica. As micrografias da secção transversal das amostras são apresentadas na Figura 39. Os laminados produzidos apresentaram boa qualidade de compactação sem vazios, defeitos, trincas, regiões ricas em matriz, ou delaminação induzida, fatores que afetam negativamente as propriedades finais dos compósitos. Além disso, estes resultados indicam que os parâmetros (pressão, temperatura e patamar de consolidação) utilizados durante a moldagem por compressão a quente foram adequados. A interface dos BPs/manta de PEI destacada nas Figura 39b e Figura 39d para os compósitos de PAEK e PEI, respectivamente, mostraram uma boa percolação da matriz no BP e que a manta de BP/PEI permaneceu intacta após o processamento realizado. A espessura do BP/mantas de PEI após a moldagem por

compressão a quente foi mensurada utilizando o software *Image J* e os resultados encontrados foram 0,098 e 0,071 mm para PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF, respectivamente. Comparando com a espessura inicial dos *buckypapers*, após o processamento houve uma diminuição da espessura de 0,180 mm para 0,098 e 0,071 mm para o PAEK e PEI/BP/CF, respectivamente. Este comportamento pode estar associado às pressões de 1,5 MPa e 2,0 MPa aplicadas durante o processamento por moldagem por compressão a quente para os compósitos de PAEK e PEI.

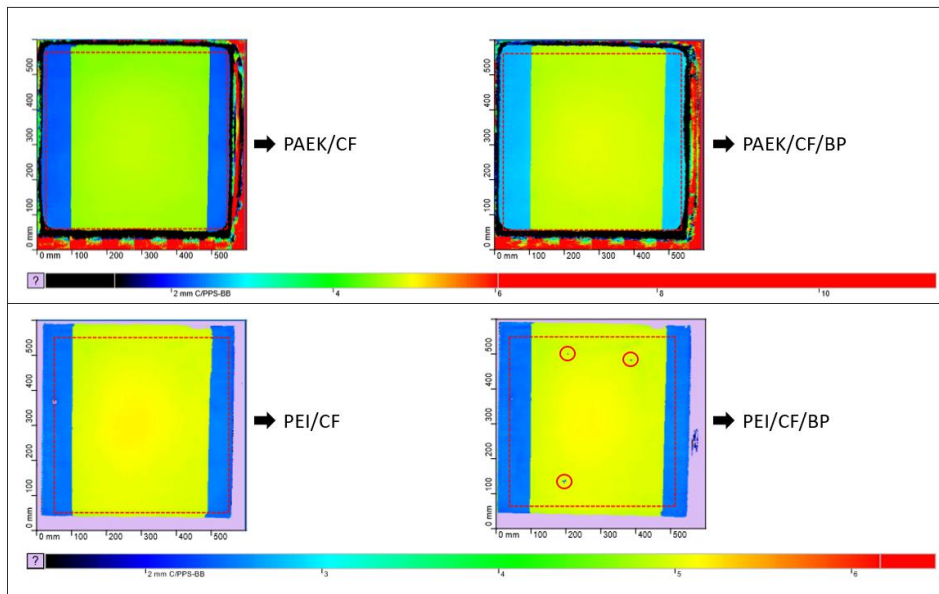
Figura 39 – Micrografias da secção transversal obtidas via microscopia óptica para (a) PAEK/CF, (b) PAEK/BP/CF, (c) PEI/CF e (d) PEI/CF/BP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A inspeção por ultrassom também foi utilizada para avaliar a presença de possíveis defeitos induzidos durante o processamento de manufatura dos laminados. Esta é uma técnica não destrutiva que permite a identificação de trincas, delaminações e defeitos, bem como a posição e tamanho dos mesmos (GHOLIZADEH, 2016). Nesta análise, os sinais de atenuação obtidos foram convertidos em imagens como observado na Figura 40.

Figura 40 – Mapa de atenuação do sinal para os laminados PAEK/CF, PAEK/BP/CF, PEI/CF e PEI/BP/CF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A escala de cores está em função da espessura do laminado, portanto, cada cor representa um sinal refletido. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se a presença de duas regiões: uma região em azul que representa o filme de poliimida utilizado para geração da pré-trinca e outra região em verde que corresponde a área consolidada dos laminados. Além disso, observa-se que as bordas dos laminados não apresentam uma boa qualidade, portanto, esta região foi retirada durante a etapa de corte das amostras. Referente a área consolidada (região verde) todos os laminados apresentam uma boa qualidade e homogeneidade. A espessura média foi de 5 mm, valor este que se encontra de acordo com o *datasheet* dos *semipregs* e da configuração proposta. Somente os laminados de PEI/CF/BP apresentam alguns defeitos pontuais, conforme destacado na Figura 40.

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS

Como já mencionado anteriormente, os ensaios mecânicos em condições estáticas e dinâmicas foram realizados para avaliar a influência dos BP de CNT na resistência a

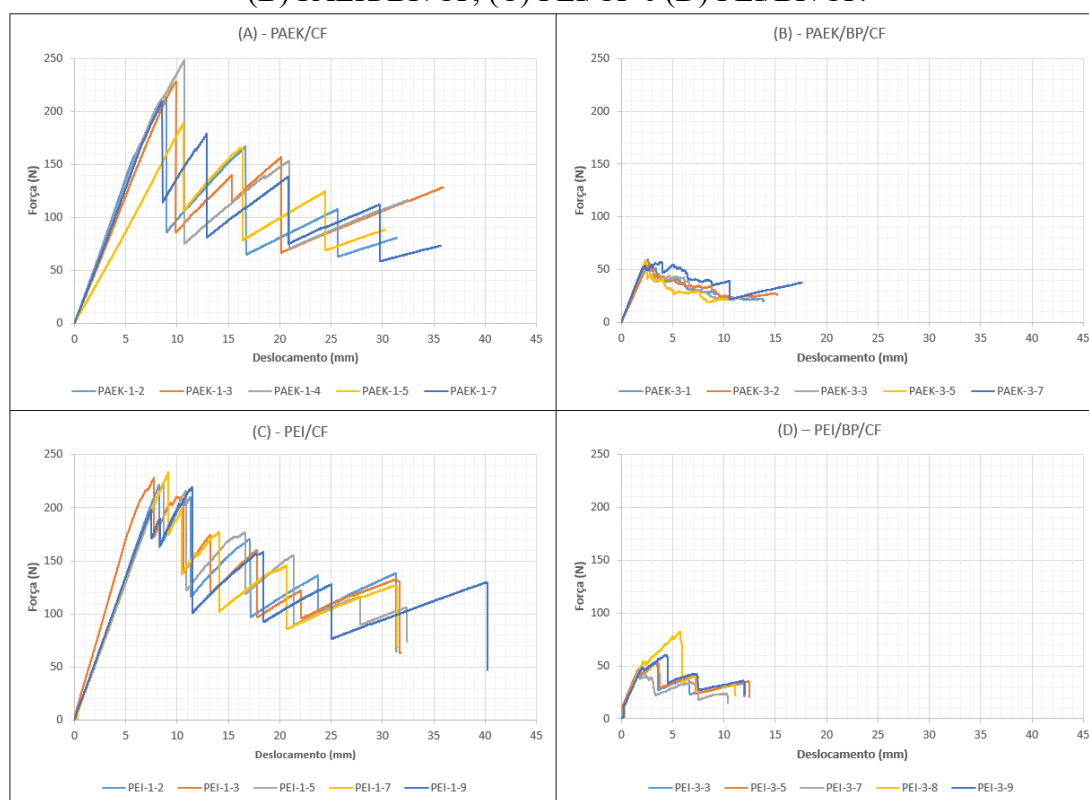
fratura interlaminar dos laminados processados. Ressalta-se que para os laminados processados com *buckypapers* foram utilizados os BP com mantas eletrofiadas de PEI.

#### 4.6.1 Ensaios estáticos

#### 4.6.2 *Double Cantilever Beam* (DCB)

A curva típica de força *versus* deslocamento e a curva-R ( $G_{IC}$  *versus* comprimento da trinca) obtidas a partir do ensaio de DCB para todos os laminados (5 amostras para cada condição) são apresentadas na Figura 41 e Figura 42, respectivamente.

Figura 41 – Curvas força-deslocamento obtidas via DCB (modo-I) para (A) PAEK/CF, (B) PAEK/BP/CF, (C) PEI/CF e (D) PEI/BP/CF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando as curvas de força-deslocamento verifica-se que os laminados padrões, PAEK/CF (Figura 41a) e PEI/CF (Figura 41c) apresentam um comportamento

linear na fase inicial. Posteriormente, uma redução significativa na força é reportada, seguida por um aumento e redução durante todo o ensaio. Este comportamento está associado a uma propagação instável da trinca chamado de *stick-slip*, sendo observado de 4 a 6 vezes por amostra.

Referente a curva-R (Figura 42), embora exista um espalhamento dos dados, a resistência interlaminar permanece constante durante o teste. Por outro lado, para os laminados com *buckypaper* e manta de PEI (PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF), embora possuam comportamento semelhante referente à curva de força-deslocamento, verifica-se que a força e deslocamento aplicados durante os testes são inferiores aos laminados padrões. Além disso, a curva-R (Figura 42) para ambos os laminados apresenta um maior espalhamento com uma resistência interlaminar inferior. O valor médio de resistência interlaminar ( $G_{IC}$ ) foi calculado a partir dos dados de força, deslocamento e comprimento antes do início da propagação instável da trinca. Os valores de  $G_{IC}$  são apresentados na Tabela 7.

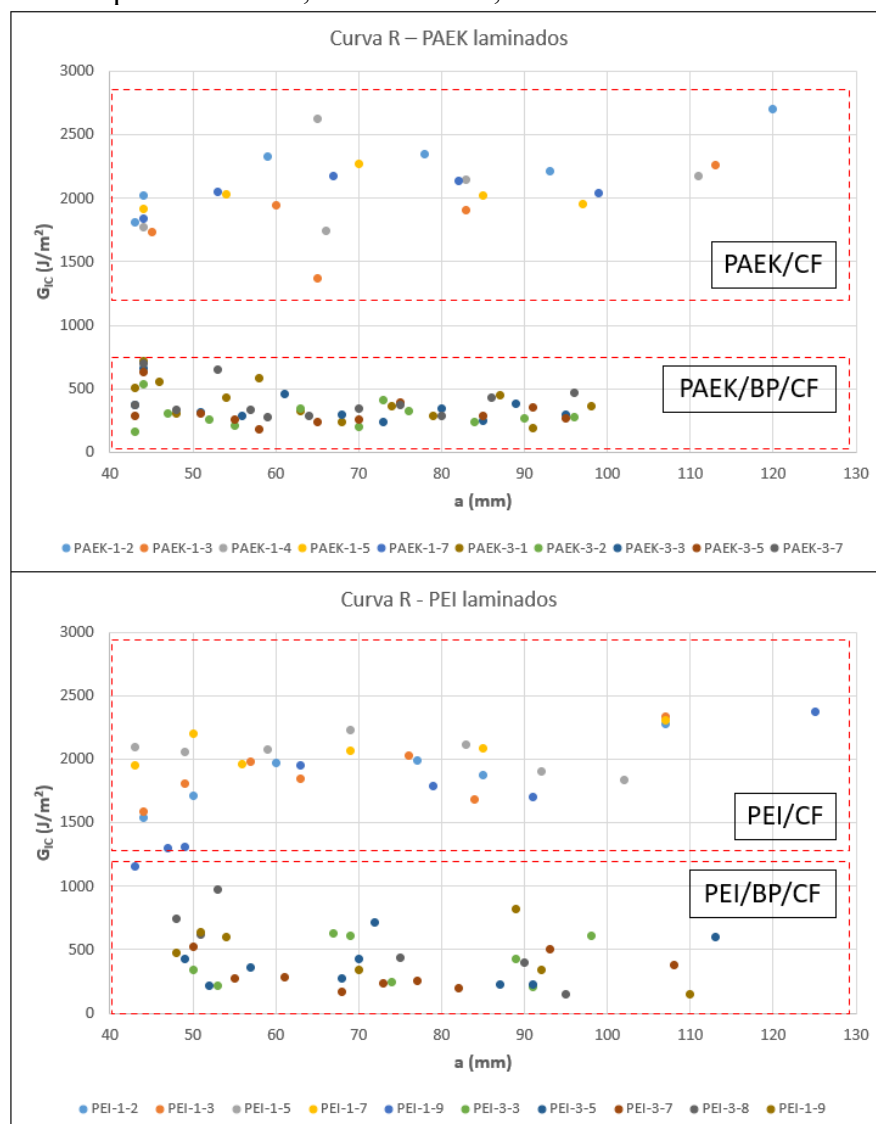
Os resultados de  $G_{IC}$  mostram que a adição de BP/mantas de PEI afetou negativamente a propriedade em estudo, resultando na redução de aproximadamente 68% e 80% para PAEK/CF e PEI/CF, respectivamente. Como já mencionado na seção 2.8, a propagação de trinca requer energia para que ocorra e este processo envolve a criação de novas superfícies de fratura (AMARAL; ALDERLIESTEN; BENEDICTUS, 2018; LEE et al., 2012a). Portanto, a análise fractográfica foi realizada objetivando entender melhor a influência da adição de *buckypaper*/mantas de PEI e para entender o motivo da redução observada.

Tabela 7 – Resistência à fratura interlaminar em modo-I ( $G_{IC}$ ) para os laminados estudados.

Amostra	$G_{IC}$ (J/m <sup>2</sup> )			
	PAEK/CF	PAEK/BP/CF	PEI/CF	PEI/BP/CF
1	2239,19	717,61	1895,87	234,37
2	1844,88	537,83	1896,90	232,22
3	2093,42	660,03	2046,21	297,35
4	2039,89	630,37	1739,40	453,00
5	2052,06	695,92	1655,15	312,03
<b>Média</b>	2053,9	648,35	1846,70	303,79
<b>Desvio Padrão</b>	126,31	62,82	136,34	82,22

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42 – Curvas R ( $G_{IC}$  versus comprimento da trinca) obtidas via DCB (modo-I) para PAEK/CF, PAEK/BP/CF, PEI/CF e PEI/BP/CF.



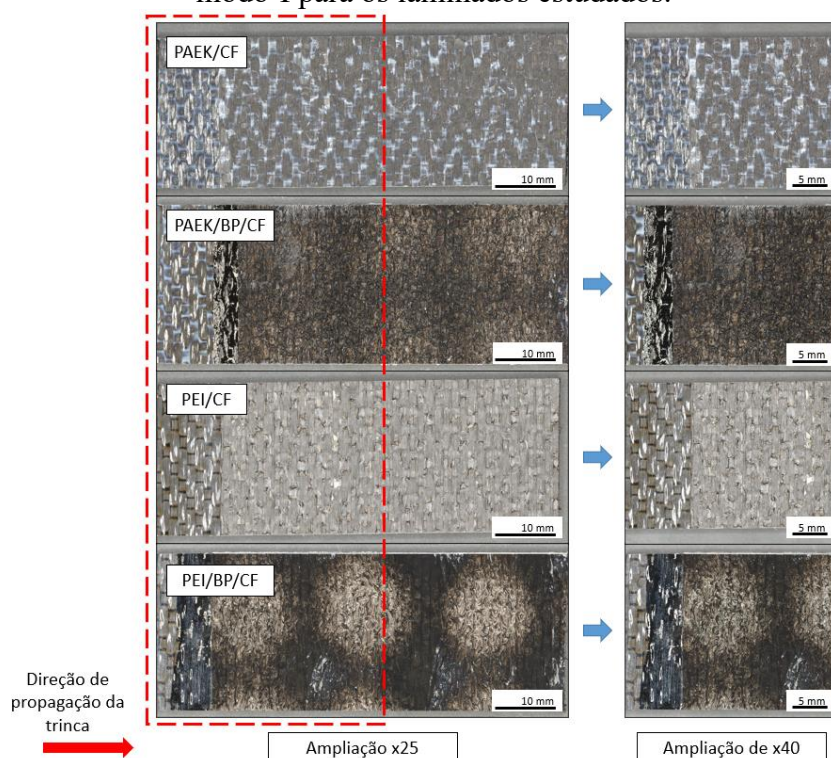
Fonte: Elaborado pelo autor.

As superfícies da fratura foram inicialmente avaliadas por um microscópio óptico e a rugosidade da superfície foi também, analisada. As imagens obtidas a partir destas análises são apresentadas na Figura 43. A pré-trinca, área brilhante na região esquerda da amostra, não foi considerada durante a análise de rugosidade. PAEK/CF e PEI/CF apresentam uma superfície de fratura similar quando submetidos ao ensaio de DCB (modo-I) e possuem uma rugosidade média de 89,95  $\mu\text{m}$  e 66,92  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os laminados foram processados com tecidos de fibra de carbono, portanto, é possível observar tanto a trama quanto o urdume do tecido, além da matriz na superfície da fratura para os laminados padrões. Os laminados PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF apresentam BP em



ambas às superfícies da fratura, indicando que a trinca se propagou no interior do BP. Além disso, a rugosidade média obtida foi de 67,58  $\mu\text{m}$  e 41,72  $\mu\text{m}$  para o PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF, respectivamente. Portanto, verifica-se que a adição de *buckypapers* promoveu uma redução da rugosidade, sugerindo que uma energia inferior está associada ao processo de propagação da trinca. Além disso, PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF apresentaram na sua superfície apenas danos associados a falhas na matriz, e, neste caso, a trama e o urdume não foram observados.

Figura 43 – Micrografias obtidas via microscopia óptica da superfície da fratura sob modo-I para os laminados estudados.



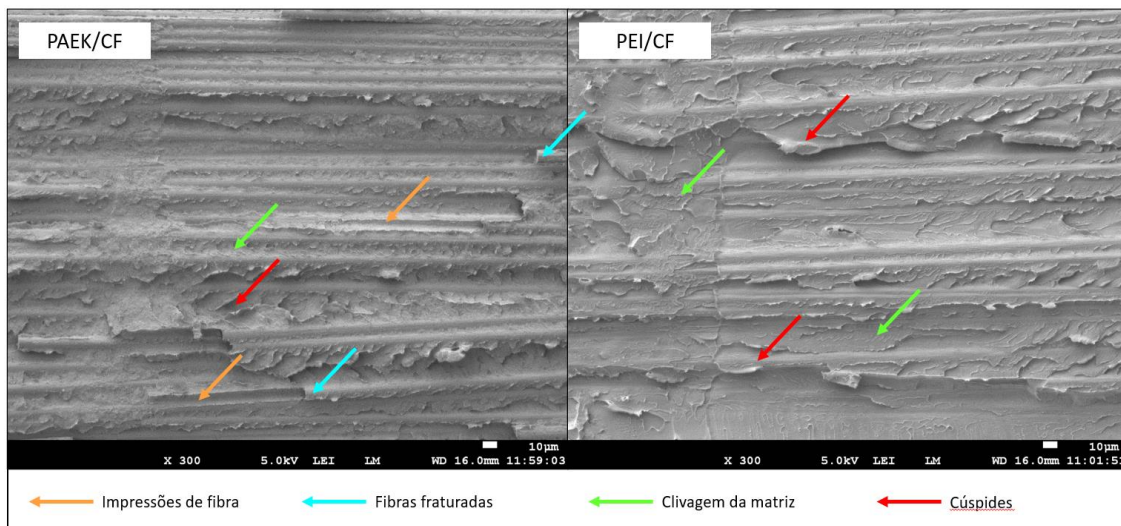
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para visualizar melhor os mecanismos envolvidos na propagação da trinca, a análise de MEV foi realizada e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 44 e Figura 45. A superfície da fratura para os laminados padrões possuem aspectos típicos de amostras submetidas ao ensaio de DCB (modo-I), como fibras fraturadas (setas azuis), clivagem da matriz (setas verdes), cúspides (setas vermelhas) e impressões de fibras (setas laranjas) (AL-KHUDAIRI et al., 2015; AMARAL et al., 2015; GREENHALGH, 2009). A superfície da fratura da amostra de PAEK/CF apresentou maior rugosidade que o PEI/CF, sugerindo uma energia maior envolvida na propagação da trinca. Este fato está

de acordo com os resultados obtidos de  $G_{IC}$  e rugosidade dos compósitos de PAEK/CF e PEI/CF.

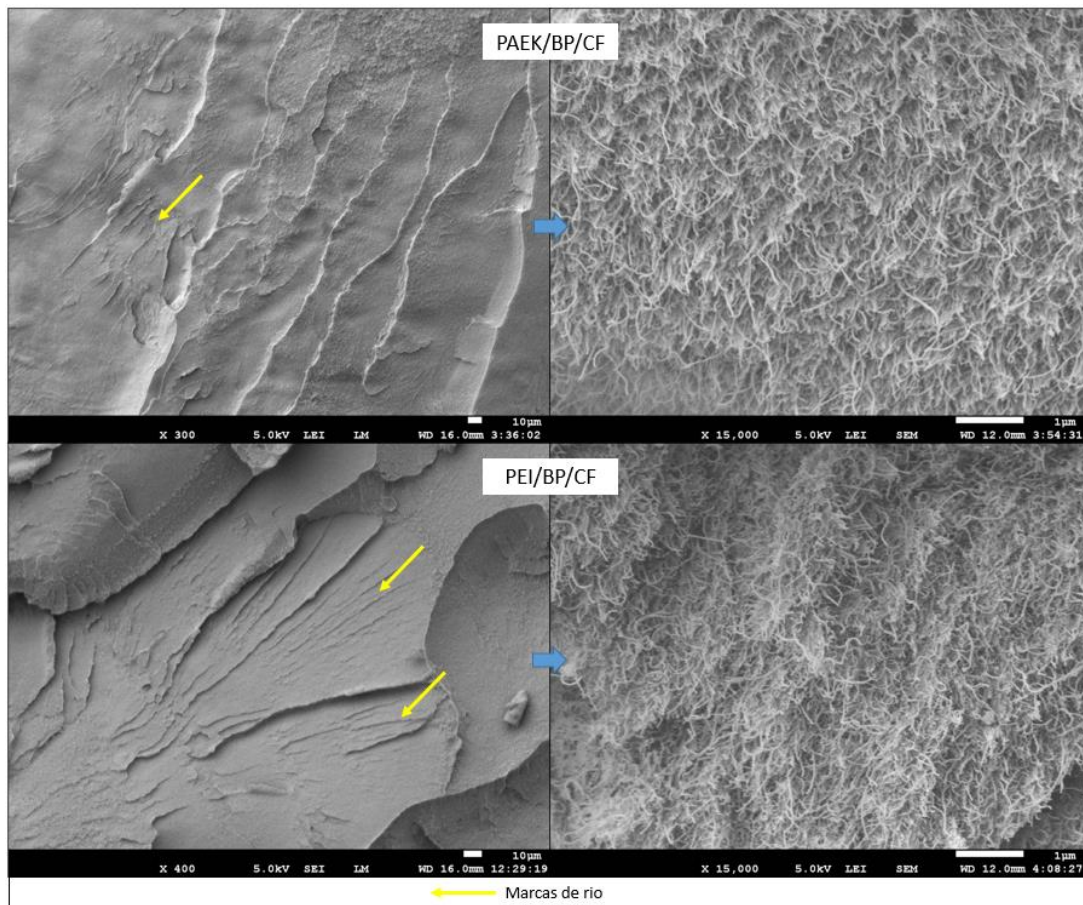
Segundo a literatura (LEE et al., 2012b; LI et al., 2020; SRIVASTAVA et al., 2017), a adição de CNT tende a promover melhorias na resistência à fratura interlaminar de compósitos. Este comportamento ocorre uma vez que os nanoreforços tendem a aumentar a área de superfície da ponta da trinca atuando como pontes, aumentando a energia envolvida e a resistência interlaminar. Porém, no presente trabalho, observou-se que o uso dos BP de CNT promoveu a redução da resistência interlaminar. As superfícies da fratura para PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF são apresentadas na Figura 45. Ambas as superfícies apresentam apenas mecanismos de fratura associados a matriz, como marcas de rio (setas amarelas) e com uma alta ampliação (aproximadamente x15000), é possível observar nanotubos de carbono nestas superfícies. Para estes laminados, aspectos como fibras fraturadas e impressões de fibra não foram observados sugerindo que a trinca propagou no interior do *buckypaper*/mantas de PEI.

Figura 44 – Micrografias obtidas via MEV da superfície da fratura das amostras de PAEK/CF e PEI/CF submetidas ao ensaio de DCB.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45 – Micrografias obtidas via MEV da superfície da fratura das amostras de PAEK/CF/BP e PEI/CF/BP submetidas ao ensaio de DCB.



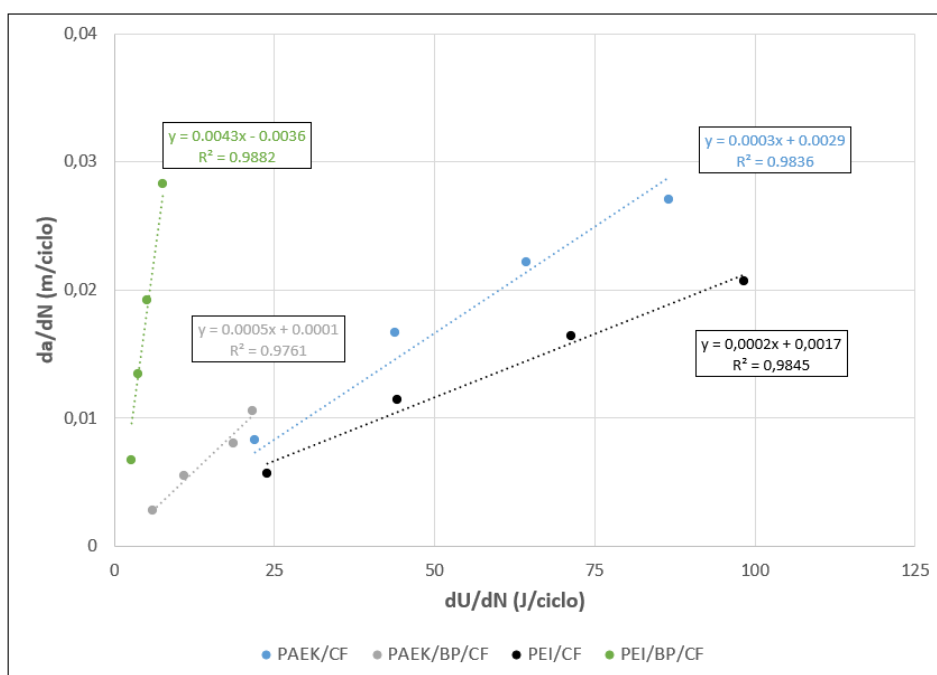
Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com Amaral e colaboradores (2015), a quantidade de danos gerada durante o ensaio está associada a energia dissipada durante a propagação da trinca por unidade de área. Para que o descolamento fibra/matriz ocorra, ligações precisam ser quebradas, portanto, quanto maior for o descolamento mais energia é dissipada, uma vez que a trinca gerada está diretamente associada à energia de deformação dissipada. A diferença no estado de danos fornece informações sobre a quantidade de energia requerida durante a propagação da trinca e ajuda a entender o efeito do *buckypaper* na resistência interlaminar. Os dados do ensaio estático foram usados para calcular a energia envolvida na propagação, como descrito na seção 3.10.1.1. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 46 e sumarizados na Tabela 8. Os dados de  $dU/dN$  e  $da/dN$  das 5 amostras de cada material foram utilizados para obtenção dos valores médios em cada etapa proposta e partir dos valores médios obteve-se a linha de tendência. Posteriormente, realizou-se a

regressão linear para obtenção de linhas de tendência de cada material. Os resultados obtidos mostram um bom ajuste e coeficiente linear variando entre 0,9761 e 0,9882.

A partir da análise dos resultados, verificou-se que o uso de *buckypaper* reduziu a energia envolvida no processo de propagação da trinca, portanto, as curvas de PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF foram deslocadas para a esquerda dos dados dos compósitos de PAEK/CF e PEI/CF. Ademais, nota-se que os valores de  $dU/dN$  e  $da/dN$  (Tabela 8) são inferiores para os compósitos com *buckypapers* e que os compósitos com BP possuem uma inclinação da reta maior, o que sugere uma menor energia necessária para estes materiais. Logo, a superfície da fratura apresenta uma rugosidade baixa e poucos micromecanismos da fratura são obtidos (conforme observado pelas análises de rugosidade e MEV). Por outro lado, os compósitos de PAEK/CF e PEI/CF apresentaram uma inclinação da reta maior, confirmando que estes materiais necessitam de mais energia para a propagação da trinca.

Figura 46 – Valores médios de  $dU/dN$  e  $da/dN$  obtidos a partir dos ensaios estáticos de DCB em quatro diferentes níveis.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 – Valores médios de  $dU/dN$  e  $da/dN$  obtidos a partir do ensaio de DCB em quatro diferentes níveis.

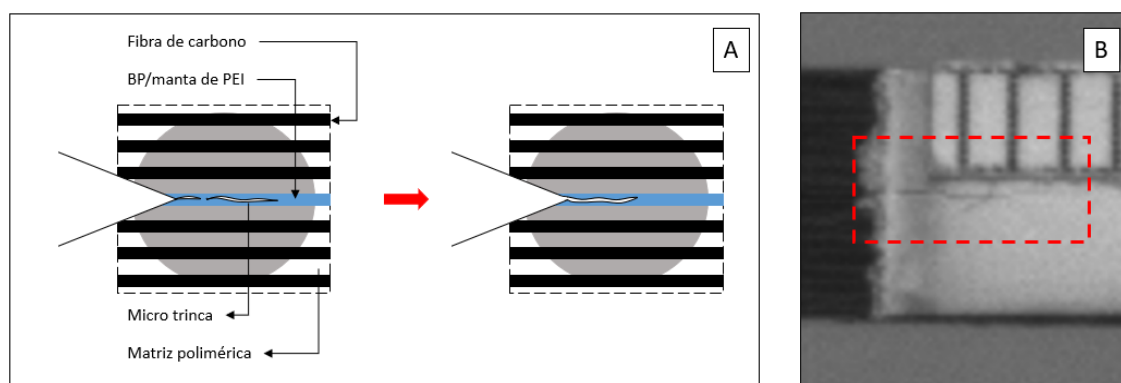
Amostra	Valores médios							
	1ª etapa		2ª etapa		3ª etapa		4ª etapa	
	$dU/dN$ (J/ciclo)	$da/dN$ (m/ciclo)	$dU/dN$ (J/ciclo)	$da/dN$ (m/ciclo)	$dU/dN$ (J/ciclo)	$da/dN$ (m/ciclo)	$dU/dN$ (J/ciclo)	$da/dN$ (m/ciclo)
PAEK/CF	21,94	0,0083	43,85	0,0166	64,34	0,0221	86,52	0,0270
PAEK/BP/CF	5,93	0,0027	10,89	0,0055	18,58	0,0080	21,58	0,0105
PEI/CF	23,85	0,0056	44,21	0,0113	71,39	0,0163	98,28	0,0206
PEI/BP/CF	2,65	0,0066	3,79	0,0134	5,11	0,0191	7,59	0,0282

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos dados obtidos, verificou-se que os *buckypapers* criaram um caminho fácil para a propagação da trinca, reduzindo a resistência interlaminar e a dissipação de energia. Um aspecto importante a ser observado é a interface do *buckypaper* com a matriz, pois usualmente as propriedades mecânicas dos compósitos nanoestruturados são extremamente dependentes da resistência da interface que determinará a efetividade da transferência de carga por meio da mesma (CHEN et al., 2018). Geralmente, CNT e matrizes poliméricas tendem a interagir por ligações covalentes ou interações eletrostáticas,  $\pi$ -stacking, ou ligações de hidrogênio que são consideradas interações fortes se comparadas as ligações de van der Waals (CHEN et al., 2018). Como observado, as amostras de PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF apresentam *buckypapers* em ambas as superfícies da fratura sugerindo que a trinca se propagou no interior do BP. Este fato pode ser atribuído ao *squeeze* da matriz no interior do *buckypaper* gerado durante o processamento por moldagem por compressão a quente. A “área seca” no interior do compósito era constituída de apenas nanotubos de carbono coesivamente ligados por forças de van der Waals, que são ligações fracas se comparadas as fortes interações na interface, resultando em valores inferiores de resistência interlaminar. Uma vez que esta região é a mais fraca, a trinca se propagou no interior, como esquematicamente representado na Figura 47a. Além disso, a trinca se propagou de forma muito “retilínea” durante os ensaios, como observado na Figura 47b, o que é diferente se comparado aos trabalhos apresentados da literatura (AMARAL; ALDERLIESTEN; BENEDICTUS, 2018; KHAN et al., 2016) que observaram um ângulo de até  $-45^\circ$ . Os dados apresentados mostram que, neste caso, os nanotubos de carbono não atuaram como “pontes” dificultando o processo de propagação da trinca e dissipando mais energia, porém criou-se um caminho fácil para a propagação das mesmas.



Figura 47 – (A) esquema da formação e propagação da trinca para os laminados PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF e (B) ampliação da área relacionada à propagação inicial da trinca observada durante o ensaio de DCB.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.6.3 End-Notched Flexure (ENF)

A resistência interlaminar sob carregamentos cisalhantes (modo-II) foi avaliada a partir dos ensaios de ENF. As curvas de força-deslocamento obtidas durante os ensaios são apresentadas na Figura 48. Como pode ser observado, os laminados possuem comportamento semelhante quando submetidos ao ensaio, uma vez que inicialmente apresentam um comportamento linear e, posteriormente, após o material atingir a carga máxima, uma diminuição da força é observada. Neste trabalho, a resistência à fratura interlaminar ( $G_{IIC}$ ) foi calculada utilizando a teoria clássica das vigas usando os dados de força, deslocamento e comprimento da trinca antes da propagação. Os dados de  $G_{IIC}$  obtidos foram compilados na Tabela 9.

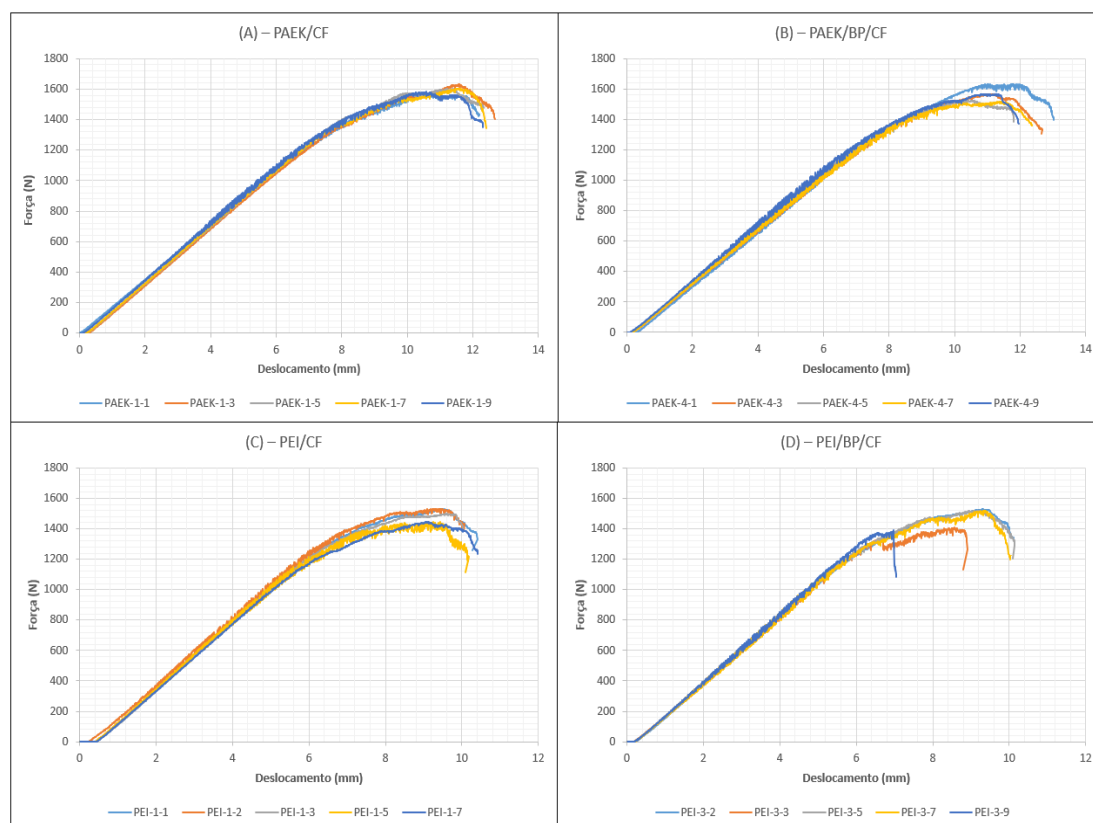
Tabela 9 – Resistência à fratura interlaminar em modo-II ( $G_{IIC}$ ) para os compósitos estudados.

Amostras	$G_{IIC}$ (J/m <sup>2</sup> )			
	PAEK/CF	PAEK/BP/CF	PEI/CF	PEI/BP/CF
1	2740,14	2984,52	2583,89	2521,31
2	2697,14	3110,43	2021,75	2446,92
3	2770,82	2754,44	2215,55	2449,41
4	3087,84	3044,22	2265,67	2709,00
5	2781,03	2832,87	2676,52	2202,33
<b>Média</b>	2815,39	2945,30	2352,68	2465,79
<b>Desvio Padrão</b>	139,31	132,41	242,58	162,65

Fonte: Autor.

Sob carregamento cisalhante, verificou-se que a adição do *buckypaper* promoveu um aumento da resistência interlaminar. Portanto, os valores  $G_{IIC}$  para PAEK/CF e PEI/CF foram de 2815,39 J/m<sup>2</sup> e 2352,68 J/m<sup>2</sup>, respectivamente, enquanto para PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF foram de 2945,30 J/m<sup>2</sup> e 2465,79 J/m<sup>2</sup>, respectivamente.

Figura 48 – Curvas força-deslocamento obtidas via ENF (modo-II) para (A) PAEK/CF, (B) PAEK/BP/CF, (C) PEI/CF e (D) PEI/BP/CF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para avaliar a efetividade do BP na resistência interlaminar em modo II dos compósitos e verificar se o ganho de 5% é significativo realizou-se a ANOVA. Portanto, nesta análise levou-se em consideração a quantidade de amostra para cada material, a variância dos resultados e os valores médios obtidos. Os dados obtidos a partir desta análise estatística são apresentados na Tabela 10 para o PAEK/CF e PAEK/CF/BP, e na Tabela 11 para o PEI/CF e PEI/CF/BP.

Tabela 10 – Teste da ANOVA para PAEK/CF e PAEK/CF/BP.

Fonte de Variação	SQ	GI	QM	F <sub>0</sub>	F <sub>crítico</sub>
Entre os grupos PAEK/CF e PAEK/CF/BP	42186,32401	1	42186,32	1,827226	5,317655
Erro	184701,058	8	23087,63		
Total	266887,3821	9			

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 11 – Teste da ANOVA para PAEK/CF e PAEK/CF/BP.

Fonte de Variação	SQ	GI	QM	F <sub>0</sub>	F <sub>crítico</sub>
Entre os grupos PEI/CF e PEI/CF/BP	31989,20481	1	31982,2	0,600047	5,317655
Erro	426489,5788	8	53311,2	-	-
Total	458478,7837	9	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor

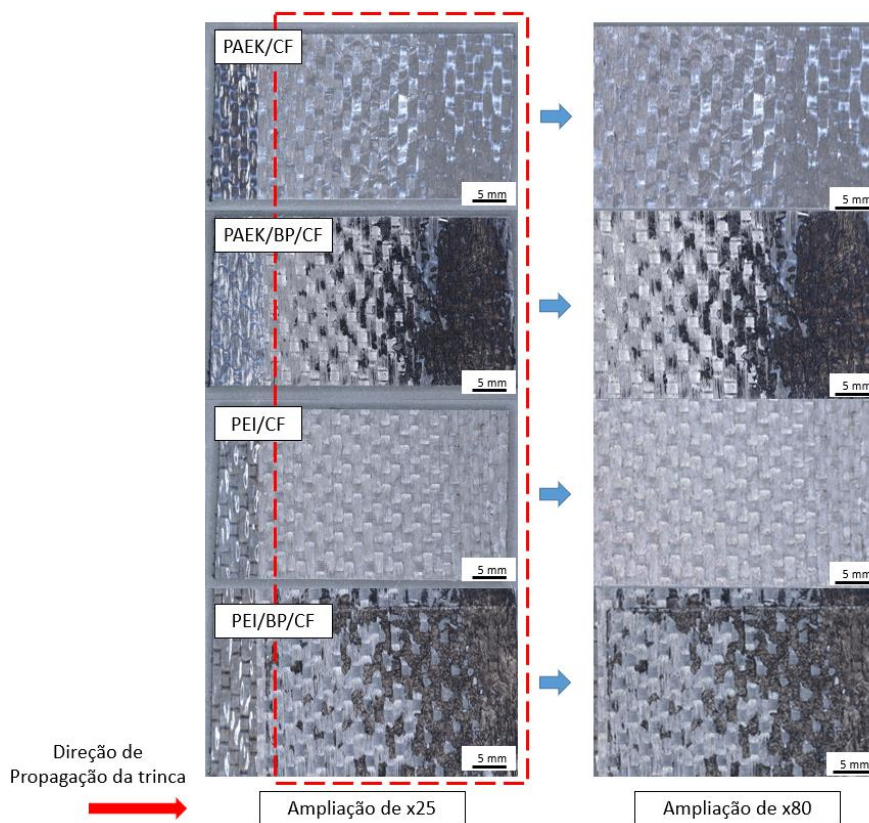
Onde  $SQ$  é a soma dos quadrados,  $GI$  corresponde aos graus de liberdade,  $QM$  é o quadrado médio,  $F_0$  se refere a razão dos valores de  $QM$  entre os grupos e do erro;  $F_{crítico}$  é o valor tabelado que se encontra na tabela de distribuição de F de  $\alpha=5\%$ . Conforme descrito na seção 3.10.2 para comprovar a efetividade do BP na resistência interlaminar em modo II é preciso rejeitar a hipótese  $H_0$ , e portanto,  $F_0$  deve ser maior que  $F_{crítico}$ . A partir dos valores obtidos verifica-se que em ambos os casos tanto para os laminados de PAEK quanto de PEI, o  $F_0$  é menor que o  $F_{crítico}$ . Portanto, não há diferença significativa entre as medias obtidas (Tabela 9).

Após os ensaios as superfícies da fratura foram analisadas por microscopia óptica e a rugosidade foi avaliada, de modo que os resultados são apresentados na Figura 49. Os laminados PAEK/CF e PEI/CF possuem superfícies da fratura semelhantes, enquanto, para os compósitos de PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF observam-se aspectos diferentes com a presença de BP/manta de PEI. Para os laminados PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF, nota-se a presença de BP em toda a extensão da trinca, porém, a quantidade aumenta conforme o comprimento da trinca aumenta. A rugosidade da superfície foi mensurada a partir das imagens com ampliação de 80x, e a região analisada corresponde a área destacada pelo retângulo tracejado em vermelho. Os resultados de rugosidade obtidos foram 68,29  $\mu\text{m}$ , 84,78  $\mu\text{m}$ , 130,71  $\mu\text{m}$ , e 92,02  $\mu\text{m}$  para PAEK/CF, PEI/CF, PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF,



respectivamente. Os valores obtidos de rugosidade seguem a mesma tendência dos valores de  $G_{II}C$ , ou seja, os compósitos com BP/manta de PEI apresentaram resultados superiores as amostras sem BP.

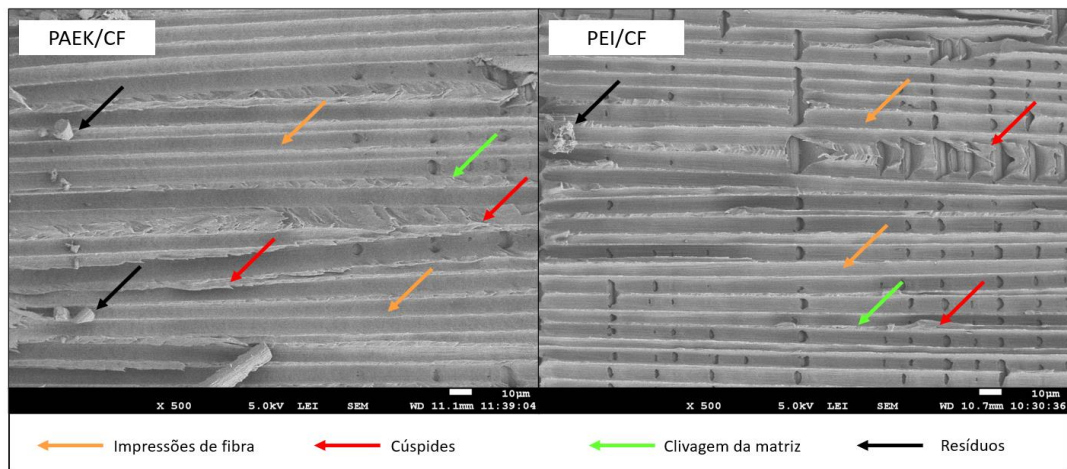
Figura 49 – Micrografias obtidas via microscopia óptica para os laminados PAEK/CF, PAEK/BP/CF, PEI/CF e PEI/BP/CF submetidos ao ensaio estático de ENF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

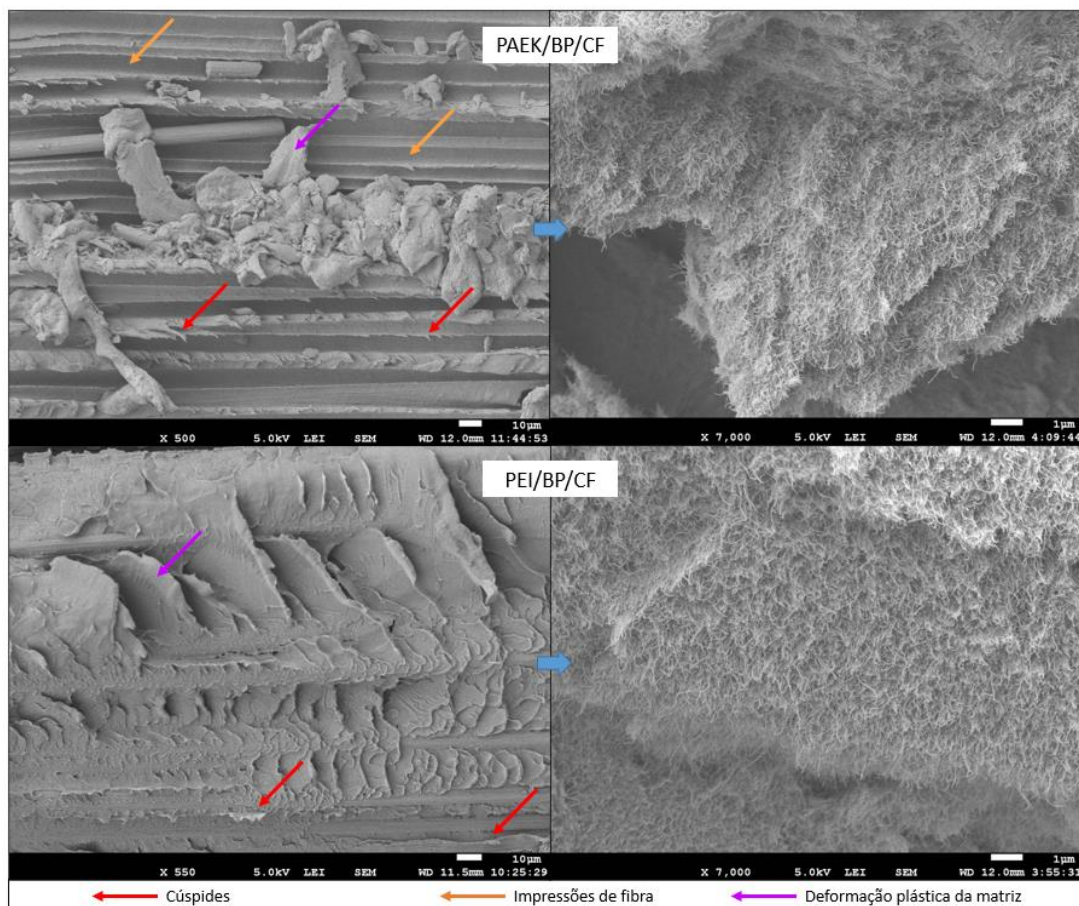
Após a avaliação via microscopia óptica, realizou-se as análises por MEV e as micrografias obtidas são apresentadas nas Figura 50 e Figura 51. Como pode ser observado, os laminados de PAEK e PEI/CF possuem características semelhantes nas superfícies da fratura, nos quais os principais mecanismos observados são: impressões de fibras (setas laranjas), cúspides (setas roxas), clivagem da matriz (setas pretas), e alguns resíduos (setas azuis). Além disso, observa-se também a deformação plástica das bordas das impressões de fibra. Estes mecanismos são gerados devido à falha na interface e do descolamento fibra/matriz, sendo aspectos caraterísticos de fraturas (AL-KHUDAIRI et al., 2015; AMARAL et al., 2017; KHAN; KIM, 2012).

Figura 50 – Micrografias obtidas via MEV da superfície da fratura dos laminados de PAEK e PEI/CF submetidos ao ensaio de ENF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 51 – Micrografias obtidas via MEV da superfície da fratura dos laminados de PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF submetidos ao ensaio de ENF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A incorporação dos BP como *interleaving* alterou os aspectos da superfície da fratura, como observado na Figura 51. As imagens revelam que a superfície dos laminados com BP/mantas de PEI apresentam uma rugosidade maior que os laminados padrões. O laminado PAEK/BP/CF apresentou aspectos como resíduos de matriz, impressões de fibra, cúspides e algumas regiões com *buckypapers*. Já o sistema PEI/BP/CF apresentou um aspecto como deformação plástica da matriz, cúspides e impressões de fibra. Verificou-se também que, com ampliação de 7000 vezes, os CNT estavam presentes na matriz polimérica. Os aspectos também observados para os materiais com *buckypaper*, como já mencionado, estão associados a falhas que ocorreram na interface fibra-matriz e no descolamento fibra/ matriz.

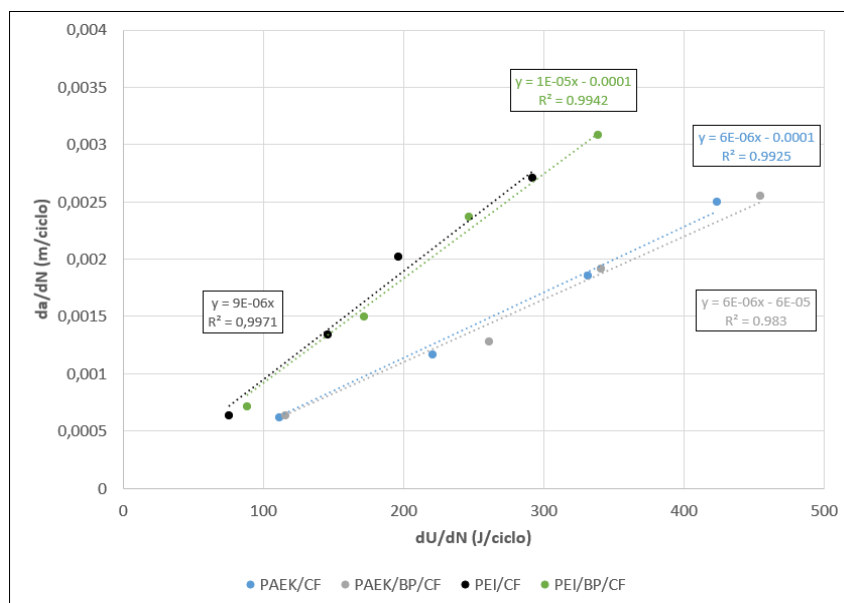
Os dados dos ensaios estáticos obtidos por ENF (modo-II) também foram utilizados para calcular a energia envolvida na propagação da trinca. A discretização dos dados ocorreu conforme descrito na seção 3.10.1.1. Os resultados obtidos foram compilados na Tabela 12 e representados na Figura 52. A regressão linear foi utilizada para construir as linhas de tendência a partir dos valores médios de  $dU/dN$  e  $da/dN$ . Os coeficientes lineares obtidos variaram entre 0,9830 e 0,9942, portanto, apresentaram um bom ajuste da reta. A energia envolvida na propagação dos laminados com e sem a presença de *buckypapers* é similar, como observado para os valores de  $G_{IIC}$ , no qual uma pequena melhora de 5% foi obtida. Portanto, os dados obtidos de  $G_{IIC}$ , rugosidade e MEV convergem para demonstrar que os *buckypapers* contribuíram para a melhora da resistência interlaminar em modo-II.

Tabela 12 – Valores médios de  $dU/dN$  e  $da/dN$  obtidos a partir dos ensaios estáticos de ENF (modo-II).

Amostras	Valores médios							
	1st set		2nd set		3rd set		4th set	
	$dU/dN$ (J/cycle)	$da/dN$ (m/cycle)	$dU/dN$ (J/cycle)	$da/dN$ (m/cycle)	$dU/dN$ (J/cycle)	$da/dN$ (m/cycle)	$dU/dN$ (J/cycle)	$da/dN$ (m/cycle)
PAEK/CF	111,85	0,0006	220,75	0,0011	331,95	0,0018	424,16	0,0025
PAEK/BP/CF	116,32	0,0006	261,21	0,0012	341,43	0,0019	455,04	0,0025
PEI/CF	76,05	0,0006	146,24	0,0013	196,60	0,0020	292,58	0,0027
PEI/BP/CF	88,94	0,0007	172,12	0,0014	247,05	0,0023	339,20	0,0031

Fonte: Elaborado pelo autor.

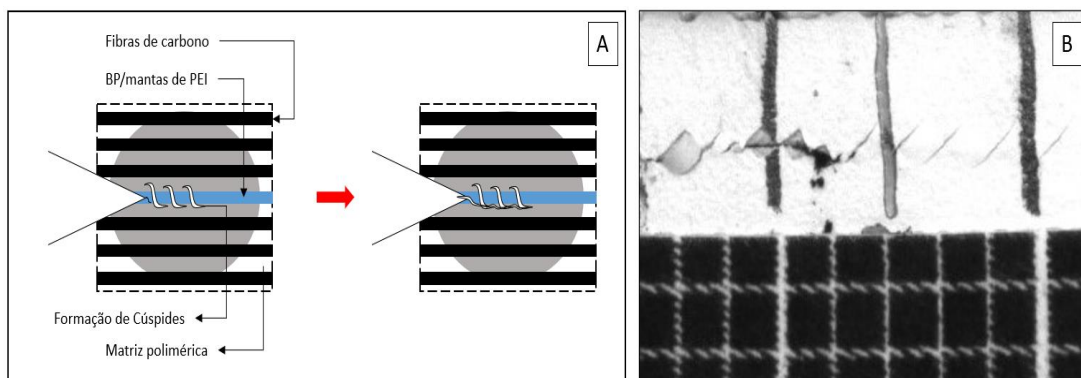
Figura 52 – Valores de  $dU/dN$  versus  $da/dN$  obtidos a partir dos dados estáticos obtidos via ensaio de ENF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os dados coletados, o BP/manta de PEI promoveu uma discreta melhora da resistência interlaminar sob carregamentos cisalhantes. Neste caso, a trinca se propaga devido a forças cisalhantes em frente a ponta da mesma (SRIVASTAVA et al., 2017). Portanto, a trinca se propaga por meio da coalescência de microtrincas e cúspides (que são visualmente observadas), como esquematicamente observado na Figura 53a. Além disso, a formação de cúspides durante o ensaio foi observada como ilustrado na Figura 53b. Vale ressaltar que a forma de propagação da trinca visualizada em modo-II é semelhante a trabalhos disponíveis da literatura (AMARAL; ALDERLIESTEN; BENEDICTUS, 2018). Ainda é possível observar o ângulo de aproximadamente  $-80^\circ$  da propagação inicial da trinca. Portanto, neste caso, o BP/manta de PEI atuou como pontes de conexão dificultando e modificando a forma de propagação da trinca. Além disso, mais energia foi requerida para quebrar as ligações químicas e promover a propagação, e, conseqüentemente, os nanotubos de carbono aumentaram a resistência a fratura interlaminar (LI et al., 2019).

Figura 53 – (A) esquema da formação de cúspides e sua coalescência durante o ensaio de ENF e (B) cúspides observadas durante a propagação da trinca no ensaio de ENF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.6.4 Ensaios de fadiga

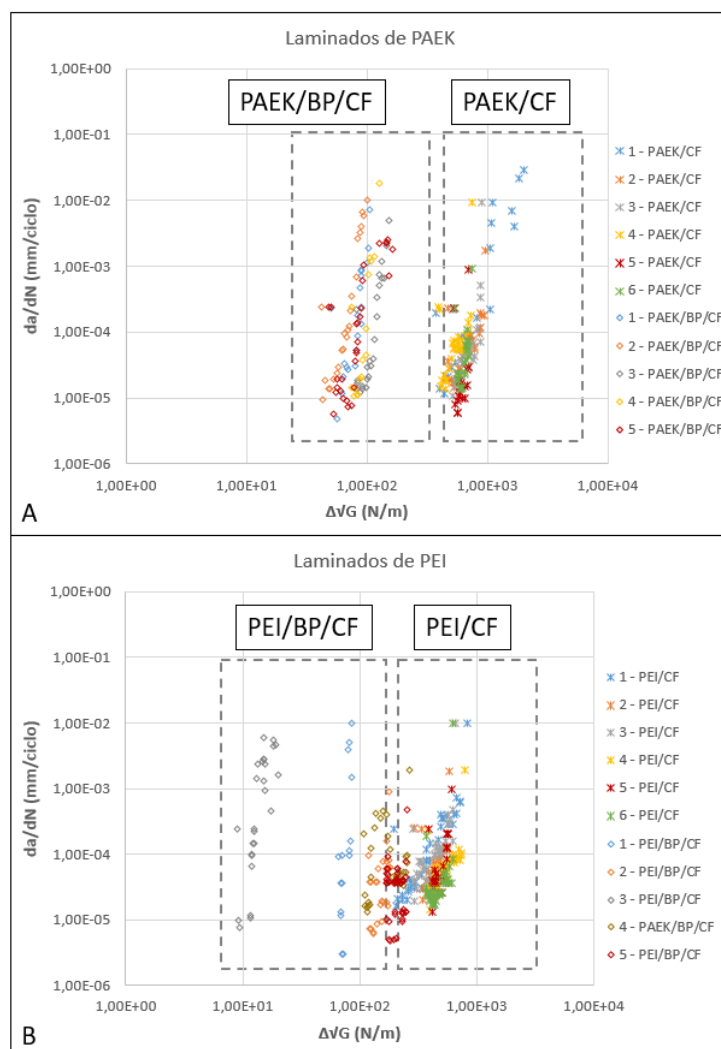
##### 4.6.5 Fadiga em modo-I

Um dos objetivos do presente trabalho é avaliar o efeito da adição de *buckypapers* na resistência a fratura interlaminar de compósitos termoplásticos quando submetidos a condições estáticas e dinâmicas. Os laminados com e sem BP/mantas de PEI foram submetidos a 6 e 5 ensaios de fadiga consecutivos, respectivamente. Durante os ensaios de fadiga consecutivos as amostras não foram removidas da máquina para evitar possíveis influências nos resultados. Como recomendado pelas normas ASTM E647 e ASTM D5528-13, os dados de fadiga em modo-I foram inicialmente analisados a partir da relação de Paris, onde  $\Delta\sqrt{G}$  foi utilizado como parâmetro de similitude. O SERR foi calculado a partir do método de calibração da conformidade (CC) e a taxa de propagação da trinca foi determinada a partir do método polinomial incremental de 7 pontos. A Figura 54 apresenta todas as curvas de resistência à fadiga para os laminados de PAEK e PEI, submetidos ao ensaio de modo-I. A abordagem adotada foi desenvolvida por Alderliesten e Brunner (ALDERLIESTEN; BRUNNER, 2019), no qual testes de fadiga consecutivos foram realizados na mesma amostra para avaliar a significância do *fiber bridging*. De acordo com a literatura (ALDERLIESTEN; BRUNNER, 2019; YAO et al., 2018), o aumento do conteúdo de *fiber bridging* resulta em uma maior energia cíclica armazenada e dissipada, promovendo um aumento dos valores de SERR, portanto, deslocando as curvas para a direita. No entanto, no presente trabalho a formação de *fiber bridging* é



somente próximo a ponta da trinca, portanto, não é grande o suficiente para promover mudanças no valor de SERR e deslocar as curvas. Além disso, o aumento do comprimento da trinca não afeta a formação do *fiber bridging*, apenas um aumento de  $\Delta\sqrt{G}$  foi observado com o aumento do comprimento da trinca. A ausência do *fiber bridging* é esperada, pois comportamento similar foi observado durante o ensaio estático nos quais as amostras apresentaram um comportamento chamado *stick-slip*, caracterizando uma propagação instável da trinca.

Figura 54 – Curvas de resistência à fadiga em modo-I para os laminados de (A) PAEK e (B) PEI.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Adicionalmente, o uso de *buckypapers* reduziu os valores de  $\Delta\sqrt{G}$ , portanto, deslocando as curvas de fadiga para a esquerda, se comparado aos materiais sem *buckypapers*. A redução da resistência interlaminar em fadiga é similar ao observado nos ensaios estáticos. Da mesma forma, esta redução pode estar associada ao *squeeze* da resina do interior do *buckypaper*, portanto, permanecendo apenas os nanotubos de carbono coesivamente ligados por interações de van der Waals, sendo interações fracas se comparados as fortes ligações da interface. Os laminados de PAEK/BP/CF apresentaram uma redução de aproximadamente uma ordem de magnitude, como observado na Figura 54.

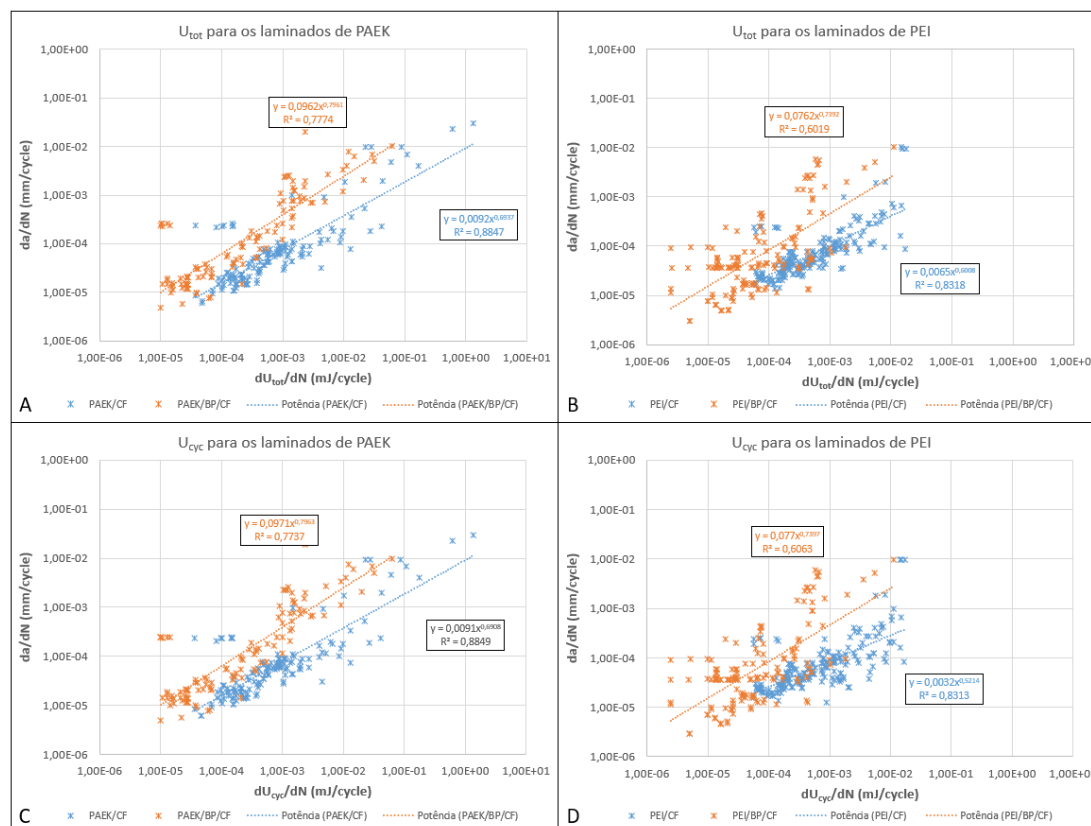
Por outro lado, a redução entre PEI/CF e PEI/BP/CF foi menor. Além disso, a terceira curva de fadiga para PEI/BP/CF (curva de losangos cinzas no lado esquerdo da Figura 54b) apresentou o menor valor para esta condição. Este comportamento foi ocasionado pois a trinca no final do segundo ensaio de fadiga parou na camada adjacente ao *buckypaper*, portanto, durante o procedimento de abertura da trinca para encontrar o novo  $\delta_{\max}$ , o deslocamento e carga foram superestimados. Portanto, quando a trinca retornou a região do *buckypaper* promoveu uma propagação de aproximadamente 15 mm.

A abordagem de  $\Delta\sqrt{G}$  apenas permite uma análise quantitativa dos dados de delaminação em fadiga para os laminados. Para uma caracterização física dos dados, o valor de  $G$  deve ser considerado como o resultado da propagação da trinca e não a razão para isto. Portanto, para melhor discutir os dados de delaminação em fadiga foi adotado o conceito físico de  $G$  ( $-dU/dA$ ) e a dissipação de energia de deformação durante a propagação da trinca foram utilizados para as demais discussões. As energias total e cíclica de deformação obtidas como resultado da propagação da trinca são apresentadas na Figura 55.

Analisando os dados, claramente observa-se que os materiais com *buckypapers* (dados em laranja) para ambos os compósitos foram deslocados para a esquerda e que os laminados de PEI/BP/CF possuem um maior espalhamento. Isto indica que menos energia é dissipada para os compósitos com BP/manta de PEI, portanto, menos energia é necessária para a propagação do mesmo comprimento de trinca do que para os materiais sem *buckypapers* (PAEK/CF e PEI/CF). Os *buckypapers*, assim como observado para os ensaios estáticos, criaram um caminho fácil para a propagação da trinca reduzindo a energia envolvida. O mesmo comportamento foi obtido ao analisar os dados de  $\Delta\sqrt{G}$

versus  $da/dN$ , mas um menor espalhamento foi verificado para os dados obtidos a partir da abordagem física.

Figura 55 – Energia de deformação total dissipada ( $U_{tot}$ ) para (A) PAEK/CF e PAEK/CF/BP e (B) PEI/CF e PEI/CF/BP e energia de deformação cíclica dissipada ( $U_{cyc}$ ) para (C) PAEK/CF e PAEK/CF/BP e (D) PEI/CF e PEI/CF/BP durante a propagação de trinca em modo-I.

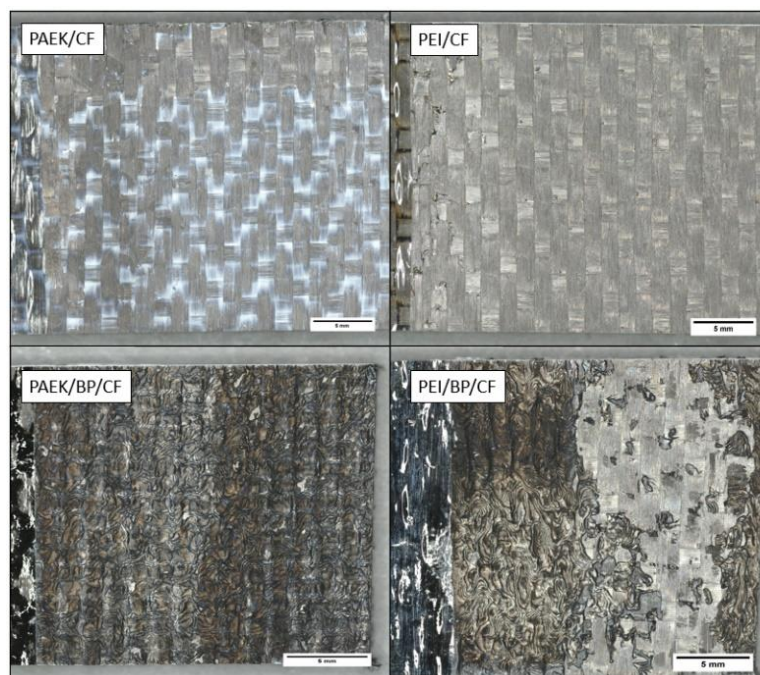


Fonte: Elaborado pelo autor.

As diferenças observadas durante a dissipação de energia durante a propagação da trinca denotam diferentes micromecanismos envolvidos no processo que contribuem para a dissipação de energia durante os ensaios. De acordo com Griffith (1921), o processo de propagação envolve a formação de novas superfícies que requerem dissipação de energia e, segundo Amaral (2015), o padrão de rugosidade e os micromecanismos de danos da superfície da fratura estão associados a energia envolvida na propagação da trinca. Portanto, a microscopia óptica e eletrônica de varredura foram realizadas. As Figura 56 e Figura 57 são imagens obtidas do começo e do final do comprimento da trinca referente à primeira curva de fadiga, respectivamente.

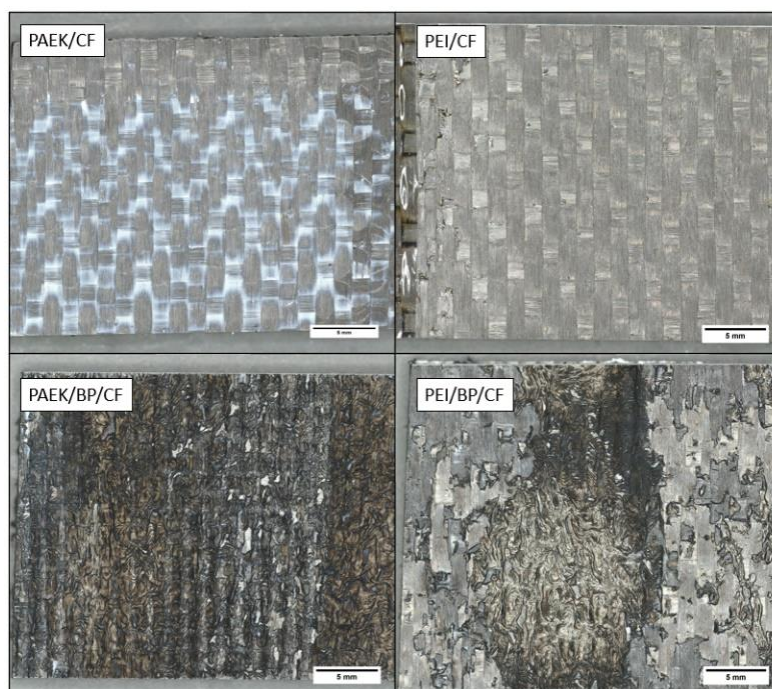


Figura 56 – Micrografias obtidas por microscopia óptica para os laminados de PAEK e PEI do início da trinca referente a primeira curva de fadiga.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 57 – Micrografias obtidas por microscopia óptica para os laminados de PAEK e PEI do fim da trinca referente a primeira curva de fadiga.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nas micrografias calculou-se a rugosidade a partir da média aritmética da altura e os dados foram compilados na Tabela 13. Dois aspectos podem ser observados, o primeiro é que a adição de *buckypapers* promoveu uma redução da rugosidade, representando, indiretamente, uma redução da energia envolvida na propagação da trinca. O segundo aspecto refere-se à rugosidade que é maior no final do comprimento da trinca do que no início, indicando que a formação de um micromecanismos é mais intensa no final do que no início. Segundo Yao *et al.* (2018) este comportamento é esperado, pois no início a trinca se propaga devido à formação de impressões de fibras, sendo a superfície da fratura limpa sem resíduos de matriz e o mecanismo dominante nesta etapa é a descolagem da fibra/matriz. Por outro lado, com o aumento do comprimento da trinca observa-se a presença de cúspides que tornam a superfície da fratura mais rugosa que no início e demanda mais energia para sua formação. O MEV confirma a presença de tais mecanismos. Além disso, verifica-se que o PAEK/CF/BP apresentou uma falha coesiva, enquanto o PEI/CF/BP apresenta uma falha adesiva. Tal comportamento, explica a menor rugosidade do PAEK/CF/BP em relação ao PEI/CF/BP, sugerindo também uma menor energia envolvida na propagação da trinca.

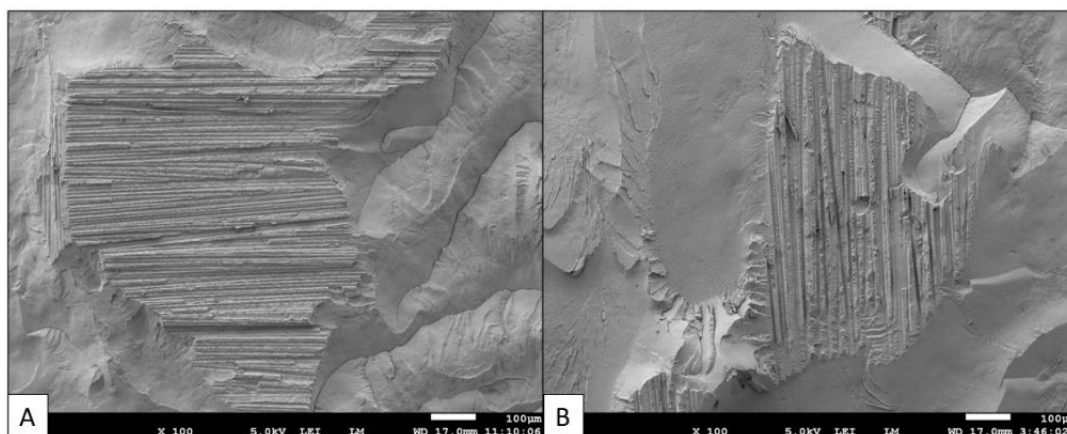
Tabela 13 – Média aritmética da altura ( $S_a$ ) para os laminados de PAEK e PEI do início e do final do comprimento da trinca obtida na primeira curva de fadiga.

Amostra	Média aritmética ( $S_a$ ) ( $\mu\text{m}$ )	
	Início da trinca	Final da trinca
PAEK/CF	59.276	66.934
PAEK/BP/CF	51.982	62.786
PEI/CF	106.017	131.885
PEI/BP/CF	71.906	83.570

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise inicial de MEV em baixa ampliação para os laminados de PAEK/CF/BP e PEI/CF/BP mostrou que durante a propagação, a trinca se ramificou entre a interface e o *buckypaper*, pois é possível observar regiões com e sem o filme de CNT. As imagens da Figura 58 mostram a presença destas duas regiões observadas.

Figura 58 – Vista geral das superfícies da fratura obtidas via MEV para os laminados (a) PAEK/BP/CF e (b) PEI/BP/CF com ampliação de x100.



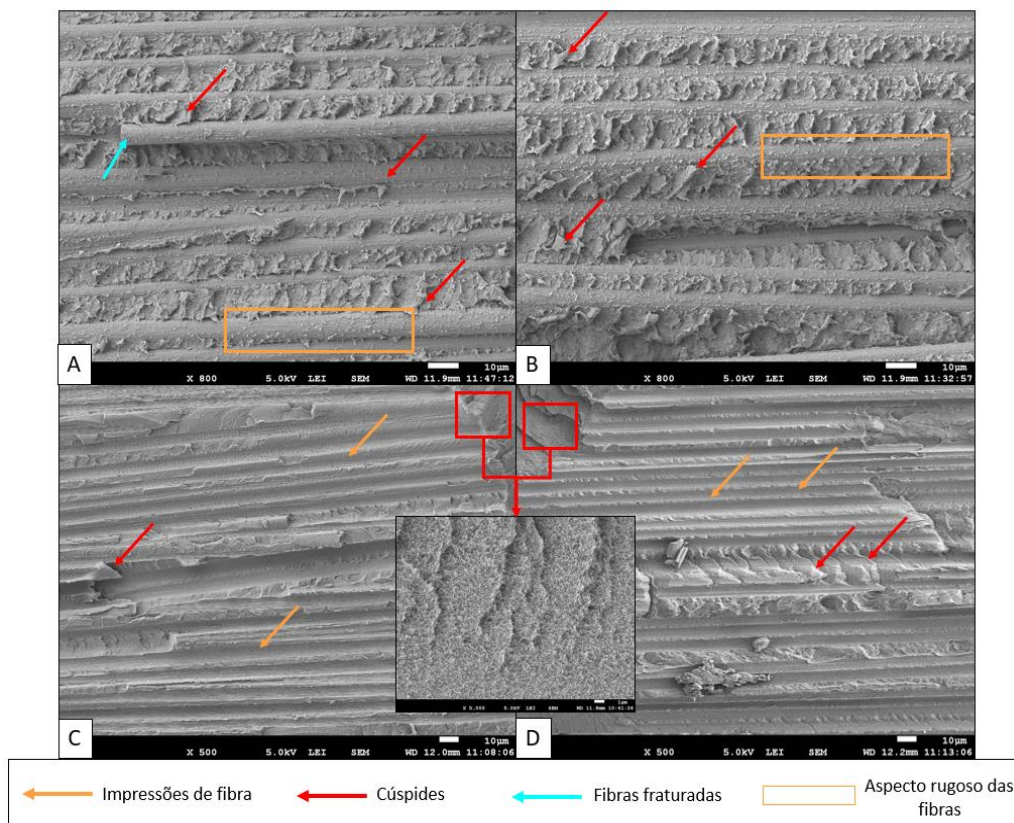
Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma região corresponde a impressões de fibras, enquanto a outra apresenta uma baixa rugosidade, portanto, sugerindo uma propagação com baixa dissipação de energia. As regiões com baixa rugosidade são similares à superfície da fratura obtidas para os ensaios estáticos (Figura 45). Portanto, as regiões de baixa rugosidade não foram consideradas para avaliar os mecanismos da fratura durante a análise de MEV.

As micrografias da fratura obtidas via MEV para os laminados PAEK e PEI são apresentadas na Figura 59 e Figura 60, respectivamente. Inicialmente analisando a superfície da fratura para os laminados de PAEK, observa-se que as informações obtidas estão coerentes com os dados de microscopia óptica, onde a adição de BP reduziu a rugosidade da superfície. Conseqüentemente, verificou-se uma redução da energia dissipada e da resistência interlaminar, como já observado pelos dados anteriormente apresentados. Além da baixa rugosidade apresentada por PAEK/BP/CF (Figura 60a e Figura 60b), os principais mecanismos da fratura são, em sua maioria, impressões de fibras, indicando que interface da matriz com o BP é o ponto fraco do sistema, com poucas regiões com cúspides sendo observadas. Nas regiões com baixa rugosidade, indicada pelo quadrado vermelho, existe uma região rica em CNT, como observada nas imagens com alta ampliação. Uma vez que os CNT estão coesivamente ligados por interações de van der Waals, a superfície da fratura deve apresentar baixa rugosidade, como observado por Wu *et al.* (2021). Por outro lado, o laminado PAEK/CF (Figura 59a e Figura 59b) apresentou uma rugosidade superior devido à presença de fibras fraturadas (setas azuis), fibras com superfícies rugosas (retângulos laranjas) e cúspides (setas vermelhas), mecanismos estes que demandam energia para sua formação. Cúspides são mecanismos

de fratura geralmente observados em amostras submetidas ao ensaio mecânico em modo-II (GREENHALGH, 2009), mas neste caso este mecanismo ocorre devido ao *pull-out* das fibras que geram cargas cisalhantes ao redor da matriz.

Figura 59 – Micrografias da superfície da fratura em modo-I para do início da fratura para (a) PAEK/CF e (b) PEI/CF e fim da fratura para (c) PAEK/CF e (d) PEI/CF.



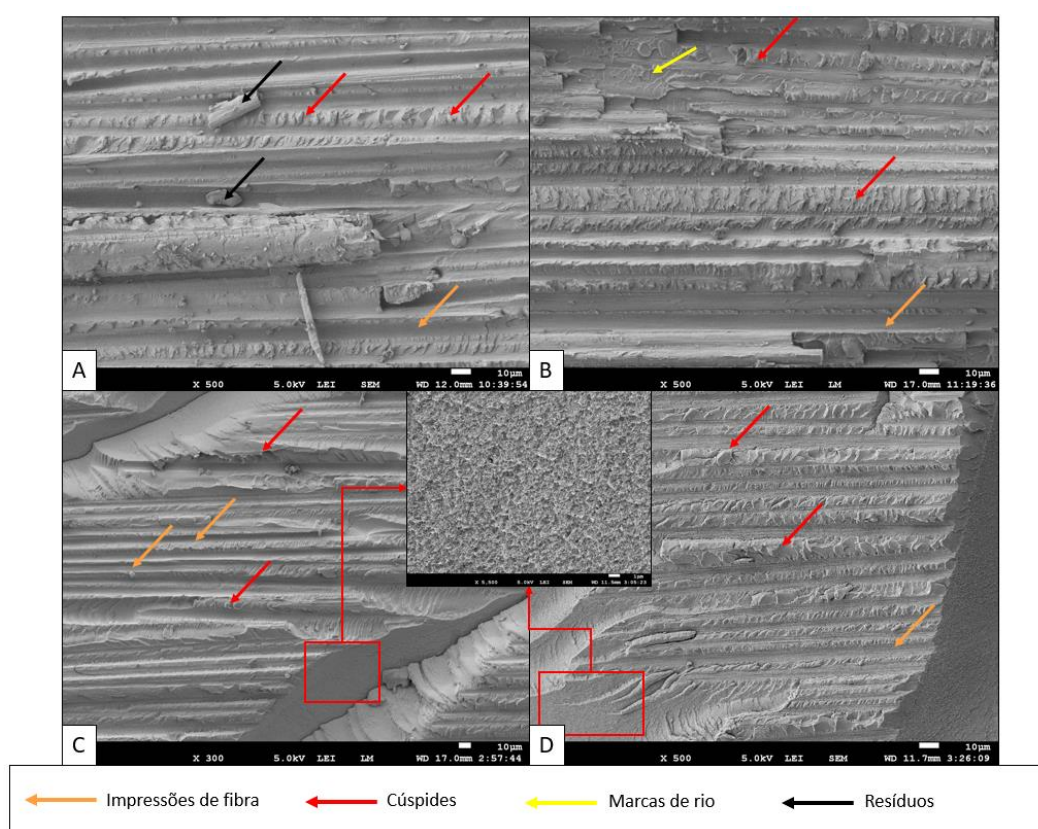
Fonte: Elaborado pelo autor.

As micrografias obtidas dos laminados de PEI apresentam a mesma tendência observada nos laminados de PAEK, ou seja, os laminados com *buckypapers* apresentam uma rugosidade inferior. Portanto, os mecanismos apresentados para o PEI/BP/CF (Figura 60c e Figura 60d) em sua maioria foram impressões de fibras (setas laranjas) e poucas regiões com cúspides (setas vermelhas) indicando baixa rugosidade e energia dissipada. Ademais, regiões ricas em nanotubos de carbono foram observadas, conforme destacado pelos quadrados vermelhos. Já os laminados PEI/CF (Figura 59c e Figura 59d) apresentam uma rugosidade superior devido à presença dos mecanismos observados, sendo eles: impressões de fibras (setas laranjas), resíduos de matriz (setas pretas), cúspides (setas vermelhas) e marcas de rios (setas amarelas), sendo este último



mecanismo gerado pela aplicação de carga na superfície da fratura durante a abertura da amostra como descrito na literatura (GREENHALGH, 2009; SANTOS et al., 2020). Ainda sobre as micrografias verifica-se que para ambos os laminados, PAEK e PEI, o final da fratura apresenta uma quantidade maior de mecanismos de fratura se comparado ao início. Portanto, há uma maior dissipação de energia no final já que a rugosidade é maior.

Figura 60 – Micrografias da superfície da fratura em modo-I para do início da fratura para (a) PAEK/BP/CF e (b) PEI/BP/CF e fim da fratura para (c) PAEK/BP/CF e (d) PEI/BP/CF.



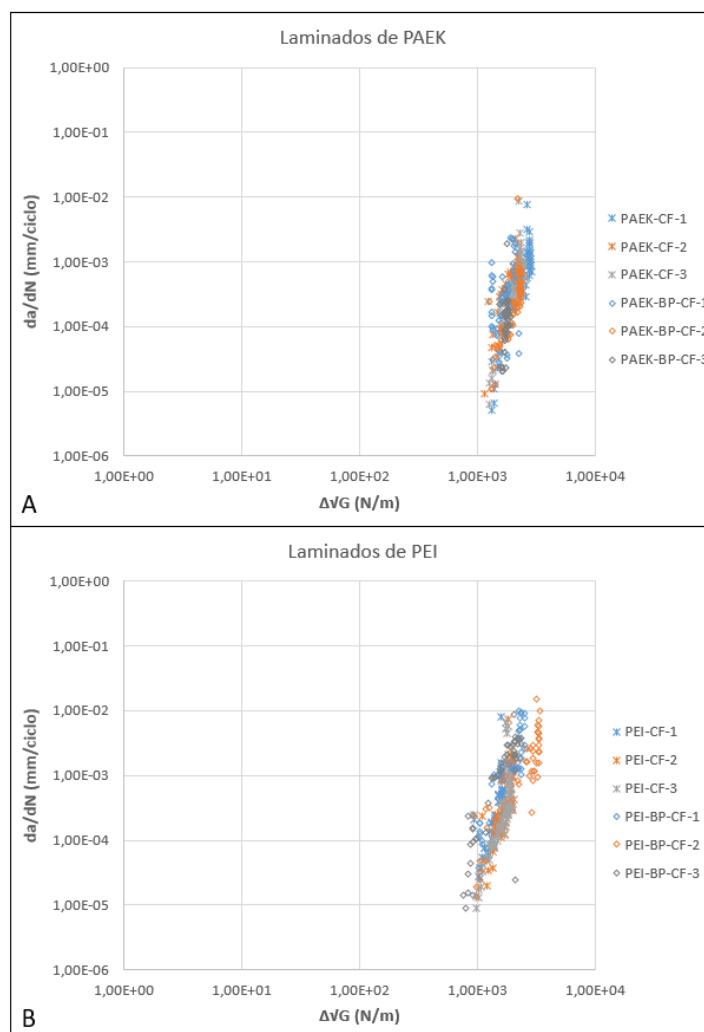
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.6.6 Fadiga em modo-II

A influência da adição de *buckypaper* na resistência a fratura interlaminar em modo-II foi realizada por meio do ensaio de ENF. Neste caso, três amostras de cada material foram submetidas ao ensaio de fadiga. Para os ensaios de ENF em fadiga a metodologia adotada para os ensaios de DCB não foi executada, pois as amostras não

possuíam comprimento suficiente para realização de múltiplas curvas de fadiga. Portanto, apenas uma curva de fadiga foi realizada para cada amostra. Como recomendado pela norma ASTM D7905-14 e Amaral *et al.* (2017), os dados de fadiga em modo-II foram inicialmente estudados utilizando a relação de Paris, sendo  $\Delta\sqrt{G}$  o parâmetro de similitude adotado. Para calcular o SERR em fadiga, a teoria clássica das vigas – método de deflexão de carga foi adotado e a taxa de crescimento da trinca foi determinada a partir do método polinomial incremental de 7 pontos. As curvas de fadiga em modo-II, analisadas a partir de  $\Delta\sqrt{G}$  (parâmetro de similitude) *versus*  $da/dN$ , para os laminados de PAEK e PEI são apresentadas nas Figura 61a e Figura 61b, respectivamente.

Figura 61 – Curva de resistência à fadiga em modo-II para os laminados de (A) PAEK e (B) PEI.

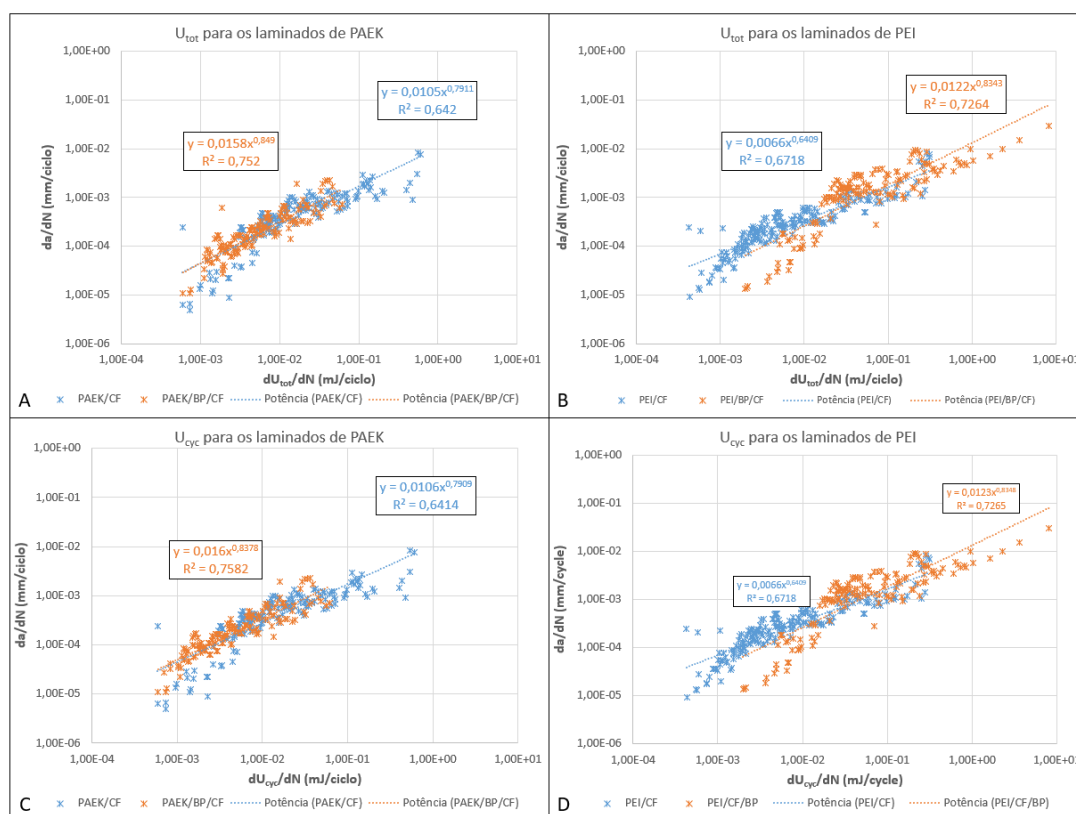


Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que a adição de *buckypapers* não promoveu mudanças significativas no comportamento em fadiga dos materiais, pois para ambos os sistemas as curvas dos laminados com e sem BP/mantas de PEI estão sobrepostas. As amostras PEI/BP/CF-1 e PEI/BP/CF-2 (Figura 61b) apresentaram um aumento dos valores de  $\Delta\sqrt{G}$  em altas taxas de propagação da trinca, indicando, neste caso, que os nanotubos atuaram como pontes, aumentando os valores de SERR (LI et al., 2019). Estes resultados corroboram com os dados obtidos para os ensaios estáticos no qual um aumento de apenas 5% foi observado.

Para melhor entender o modo-II de delaminação em fadiga, adotou-se a metodologia de Pascoe (2016) já apresentada na seção 3.10.1.1, que é uma abordagem física (pois deriva das leis da termodinâmica). Os resultados de energia total e cíclica dissipada são apresentados na Figura 62.

Figura 62 – Energia de deformação total dissipada ( $U_{tot}$ ) para (A) PAEK/CF e PAEK/CF/BP e (B) PEI/CF e PEI/CF/BP e energia de deformação cíclica dissipada ( $U_{cyc}$ ) para (C) PAEK/CF e PAEK/CF/BP e (D) PEI/CF e PEI/CF/BP durante a propagação de trinca em modo-II.

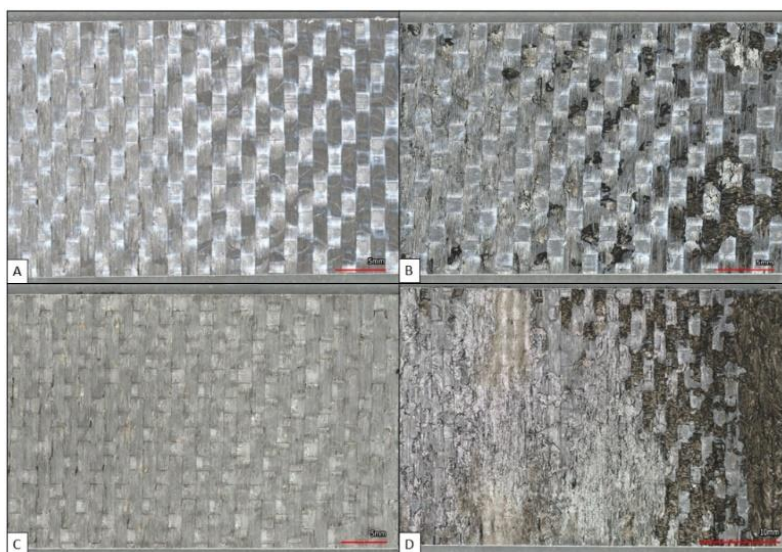


Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os resultados e de acordo com os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos, verifica-se que os materiais com *buckypapers* (PAEK/BP/CF e PEI/BP/CF) possuem o menor espalhamento dos dados. Além disso, baseado em Monticeli *et al.* (2021), dois outros fatores podem ser analisados para se entender melhor o modo-II de delaminação em fadiga. O primeiro aspecto é a correlação entre o expoente ( $\beta$ ) da potência da linha de tendência e a resistência interlaminar, onde altos valores de  $\beta$  indicam alta velocidade de propagação. Portanto, maiores valores foram obtidos por PAEK/CF/BP e PEI/CF/BP seguidos por PAEK/CF e PEI/CF. O segundo aspecto a ser considerado é a inclinação da linha de tendência, no qual os maiores valores obtidos para PAEK/CF/BP e PEI/CF/BP indicam que mais energia é necessária para a propagação de danos em cisalhamento, portanto, maior capacidade para acúmulo de danos e extensão da vida em fadiga para estes materiais.

O princípio de balanço de energia permite a correlação dos dados com os micromecanismos envolvidos na propagação da trinca, no qual uma superfície rugosa indica um aumento da propagação de danos e a formação de mais mecanismos da fratura os quais consomem mais energia por unidade de área (AMARAL *et al.*, 2017; MONTICELI; ODILA HILÁRIO CIOFFI; JACOBUS CORNELIS VOORWALD, 2021). As imagens de microscopia óptica obtidas e utilizadas para o cálculo da rugosidade são apresentadas na Figura 63.

Figura 63 – Micrografias obtidas por meio da microscopia óptica para os laminados (A) PAEK/CF, (B) PAEK/BP/CF, (C) PEI/CF e (D) PEI/BP/CF.



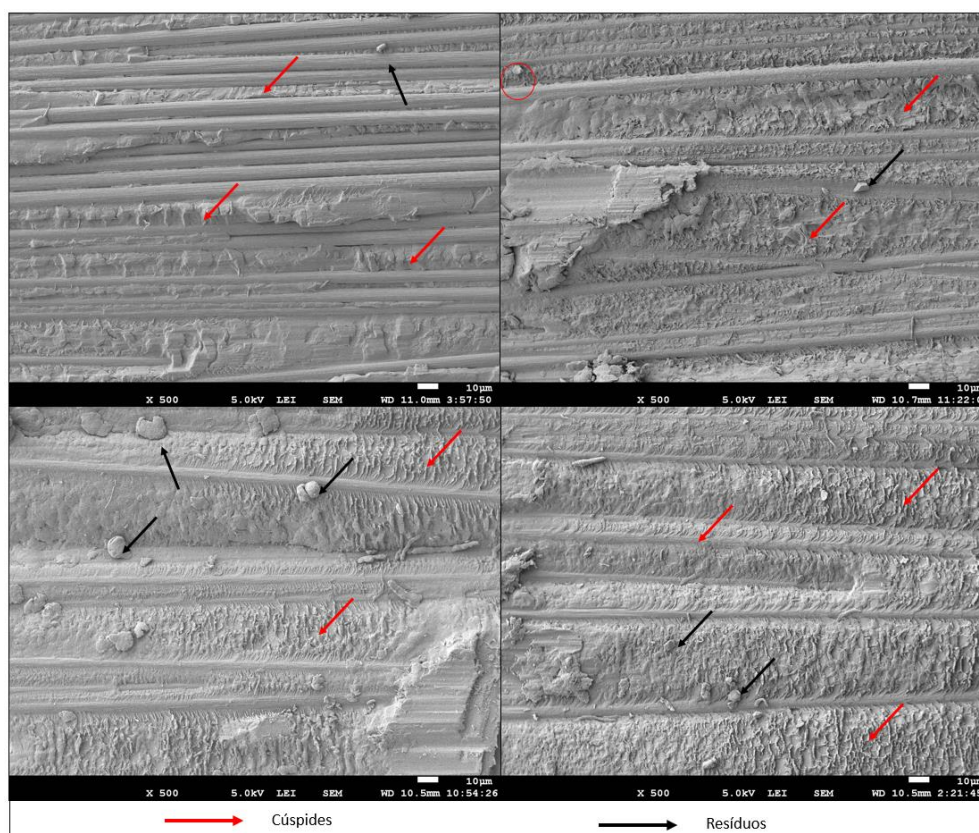
Fonte: Elaborado pelo autor.



Os valores de rugosidade foram compilados na Tabela 14. A rugosidade apresenta a mesma tendência observada nos ensaios estáticos, ou seja, os materiais com BP/mantas de PEI possuem uma média aritmética ( $S_a$ ) maior se comparados aos materiais sem a presença de *buckypaper*. Com o aumento da rugosidade espera-se a formação de mais mecanismos da fratura para PAEK/CF/BP e PEI/CF/BP. Além disso, observou-se também que há *buckypaper* em toda a extensão da trinca, entretanto, a quantidade de nanotubos aumenta ao longo do comprimento da trinca.

A propagação da trinca em modo-II tende a formar mecanismos de fratura angulares em frente a ponta da trinca e a propagação se dá a partir da coalescência destes danos, gerando aspectos de cúspides. Este comportamento foi observado também nos ensaios estáticos, como apresentado na Figura 53b. Para melhor entender a influência da adição dos *buckypapers* no modo-II de delaminação em fadiga, a análise de MEV foi realizada e as micrografias obtidas são apresentadas na Figura 64.

Figura 64 – Micrografias obtidas por meio da microscopia ótica para os laminados (A) PAEK/CF, (B) PAEK/BP/CF, (C) PEI/CF e (D) PEI/BP/CF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 14 – Média aritmética da altura ( $S_a$ ) para os laminados de PAEK e PEI obtidos a partir dos ensaios de ENF em fadiga.

<b>Material</b>	<b>Média aritmética (<math>S_a</math>) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
PAEK/CF	40.416
PAEK/BP/CF	54.231
PEI/CF	49.403
PEI/BP/CF	71.655

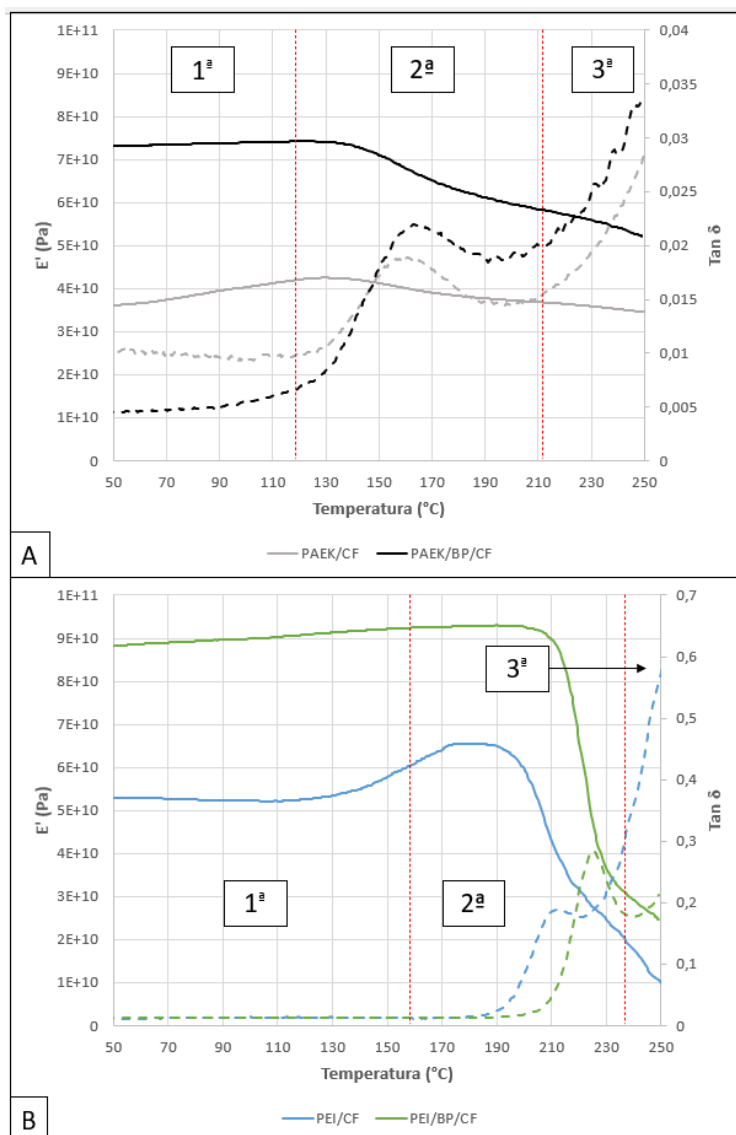
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das micrografias, verifica-se que todos os laminados possuem um padrão nos aspectos da fratura, sendo composto em sua maioria por cúspides e resíduos de matriz ao longo do comprimento da trinca, ambos os aspectos estão associados à fricção entre as superfícies devido às cargas de cisalhamento durante o ensaio. Este comportamento também foi observado por Amaral *et al.* (2017) e Monticeli *et al.* (2021). Cúspides normalmente aparecem como “placas” inclinadas na superfície. Como mencionado por Greenhalgh (2009), a distribuição e o tamanho das cúspides podem ser influenciados pelas condições de processamento, temperatura, umidade e tenacidade a fratura. Portanto, a partir dos dados obtidos, nota-se que, para modo-II, os *buckypapers* atuaram como “pontes” aumentando a resistência da região interlaminar sendo responsável pelo aumento da presença e espessura das cúspides. A elevada presença de cúspides para PAEK/BP/CF (Figura 64b) e PEI/BP/CF (Figura 64d) também indica que mais energia foi consumida e dissipada para a criação destes mecanismos.

#### 4.7 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA – SUPERPOSIÇÃO TEMPO TEMPERATURA

A análise de DMA é amplamente usada no estudo da viscoelasticidade e do comportamento interfacial de compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono. Nesta tese, o método de superposição tempo-temperatura (TTS) foi utilizado para prever o comportamento dos laminados em uma ampla faixa de temperatura, a qual é complexa de se obter experimentalmente. Inicialmente, uma análise dinâmica foi realizada para o conhecimento do comportamento viscoelástico dos materiais, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 65. Ressalta-se que estas análises foram realizadas no modo de flexão de três pontos.

Figura 65 – Módulo de armazenamento ( $E'$ ) e  $\tan \delta$  em função da temperatura obtidos a partir da corrida dinâmica para os laminados de (A) PAEK e (B) PEI.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O comportamento viscoelástico foi avaliado a partir do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e do fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) obtidos.  $E'$  está associado à habilidade da amostra em armazenar energia durante o carregamento cíclico e a rigidez. Nas curvas de  $E'$  podem ser observadas três regiões, sendo: a primeira, chamada de vítrea (1ª), a segunda de transição (2ª) e a terceira de borrachosa/flexível (3ª).

Durante as análises, um platô é observado para todos os laminados até 120 °C e 180 °C para os laminados de PAEK e PEI, respectivamente. Posteriormente, inicia-se a região de

transição seguida pela região borrachosa. A Tabela 15 apresenta os dados de  $E'$  nas temperaturas de 50, 80 e 120°C, onde todas se encontram na região do platô. No platô observado, o movimento das cadeias poliméricas do PAEK e do PEI é restrito pelas moléculas vizinhas. Sabe-se ainda que a habilidade da cadeia polimérica em armazenar a deformação está associada às mudanças moleculares que causam modificações conformacionais. Portanto, uma alta restrição do movimento da cadeia polimérica implica em uma alta dificuldade para ativar a movimentação da cadeia polimérica e, portanto, um elevado valor de módulo é esperado (REIS et al., 2020). Os resultados de  $E'$  mostram que os BPs/manta de PEI promoveram um aumento médio de 90% e 69% para PAEK e PEI/BP/CF, respectivamente. Este aumento pode estar associado ao efeito de sinergia entre o *buckypaper*, polímero e fibra gerando um intertravamento das regiões adjacentes ao BP/manta de PEI, portanto, restringindo a mobilidade da cadeia polimérica e otimizando a interface dos compósitos (REIS et al., 2020; SHARMA et al., 2019).

Tabela 15 – Módulos de armazenamento obtidos em diferentes temperaturas (50, 80 e 120 °C) para os laminados de PAEK e PEI.

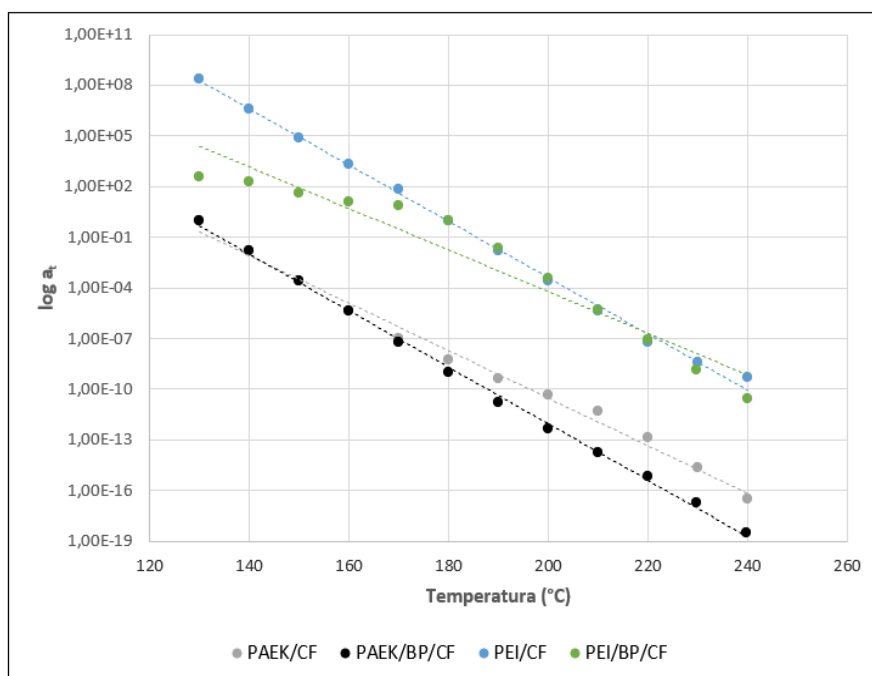
<b>Amostras</b>	<b>E' em 50 °C (MPa)</b>	<b>E' em 80 °C (MPa)</b>	<b>E' em 120 °C (MPa)</b>
PAEK/CF	36000	38000	42000
PAEK/BP/CF	73000	73000	74000
PEI/CF	53000	52000	52000
PEI/BP/CF	88000	89000	91000

Fonte: Elaborado pelo autor.

O fator de amortecimento é obtido a partir da razão entre os módulos de perda ( $E''$ ) e de armazenamento ( $E'$ ). O pico em  $\tan \delta$  corresponde a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos materiais, e a sua altura está associada a capacidade do material em dissipar energia (XIONG et al., 2016). A adição de BP aumentou a  $T_g$  para ambos os laminados, conforme observado na Tabela 16. Neste caso, a rede de CNT criou mais interfaces restringindo a mobilidade da cadeia polimérica, devido à boa impregnação e interações entre BP e PAEK/PEI. Ao mesmo tempo que se observou um aumento de  $E'$  e da  $T_g$ , a dissipação de energia foi favorecida nos laminados com BP, sendo observado um incremento da intensidade (altura do pico) de  $\tan \delta$ .

Como mencionado na seção 3.9.2, a análise de DMA para aplicação do método de TTS foi realizada em diferentes frequências (de 0,1 Hz a 10 Hz). A energia de ativação ( $E_a$ ) foi calculada a partir da inclinação da reta de cada material conforme apresentado na Figura 66, no qual a faixa de temperatura foi de 130 – 180 °C e 180 – 230 °C para os laminados de PAEK e PEI, respectivamente. De acordo com a literatura (MENCZEL; PRIME, 2009b), a transição vítrea é dependente da frequência. Portanto, a  $T_g$  foi deslocada para temperaturas mais elevadas com o aumento da frequência e pode estar associada à movimentação segmentar em altas temperaturas. Os dados experimentais obtidos a partir da dependência da frequência-temperatura foram ajustados de acordo com a equação de Arrhenius e os valores obtidos são apresentados na Tabela 16. A adição de BP/manta de PEI promoveu um aumento da energia de ativação, como esperado, devido ao aumento da  $T_g$  em 1 Hz e da amplitude do pico de  $\text{Tan } \delta$  como já observado. Portanto, o *buckypaper* restringiu o movimento segmentar da cadeia polimérica aumentando a temperatura de transição vítrea. Os valores de  $R^2$  indicam que os dados na região de transição vítrea possuem um ajuste adequado.

Figura 66 – Log de  $a_T$  versus temperatura para os laminados de PAEK e PEI.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16 – Valores de Tg, amplitude de Tan  $\delta$ , energia de ativação e R<sup>2</sup> para os laminados estudados.

<b>Amostras</b>	<b>Tg em 1 Hz (°C)</b>	<b>Amplitude de Tan <math>\delta</math> em 1 Hz</b>	<b>Energia de ativação (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
PAEK/CF	212,08	0,01975	653,097	0,995
PAEK/BP/CF	226,21	0,02164	673,716	0,989
PEI/CF	160,05	0,19750	706,370	0,993
PEI/BP/CF	164,43	0,25030	750,351	0,951

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados da Figura 66 também foram utilizados para verificar como o método de WLF se ajusta aos dados experimentais. Desta forma, usando a temperatura de referência de 130 °C e 180 °C para os laminados de PAEK e PEI, respectivamente, foram calculadas as constantes C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> e R<sup>2</sup>. Os valores são apresentados na Tabela 17. Os resultados experimentais apresentam um bom ajuste ao modelo de WLF, e segundo Espejo et al. (2014), seguem o comportamento do volume livre descrito pela equação de WLF.

Tabela 17 – Valores das constantes C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, e R<sup>2</sup> obtidos a partir do modelo de WLF na temperatura de referência de 130 °C e 180 °C para os laminados de PAEK e PEI, respectivamente.

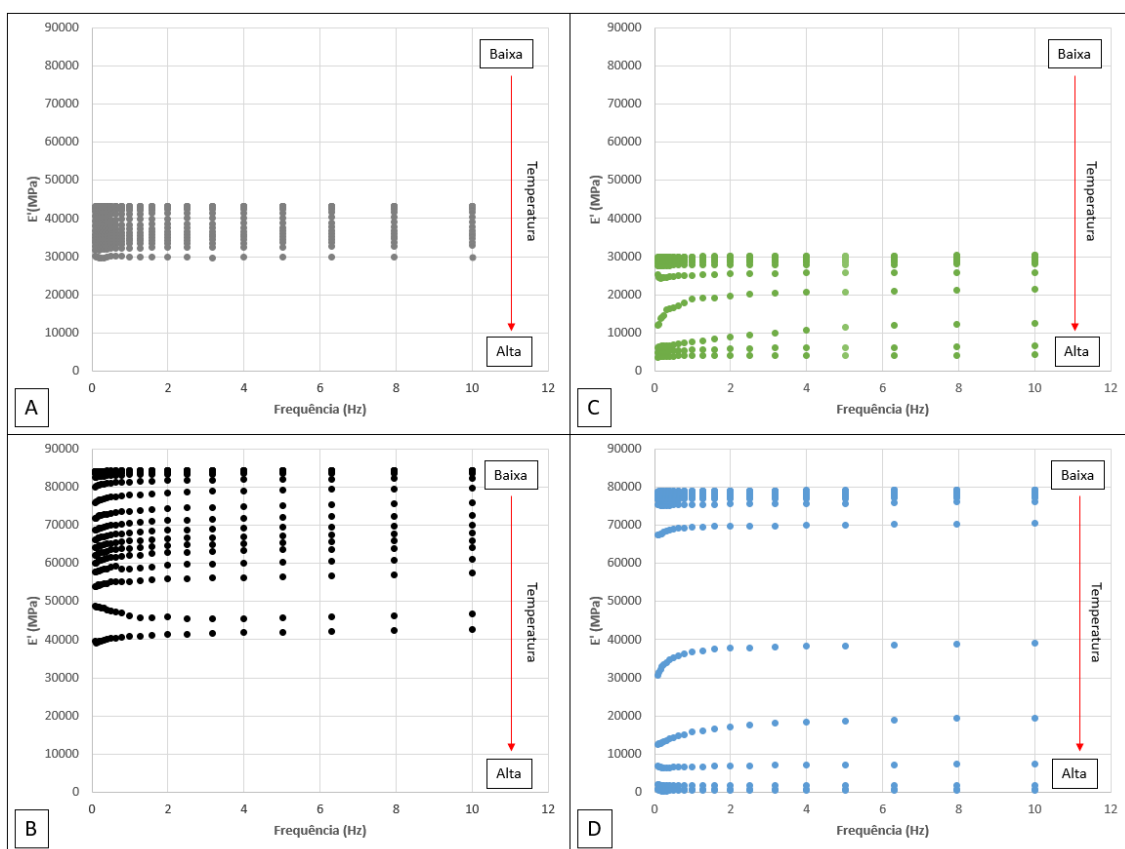
<b>Samples</b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub> (K)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
PAEK/CF	13,48	79,58	0,982
PAEK/BP/CF	16,51	90,95	0,991
PEI/CF	9,33	55,86	0,997
PEI/BP/CF	14,92	84,80	0,996

Fonte: Elaborado pelo autor.

O módulo de armazenamento em função da frequência na faixa de 30 °C a 250 °C é apresentado na Figura 67. E', como mencionado anteriormente, fornece informações sobre a densidade do material e a qualidade da interface. O comportamento dos materiais sob diferentes frequências segue o mesmo observado nas corridas dinâmicas (Figura 65). Portanto, os BP/mantas de PEI favorecem a restrição da movimentação segmental da cadeia polimérica, aumentando os valores de E'. Observa-se também que houve um pequeno aumento de E' com o aumento da frequência e uma redução de E' com o aumento da temperatura. A redução de E' em função da temperatura é esperado, pois a mesma favorece a movimentação segmental da cadeia polimérica, o qual favorece o material a atingir a região de transição antecipadamente. Por outro lado, o aumento de E' em função da frequência se deve a movimentação segmental que é dependente da temperatura.

Portanto, o aumento da frequência impõe dificuldade à cadeia polimérica de manter a deformação mecânica, consequentemente, aumentando ligeiramente a rigidez das amostras (MENCZEL; PRIME, 2009a). Os dados da Figura 67 foram utilizados para a construção das curvas mestre para os materiais e para este propósito três temperaturas (40, 80 e 120 °C) foram utilizadas. Para cada temperatura os valores de  $C_1$  e  $C_2$  foram calculados.

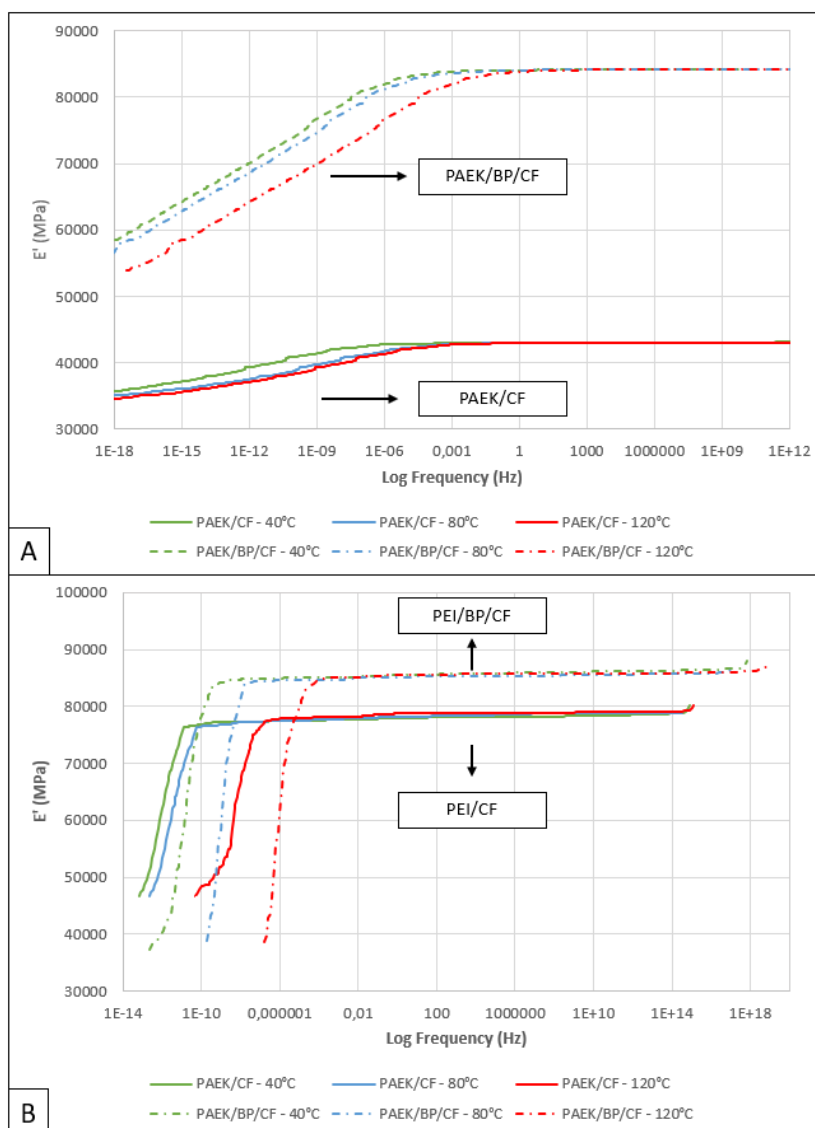
Figura 67 –  $E'$  em função da frequência na faixa de temperatura de 30 a 250 °C para (A) PAEK/CF, (B) PAEK/BP/CF, (C) PEI/CF e (D) PEI/BP/CF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas mestre obtidas em diferentes temperaturas para os laminados de PAEK e PEI são apresentadas na Figura 68. As curvas abrangem uma ampla faixa de frequência de  $10^{-18}$  a  $10^{12}$  Hz para os laminados de PAEK e  $10^{-14}$  a  $10^{14}$  Hz para os laminados de PEI.

Figura 68 – Curva mestre para os laminados (A) PAEK/CF (linha sólida) e PAEK/CF/BP (linha tracejada) e (B) PEI/CF (linha sólida) e PEI/CF/BP (linha tracejada) em diferentes temperaturas, como 40 °C (curva verde), 80 °C (curva azul) e 120 °C (curva vermelha).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados obtidos verifica-se que os materiais são afetados pela frequência, portanto, um aumento do módulo é observado conforme a frequência aumenta. Este comportamento ocorre quando o material é submetido a uma tensão constante, logo um rearranjo molecular ocorre para minimizar uma tensão local. Conseqüentemente, o módulo de armazenamento aumentará em altas frequências (*short time*) e diminuirá em baixas frequências (*long time*) (ROMANZINI et al., 2012). Além



disso, o aumento da temperatura desloca a estabilidade do módulo de armazenamento para frequências mais altas.

Outra característica observada é que a adição de BP/mantas de PEI restringe a movimentação segmental da cadeia polimérica aumentando os valores de  $E'$  em ambos os materiais e em diferentes temperaturas. Além disso, verificou-se o deslocamento da estabilidade do módulo de armazenamento para frequências mais elevadas.

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que foi possível obter e caracterizar compósitos multifuncionais produzidos com matriz termoplástica de PEI e de PAEK reforçados com fibras de carbono e *buckypapers* de nanotubos de carbono. Cada compósito apresentou suas particularidades, o que demonstra que o uso de BP na produção de tais compósitos é uma forma de se obter determinadas propriedades físicas, morfológicas e mecânicas, sendo assim, um componente importante para a produção de compósitos multifuncionais.

Baseado nos resultados apresentados podem-se ainda destacar as seguintes conclusões:

- Os diferentes níveis de potência (50, 75 e 100W) empregados no processamento dos BP não promoveu alterações significativas, tal fato foi comprovado a partir das análises de morfologia, porosidade, defeitos e estrutura cristalina. Por fim, os *buckypapers* processados se apresentaram como uma rede densa de nanotubos de carbono ligados coesivamente por forças de van der Waals com diâmetro médio de poros entre 100 e 200nm;
- A incorporação do BP com mantas de PEI promoveu uma melhora da estabilidade térmica para PEI/CF/BP-CM, enquanto, para o PAEK/CF/BP-CM não houve influência na estabilidade térmica. Para o PAEK, a adição do BP com mantas de PEI não impactou na temperatura de fusão dos compósitos, porém houve a redução da temperatura de cristalização. Já para o compósito PAEK/CF/BP-SM houve a redução da temperatura de fusão e de cristalização do material;
- As micrografias obtidas e os resultados de ultrassom mostraram que os compósitos processados apresentam boa qualidade de consolidação e isentos de defeitos, sugerindo uma boa interface entre as fibras, matriz e BP. Além disso, os BP se apresentaram íntegros após o processamento;
- A partir da análise dinâmico-mecânica observou-se que a incorporação de BP com mantas de PEI promoveu uma maior flexibilidade dos materiais. A partir das análises do parâmetro  $N$  e dos fatores  $A$ ,  $b$ ,  $C$  e  $r$  verificou-se que apesar desta redução de  $E'$ , os BP com manta de PEI contribuem de forma mais efetiva nas propriedades viscoelásticas do material;

- A análise de DMA realizada em *three-point bending* mostrou um comportamento semelhante aos dados de ENF (estático e fadiga), no qual a adição de BP de CNT promoveu uma restrição da mobilidade da cadeia polimérica, portanto, um aumento de  $E'$  e da  $T_g$  foram observados. Os dados de superposição tempo-temperatura (TTS) mostraram que os BP/manta de PEI restringiram o movimento segmentar das cadeias polimérica deslocando  $E'$  para valores maiores em diferentes temperaturas;
- Os resultados de  $G_{IC}$  e  $G_{IIC}$  mostraram que o comportamento dos compósitos com BP é dependente do tipo de carregamento aplicado (trativo ou cisalhante). Portanto, em modo-I o BP atuou como um caminho fácil para a propagação, reduzindo a resistência interlaminar ( $G_{IC}$ ), em condições dinâmicas e estáticas, dos laminados de PAEK e PEI. Por outro lado, em modo-II (cisalhante) um pequeno aumento da resistência interlaminar ( $G_{IIC}$ ) foi observado, neste caso, os BP atuaram como pontes na região interlaminar aumentando a propriedade em estudo;
- A abordagem física adotada para tratamento dos dados em modo-I e modo-II (estático e dinâmico) corrobora com os dados de SERR e  $\Delta\sqrt{G}$ , ou seja, o aumento destes valores indicam um aumento da energia dissipada no processo de propagação de trinca, conseqüentemente, uma maior formação de micromecanismos de fratura e aumento da rugosidade, o oposto é observado com uma redução dos valores de SERR e  $\Delta\sqrt{G}$ .

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo dos parâmetros de Hansen para encontrar um solvente ou uma mistura de solventes que solubilize o PAEK e possibilite a produção de mantas eletrofiadas, para utilização no processamento de *buckypapers*.
- Produzir compósitos de PAEK e PEI, ambos com *buckypapers*, com diferentes pressões para confirmar ou não a hipótese de que a pressão promoveu um *squeeze* da matriz presente no *buckypaper*.
- Estudo da viabilidade econômica da utilização destes compósitos.

## 5.2 PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA DURANTE O PERÍODO DE DOUTORAMENTO

### 5.2.1 Trabalhos publicados em periódicos

1. RIBEIRO, B.; CORREDOR, J. A. R.; **SANTOS, L. F. P.**; GOMES, N. A. S.; REZENDE, M. C. Electrical conductivity and electromagnetic shielding performance of glass fiber-reinforced epoxy composites with multiwalled carbon nanotube buckypaper. **Journal of Materials Science – Materials in Electronics**, London, v. 32, n. 01, p.1962-1976, 2021.
2. CONEJO, L. S.; NETO, H. R. M.; OLIVEIRA, J. B.; **SANTOS, L. F. P.**; NAKAZATO, R. Z.; HEIN, L. R. O.; KOK, W.; BOTELHO, E. C. Production and characterization of carbon/carbon composites from thermoplastic matrices. **Journal of Polymer Research**, v. 28, n. 123, p. 1-11, 2021.
3. **SANTOS, L. F. P.**; ALDERLIESTEN, R.; KOK, W.; RIBEIRO, B.; OLIVEIRA, J. B.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. The influence of carbon nanotube buckypaper/poly (ether imide) mats on thermal properties of poly (ether imide) and poly (aryl ether ketone)/carbon fiber laminates. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 116, n. 06, p.108421-108435, 2021.
4. ROJAS, J. A.; **SANTOS, L. F. P.**; BOTELHO, E. C.; RIBEIRO, B.; REZENDE, M. C. Morphological, mechanical, and electromagnetic interference shielding effectiveness characteristics of glass fiber/epoxy resin/buckypaper composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.138, n. 25, p.50589, 2021.
5. **SANTOS, L. F. P.**; RIBEIRO, B.; HEIN, L. R. O.; ALDERLIESTEN, R.; ZAROUCHAS, D.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L. The effect of temperature on fatigue strength of poly (ether-imide)/multi-walled carbon nanotubes/carbon fibers composites for aeronautical applications. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 137, n. 39, p. 49160, 2020.
6. REIS, A. K.; MONTICELLI, F. M.; NEVES, R. M.; **SANTOS, L. F. P.**; BOTELHO, E. C.; ORNAGHI JR, H. L. Creep behavior of polyetherimide semipreg and epoxy prepreg composites: Structure vs. Property relationship. **Journal of Composite Materials**, Lancaster, v. 54, n. 27, p. 4121-4131, 2020.
7. SANTOS, A. C. M. Q. S.; MONTICELI, F. M.; ORNAGHI, H. L.; **SANTOS, L. F. P.**; CIOFFI, M. O. H., E. C. Porosity characterization and respective influence on short-beam strength of advanced composites processed by resin transfer molding and compression molding. **Polymers & Polymer Composites**, Brookfield, v. 29, n 8, p. 1353-1362, 2020.
8. RIBEIRO, B.; CORREDOR, J. A. R.; ARDILA, L.; **SANTOS, L. F. P.**; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Preparation, thermal and mechanical properties of poly (ether-imide) composite reinforced with carbon nanotube

buckypaper. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 137, n. 5, p. 48330, 2020.

9. RIBEIRO, B.; SANTOS, L. F. P.; SANTOS, A. L.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. Thermal decomposition kinetics study of multi walled carbon nanotube buckypapers-reinforced poly(ether-imide) composites. **Journal of Thermoplastic Composites Materials**, v. 32, n. 1, p. 62-75, 2019.
10. ARAÚJO, I. G.; SANTOS, L. F. P.; MARQUES, L. F. B.; REIS, J. F.; SOUZA, S. D. B.; BOTELHO, E. C. Influence of environmental effect on thermal and mechanical properties of welded PPS/ carbon fiber laminates. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 105337, 2019.

### 5.2.2 Trabalhos publicados em congressos

1. BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; SANTOS, L. F. P.; CONEJO, L. S. Studies of multifunctional composites based on buckypapers. In: 5<sup>th</sup> BRAZILIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS - BCCM, 2021, São Carlos. **Anais do 5<sup>th</sup> BCCM**. São Carlos, 2021. Disponível em: <http://soac.eesc.usp.br/index.php/bccm/5bccm>. Acesso em: 05 de nov. 2021.
2. SANTOS, L. F. P.; AMARAL, T. R.; RIBEIRO, B.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. Influência da adição de MWCNT nas propriedades viscoelásticas de compósitos termoplásticos de PEI/Fibra de carbono. In: 15<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímero - CBPol, 2019, Bento Gonçalves. **Anais do 15<sup>o</sup> CBPol**. Bento Gonçalves, 2021. Disponível em: <http://e-democracia.com.br/cbpol/anais/2019//ficha-catalografica.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2020.
3. RIBEIRO, B.; ROJAS, J. A.; SANTOS, L. F. P.; GOMES, N.; REZENDE, M. C. Compósitos poliméricos nanoestruturados e seu potencial para a blindagem de radiação eletromagnética. In: 15<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímero - CBPol, 2019, Bento Gonçalves. **Anais do 15<sup>o</sup> CBPol**. Bento Gonçalves, 2021. Disponível em: <http://e-democracia.com.br/cbpol/anais/2019//ficha-catalografica.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2020.
4. BOTELHO, D. C.; LEAL, T. F.; ABRAHAO, A. B.; REIS, J. F.; SANTOS, L. F. P.; COSTA, M. L. Desenvolvimento de técnicas de união para compósitos com aplicação aeronáutica. In: 15<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímero - CBPol, 2019, Bento Gonçalves. **Anais do 15<sup>o</sup> CBPol**. Bento Gonçalves, 2021. Disponível em: <http://e-democracia.com.br/cbpol/anais/2019//ficha-catalografica.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2020.
5. MARQUES, T. F. M.; SANTOS, L. F. P.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. Avaliação das propriedades mecânicas de compósitos nanoestruturados de PEI/MWCNT/FC. In: 15<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímero - CBPol, 2019, Bento Gonçalves. **Anais do 15<sup>o</sup> CBPol**. Bento Gonçalves, 2021. Disponível em: <http://e-democracia.com.br/cbpol/anais/2019//ficha-catalografica.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2020.

6. PIRES, J. P. S.; **SANTOS, L. F. P.**; RIBEIRO, B.; BOTELHO, E. C. Processing of multiwalled carbon nanotube buckypapers and its application to PEI/carbon fiber composites. In: SBPMat – XVII Brazil MRS Meeting, 2019, Balneário do Camboriú. **Anais do XVII SBPMat**. Balneário do Camboriú, 2019. Disponível em: <https://www.sbpmat.org.br/18encontro/proceedings/>. Acesso em: 05 jan. 2020.
7. **SANTOS, L. F. P.**; RIBEIRO, B.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Processing, Morphological and Thermal Characterization of PEI/Buckypaper of Carbon Nanotubes Nanocomposites**. In: PPS 2018-Conference of the Polymer Processing Society, 2018, Boston. **Anais do PPS 2018**. Boston, 2018. Disponível em: <http://www.ppsconferences.org/proceeding/default2.asp?year=2018&type=R>. Acesso: 28 mar. 2019.
8. CONEJO, L. S.; NETO, H.; KOK, W.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; OLIVEIRA, J. B.; SANTOS, L. F. P. Production of a Carbon/Carbon composite from the thermoplastic LMP/carbon fiber composite. In: 29th Conference and Exposition AeroMat, 2018, Orlando. **Anais do 29th Aeromat**. Orlando, 2018. Disponível em: <https://www.asminternational.org/web/aeromat-2018>. Acesso em: 02 fev. 2019.
9. **Santos, L. F. P.**; Lima, A. S.; Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. Evaluation of interlaminar fracture strength of PEI/MWCNT/Carbon fibers composites subjected to hygrothermal and UV radiation conditioning. In: 4th Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM4, Rio de Janeiro, 2018.
10. Lima, A. S.; **Santos, L. F. P.**; Nakazato, R. Z.; Botelho, E. C. Influence of the electrochemical treatment of aluminum 2024 t3 for application in cf/epoxi/aluminum composites. In: 4<sup>th</sup> Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM4, 2018, Rio de Janeiro. **Anais do 4<sup>th</sup> BCCM**. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <http://bccm4.com.br/2018/online-proceedings/>. Acesso em: 3 out. 2018.
11. Santos, A. C. M. Q. S.; Cioffi, M. O. H.; Monticelli, F. M.; Santos, L. F. P. Comparison of carbon fiber and epoxy resin composites processed by rtm and compression. In: 4<sup>th</sup> Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM4, 2018, Rio de Janeiro. **Anais do 4<sup>th</sup> BCCM**. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <http://bccm4.com.br/2018/online-proceedings/>. Acesso em: 3 out. 2018.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, F. C.; BARBANTE, C. Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 86, n. 8, p. 3–13, 2013.
- AGEYEVA, T.; SIBIKIN, I.; KOVÁCS, J. G. Review of thermoplastic resin transfer molding: Process modeling and simulation. **Polymers**, v. 11, n. 10,, p.1-28, 2019.
- AL-KHUDAIRI, O. et al. Characterising mode I/mode II fatigue delamination growth in unidirectional fibre reinforced polymer laminates. **Materials and Design**, Surrey, v. 66, n. 2, p. 93–102, 2015.
- ALDERLIESTEN, R.; BRUNNER, A. J. Determination of Mode I Fatigue Delamination Propagation in Unidirectional Fibre-Reinforced Polymer Composites - **ESIS TC 4 Test Protocol**, v. 1, n. 1, p. 1–14, 2019.
- ALDERLIESTEN, R. C. How proper similitude can improve our understanding of crack closure and plasticity in fatigue. **International Journal of Fatigue**, Guildford, v. 82, n. 1, p. 263–273, 2016.
- AMARAL, L. et al. The relation between the strain energy release in fatigue and quasi-static crack growth. **Engineering Fracture Mechanics**, Amsterdam, v. 145, n. 8, p. 86–97, 2015.
- AMARAL, L. et al. Energy dissipation in mode II fatigue crack growth. **Engineering Fracture Mechanics**, Amsterdam, v. 173, n. 3, p. 41–54, 2017.
- AMARAL, L.; ALDERLIESTEN, R.; BENEDICTUS, R. Towards a physics-based relationship for crack growth under different loading modes. **Engineering Fracture Mechanics**, Amsterdam, v. 195, n. 8, p. 222–241, 2018.
- ANDRZEJEWSKI, J.; PRZYSZCZYPKOWSKI, P.; SZOSTAK, M. Development and characterization of poly(ethylene terephthalate) based injection molded self-reinforced composites. Direct reinforcement by overmolding the composite inserts. **Materials and Design**, Surrey, v. 153, n. 9, p. 273–286, 2018.
- ARAI, M. et al. Mixed modes interlaminar fracture toughness of cfrp laminates toughened with CNF interlayer. **Acta Mechanica Solida Sinica**, New York, v. 25, n. 6, p. 321–330, 2012.
- ASHOKKUMAR, M. The characterization of acoustic cavitation bubbles - An overview. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 18, n. 4, p. 864–872, 2011.
- ASHURI, M. et al. Synthesis and performance of nanostructured silicon/graphite composites with a thin carbon shell and engineered voids. **Electrochimica Acta**, New York, v. 258, n. 12, p. 274–283, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5528-01**: Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites. West Conshohocken-PA, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6115 – 97**: Standard Test Method for Mode I Fatigue Delamination Growth Onset of Unidirectional. West Conshohocken-PA, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D D7905/D7905M-14: Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites. West Conshohocken-PA, 2014.

BATISTA, N. L. et al. Thermal degradation and lifetime estimation of poly(ether imide)/carbon fiber composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 28, n. 2, p. 265–274, 2015.

BEYLERGIL, B.; TANOĞLU, M.; AKTAŞ, E. Enhancement of interlaminar fracture toughness of carbon fiber–epoxy composites using polyamide-6,6 electrospun nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 134, n. 35, p. 1-12, 2017.

BOTELHO, E. C. et al. Environmental effects on thermal properties of PEI/Glass fiber composite materials. **Journal of Aerospace Technology and Management**, São José dos Campos, v. 5, n. 2, p. 241–254, 2013.

BURAKOWSKI NOHARA, L. et al. Processing of Carbon Fiber/PEI Composites Based on Aqueous Polymeric Suspension of Polyimide. *In*: Adel El-Sonbati. **Thermoplastic - Composite Materials**. Londo: Intechopen, 2005, v. 1, cap. 5, p. 91-112.

CAFIERO, L.; IANNACE, S.; SORRENTINO, L. Microcellular foams from high performance miscible blends based on PEEK and PEI. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 78, n. 5, p. 116–128, 2016.

ALMEIDA, S. F. M. et al. Fractografia de compósito estrutural aeronáutico submetido à caracterização de tenacidade à fratura interlaminar em modo I. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 1, p. 41–53, 2012.

CHEN, C.; LI, Y.; YU, T. Interlaminar toughening in flax fiber-reinforced composites interleaved with carbon nanotube buckypaper. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 33, n. 20, p. 1859–1868, 2014.

CHEN, J. et al. Interfacial characteristics of carbon nanotube-polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 114, n. 8, p. 149–169, 2018.

CHEN, J.; HAN, J. Comparative performance of carbon nanotubes and nanoclays as flame retardants for epoxy composites. **Results in Physics**, v. 14, n. 06, p. 102481, 2019.

CHERNIAEV, A. et al. Quasi-static and dynamic characterization of unidirectional non-crimp carbon fiber fabric composites processed by HP-RTM. **Polymer Testing**, Essex, v. 76, n. 3, p. 365–375, 2019.

SHALI, M. et al. Preparation and characterization of polytetra fl uoroethylene ( PTFE )/ Thermally Expanded Graphite ( TEG ) nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v. 124, n. 9, p. 175–181, 2017.

CHOI, J. et al. MWCNT-OH adsorbed electrospun nylon 6,6 nanofibers chemiresistor and their application in low molecular weight alcohol vapours sensing. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 160, n. 23–24, p. 2664–2669, 2010.

CHOWDARY, M. S. et al. Influence of Nano-Silica on Enhancing the Mechanical Properties of Sisal/Kevlar Fiber Reinforced Polyester Hybrid Composites. **Silicon**, n. 11, p. 1-8, 2020.



- CHUNG, D. D. L. A review of multifunctional polymer-matrix structural composites. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v. 160, n. 3, p. 644–660, 2019.
- COURVOISIER, E.; BICABA, Y.; COLIN, X. Multi-scale and multi-technical analysis of the thermal degradation of poly(ether imide). **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 147, n. 7, p. 177–186, 2018.
- VASCONCELOS, G. V. C. et al. Evaluation of crystallization kinetics of poly (ether-ketone- ketone) and poly (ether-ether- ketone) by DSC. **Journal of Aerospace Technology and Management**, São José dos Campos, v. 2, n. 2, p. 155–162, 2010.
- DALCANALE, F. et al. Rapid carbon nanotubes suspension in organic solvents using organosilicon polymers. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 470, n. 5, p. 123–131, 2016.
- DE CARVALHO FIM, F. et al. Comparação entre nanocompósitos de polietileno/nanotubos de carbono e polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos por polimerização in situ. **Polimeros**, São Carlos, v. 24, n. 3, p. 373–380, 2014.
- DE OLIVEIRA, J. B. et al. Viscoelastic evaluation of epoxy nanocomposite based on carbon nanofiber obtained from electrospinning processing. **Polymer Bulletin**, Berlin, v. 76, n. 12, p. 6063–6076, 2019.
- DHAND, V. et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, n. 1 p. 11–25, 2014.
- DÍEZ-PASCUAL, A. M. et al. Poly(phenylene sulphide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper: II - Mechanical properties, electrical and thermal conductivity. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 43, n. 6, p. 1007–1015, 2012a.
- DÍEZ-PASCUAL, A. M. et al. Poly(phenylene sulphide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper: I – Structure, thermal stability and crystallization behaviour. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 43, n. 6, p. 997–1006, 2012b.
- DIKSHIT, V.; BHUDOLIA, S.; JOSHI, S. Multiscale Polymer Composites: A Review of the Interlaminar Fracture Toughness Improvement. **Fibers**, v. 5, n. 4, p. 38, 2017.
- DONG, B. et al. Synergistic effects of carbon nanotubes and carbon black on the fracture and fatigue resistance of natural rubber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 132, n. 25, p. 1–8, 2015a.
- DONG, H. et al. The nanotechnology race between China and the United States. **Nano Today**, v. 11, n. 1, p. 7–12, 2015b.
- DUBARY, N. et al. Influence of temperature on the impact behavior and damage tolerance of hybrid woven-ply thermoplastic laminates for aeronautical applications. **Composite Structures**, Oxford, v. 168, n. 2, p. 663–674, 2017.
- DUCOUSSO, M.; DALODIÈRE, A.; BAILLARD, A. Evaluation of the thermal aging of aeronautical composite materials using Lamb waves. **Ultrasonics**, Surrey v. 94, n. 5, p. 174–182, 2019.
- DUMÉE, L. et al. A preliminary study on the effect of macro cavities formation on

properties of carbon nanotube buckypaper composites. **Materials**, v. 4, n. 3, p. 553–561, 2010.

EBNESAJJAD, S. Introduction to Plastics. In: **Chemical Resistance of Engineering Thermoplastics**. Netherlands: Elsevier, 2016, cap. 1, p. 13–25.

EDUARDO, P.; REZENDE, M. C. Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação = **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, n. 012, p. 22–30, 1998.

EKHTIYARI, A.; SHOKRIEH, M. M.; ALDERLIESTEN, R. Loading rate effects on mode-I delamination in glass/epoxy and glass/CNF/epoxy laminated composites. **Engineering Fracture Mechanics**, Amsterdam, v. 228, n. 1y, p. 106908, 2020.

ESKIZEYBEK, V.; YAR, A.; AVCI, A. CNT-PAN hybrid nanofibrous mat interleaved carbon/epoxy laminates with improved Mode I interlaminar fracture toughness. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 157, p. 30–39, 2018.

ESPEJO, C.; CARRIÓN-VILCHES, F. J.; BERMÚDEZ, M. D. Viscoelastic properties and long-term stability of polystyrene-carbon nanotube nanocomposites. Effect of the nature of the carbon nanotubes and modification by ionic liquid. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 103, n. 1, p. 42–48, 2014.

SANTOS, L. F. P. et al. The influence of carbon nanotube buckypaper/poly ( ether imide ) mats on the thermal properties of poly ( ether imide ) and poly ( aryl ether ketone )/carbon fiber laminates. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 116, n. 4, p. 1–14, 2021.

FERREIRA MOTTA, R. et al. Scrutinizing interlaminar fatigue loading cycle in composites using acoustic emission technique: Stress ratio influence on damage formation. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex v. 138, n. 5, p. 1–11, 2020.

FERREIRA, F. V. et al. Dodecylamine functionalization of carbon nanotubes to improve dispersion, thermal and mechanical properties of polyethylene based nanocomposites. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 410, n. 7, p. 267–277, 2017.

GAZTELUMENDI, I. et al. Enhancement of electrical conductivity of composite structures by integration of carbon nanotubes via bulk resin and/or buckypaper films. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v. 122, n. 8, p. 31–40, 2017.

GHOLIZADEH, S. A review of non-destructive testing methods of composite materials. **Procedia Structural Integrity**, v. 1, p. 50–57, 2016.

GOLESTANIAN, H.; SHOJAIE, M. Numerical characterization of CNT-based polymer composites considering interface effects. **Computational Materials Science**, New York, v. 50, n. 2, p. 731–736, 2010.

GONZÁLEZ, C. et al. Structural composites for multifunctional applications: Current challenges and future trends. **Progress in Materials Science**, London, v. 89, n. 8, p. 194–251, 2017.

GONZÁLEZ, I.; EGUIAZÁBAL, J. I. Widely dispersed PEI-based nanocomposites with multi-wall carbon nanotubes by blending with a masterbatch. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 53, n. 10, p. 176–181, 2013.

GREENHALGH, E. S. Delamination-dominated failures in polymer composites. In:

**Failure Analysis and Fractography of Polymer Composites**. Amsterdam: Elsevier, 2009, p. 164–237.

GRIFFITH, A. A. VI. The phenomena of rupture and flow in solids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character**, v. 221, n. 582–593, p. 163–198, jan. 1921.

GUO, F. et al. A review of the synthesis and applications of polymer-nanoclay composites. **Applied Sciences**, Switzerland, v. 8, n. 9, p. 1–29, 2018.

HAMEED, N. et al. Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 38, n. 12, p. 2422–2432, 2007.

HAN, J. et al. The combination of carbon nanotube buckypaper and insulating adhesive for lightning strike protection of the carbon fiber / epoxy laminates. **Carbon**, Elmsford, v. 94, n. 11, p. 101–113, 2015.

HAN, J. H. et al. CNT buckypaper/thermoplastic polyurethane composites with enhanced stiffness, strength and toughness. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 103, n. 10, p. 63–71, 2014.

HAPONIUK, J. T.; TERCJAK, A. Dynamic mechanical thermal analysis of polyamide 6/biopol blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 60, n. 1, p. 313–317, 2000.

HER, S. C.; LIN, K. Y. Dynamic mechanical analysis of carbon nanotube-reinforced nanocomposites. **Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials**, v. 15, n. Suppl 1, p. S13–S18, 2017.

HILDING, J. et al. Dispersion of carbon nanotubes in liquids. **Journal of Dispersion Science and Technology**, New York, v. 24, n. 1, p. 1–41, 2003.

HOEPFNER, Jean Carlos. **Nanocompósitos de polivinilbutiral reforçados com nanotubos de carbono e nanoplatelets de grafeno via polimerização 'in situ'**. Orientador: Sérgio Henrique Pezzin. 2017. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Estadual de Santa Catarina, Joinville, 2017.

HU, Y. et al. Comparative study of structure, mechanical and electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotube buckypapers prepared by different dispersion media. **Materials & Design**, Surrey, v. 293, n. 12, p. 108175, ago. 2019.

IANNONE, M.; D'AMORE, A. Processing of PEEK/PEI blends for high performance composites in aerospace. **AIP Conference Proceedings**, v. 2196, n. 1, p. 020019, 2019.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, London, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 7 nov. 1991.

IPACKCHI, H. et al. Improvement of interlaminar fracture toughness of phenolic laminates interleaved with electrospun polyvinyl butyral nano fibers. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 105, n. 3, p. 102406, 2020.

İŞMAL, Ö. E.; PAUL, R. Composite textiles in high-performance apparel. In: **High-Performance Apparel**. Elsevier: Amsterdam, p. 377–420, 2018.

JENKINS, M. Crystallisation in miscible blends of PEEK and PEI. **Polymer**, London, v. 42, n. 5, p. 1981–1986, 2001.

- JOLLIVET, T.; GREENHALGH, E. Fractography, a Powerful Tool for Identifying and Understanding Fatigue in Composite Materials. **Procedia Engineering**, v. 133, p. 171–178, 2015.
- JONES, I. Laser welding of plastics. In: Seiji Katayama. **Handbook of Laser Welding Technologies**. Amsterdam: Elsevier, 2013, v.1, cap. 10, p. 280-301e.
- JÚNIOR, S. V. C. **Ciência dos Polímeros**. Segunda Ed ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- JYOTI, J. et al. Dynamic mechanical properties of multiwall carbon nanotube reinforced ABS composites and their correlation with entanglement density, adhesion, reinforcement and C factor. **RSC Advances**, v. 6, n. 5, p. 3997–4006, 2016.
- KARIMI, M. et al. Carbon nanotubes part I: Preparation of a novel and versatile drug-delivery vehicle. **Expert Opinion on Drug Delivery**, v. 12, n. 7, p. 1071–1087, 2015.
- KAUSHIK, V.; RAGHAVAN, J. Experimental study of tool-part interaction during autoclave processing of thermoset polymer composite structures. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 41, n. 9, p. 1210–1218, 2010.
- KHAN, R. et al. Experimental investigation of the microscopic damage development at mode I fatigue delamination tips in carbon/epoxy laminates. **Jurnal Teknologi**, Malásia, v. 78, n. 11, p. 33–40, 2016.
- KHAN, S. U.; KIM, J.-K. Improved interlaminar shear properties of multiscale carbon fiber composites with bucky paper interleaves made from carbon nanofibers. **Carbon**, Elmsford, v. 50, n. 14, p. 5265–5277, nov. 2012.
- KUBÁT, J.; RIGDAHL, M.; WELANDER, M. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 39, n. 7, p. 1527–1539, 1990.
- KUKOVECZ, Á. et al. Controlling the pore diameter distribution of multi-wall carbon nanotube buckypapers. **Carbon**, Elmsford, v. 45, n. 8, p. 1696–1698, 2007.
- KUMAR, M. et al. Effect of surface functionalization on mechanical properties and decomposition kinetics of high performance polyetherimide / MWCNT nano composites. **Composites Part A: Applied Science And Manufacturing**, Essex, v. 90, n. 11, p. 147–160, 2016.
- KUMAR, M. S. et al. Fractographic analysis of tensile failures of aerospace grade composites. **Materials Research**, São Carlos, v. 15, n. 6, p. 990–997, 2012.
- LEE, S. H. et al. Interlaminar fracture toughness of composite laminates with CNT-enhanced nonwoven carbon tissue interleave. **Composites Science and Technology**, Barking v. 73, n. 1, p. 1–8, 2012.
- LI, N. et al. Interlaminar properties of GFRP laminates toughened by CNTs buckypaper interlayer. **Composite Structures**, Oxford, v. 208, n. 10, p. 13–22, 2019.
- LI, Z. et al. Effects of loading rates on mode I interlaminar fracture toughness of carbon/epoxy composite toughened by carbon nanotube films. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v. 200, n. 11, p. 108270, 2020.
- LIU, L.; SHEN, L.; ZHOU, Y. Improving the interlaminar fracture toughness of

carbon/epoxy laminates by directly incorporating with porous carbon nanotube buckypaper. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 35, n. 2, p. 165–176, 2016.

LIU, L.; YANG, Q.; SHEN, J. Correlation between Porosity and Electrical-Mechanical Properties of Carbon Nanotube Buckypaper with Various Porosities. **Journal of Nanomaterials** v. 2015, n. 12, p. 1–9, 2015.

LIU, M. H. et al. Morphology and dynamic mechanical properties of long glass fiber-reinforced polyamide 6 composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 126, n. 3, p. 1281–1288, 2016.

LOPES, P. E. et al. High CNT content composites with CNT Buckypaper and epoxy resin matrix: Impregnation behaviour composite production and characterization. **Composite Structures**, Oxford, v. 92, n. 6, p. 1291–1298, 2010.

LOW, K. O. et al. Mode I delamination behaviour of carbon/epoxy composite at different displacement rates. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v. 176, n. 7, p. 107293, 2019.

LU, S. et al. Monitoring the glass transition temperature of polymeric composites with carbon nanotube buckypaper sensor. **Polymer Testing**, Essex, v. 57, p. 12–16, 2017.

MA, P. C. et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 41, n. 10, p. 1345–1367, 2010.

MACHADO, J. J. M. et al. Adhesive joints using aluminium and CFRP substrates tested at low and high temperatures under quasi-static and impact conditions for the automotive industry. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v. 158, n. May 2018, p. 102–116, 2019.

MADHAV, H.; SINGH, N.; JAISWAR, G. Thermoset, bioactive, metal–polymer composites for medical applications. In: **Materials for Biomedical Engineering**. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 105–143.

MAHESH, K. V. et al. Polyaryletherketone polymer nanocomposite engineered with nanolaminated Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>ceramic fillers. **Materials and Design**, Surrey, v. 63, p. 360–367, 2014.

BASRI, E. I. et al. Performance analysis of composite ply orientation in aeronautical application of unmanned aerial vehicle (UAV) NACA4415 wing. **Journal of Materials Research and Technology**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 5, p. 3822–3834, 2019.

MALLICK, P. K. Thermoplastics and thermoplastic–matrix composites for lightweight automotive structures. In: **Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles**. Amsterdam: Elsevier, 2010. p. 174–207.

MANCIC, L. et al. Thermal and mechanical properties of polyamide 11 based composites reinforced with surface modified titanate nanotubes. **Materials and Design**, Surrey, v. 83, p. 459–467, 2015.

MANEA, L. R.; NECHITA, E.; SANDU, I. Electrospinning of polyetherimide (PEI) solution: Effect of nozzle sizes on the diameter of the fiber. **Revista de Chimie**, Bucarest, v. 66, n. 11, p. 1841–1845, 2015.

MATHAVAN, J. J.; PATNAIK, A. Analysis of wear properties of granite dust filled polymer composite for wind turbine blade. **Results in Materials**, v. 5, n. 11, p. 100073, 2020.

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. (EDS.). **Thermal Analysis of Polymers**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009a.

MEOLA, C. et al. New perspectives on impact damaging of thermoset- and thermoplastic-matrix composites from thermographic images. **Composite Structures**, Oxford, v. 152, p. 746–754, 2016.

MITTAL, G. et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 21, p. 11–25, 2015.

MONTICELI, F. M.; ODILA HILÁRIO CIOFFI, M.; JACOBUS CORNELIS VOORWALD, H. Mode II delamination of carbon-glass fiber/epoxy hybrid composite under fatigue loading. **International Journal of Fatigue**, Guildford, v. 154, n. 9, p. 106574, 2021.

MURPHY, H.; PAPAKONSTANTINO, P.; OKPALUGO, T. I. T. Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups. **Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, New York, v. 24, n. 2, p. 715–720, 2006.

NICOLAIS, L.; FRANCO, L. A. L. Fractography of Composite Materials. **Wiley Encyclopedia of Composites**, p. 1–16, 2012.

NOGUEIRA, C. L.; MARLET, J. M. F.; REZENDE, M. C. Processo de obtenção de pré-impregnados poliméricos termoplásticos via moldagem por compressão a quente. **Polímeros**, São Carlos, v. 9, n. 3, p. 18–27, 1999.

O'BRIEN, T. K.; JOHNSTON, W. M.; TOLAND, G. J. Mode II Interlaminar Fracture Toughness and Fatigue Characterization of a Graphite Epoxy Composite Material. **Nasa/Tm-2010-216838**, v. 1, n. 08, p. 1–32, 2010.

OLIVEIRA, Juliana Bovi De. **Obtenção de nanofibras de carbono a partir do processo de eletrofição**. Orientador: Edson Cocchieri Botelho. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

OLIVEIRA, Juliana Bovi De. **Obtenção e caracterização de compósitos epóxi/microfibras elastoméricas/fibras de carbono para aplicações aeronáuticas**. Orientador: Edson Cocchieri Botelho. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2020.

OOMMEN, Z.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Dynamic mechanical and thermal properties of physically compatibilized natural rubber/poly(methyl methacrylate) blends by the addition of natural rubber-graft-poly(methyl methacrylate). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, New York, v. 38, n. 4, p. 525–536, 2000.

OSTROWSKI, K.; DUDEK, M.; SADOWSKI, Ł. Compressive behaviour of concrete-filled carbon fiber-reinforced polymer steel composite tube columns made of high performance concrete. **Composite Structures**, Oxford, v. 234, n. 11, 2020.

OU, Y.; GONZÁLEZ, C.; VILATELA, J. J. Interlaminar toughening in structural carbon

- fiber/epoxy composites interleaved with carbon nanotube veils. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 124, n. 2, p. 105477, 2019.
- PAL, G.; KUMAR, S. Progress in Aerospace Sciences Modeling of carbon nanotubes and carbon nanotube – polymer composites. **Progress in Aerospace Sciences**, New York, v. 80, p. 33–58, 2016.
- PANDA, J. N.; BIJWE, J.; PANDEY, R. K. Optimization of graphite contents in PAEK composites for best combination of performance properties. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v. 174, n. 3, p. 106951, 2019.
- PANDEY, A. K. et al. Mechanical and thermal behaviours of graphite flake-reinforced acrylonitrile-butadiene-styrene composites and their correlation with entanglement density, adhesion, reinforcement and: C factor. **RSC Advances**, v. 6, n. 56, p. 50559–50571, 2016.
- PANDEY, A. K. et al. Study of matrix–filler interaction through correlations between structural and viscoelastic properties of carbonous-filler/polymer-matrix composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 137, n. 27, p. 1–16, 2020.
- PANDEY, A. K.; SINGH, K.; KAR, K. K. Thermo-mechanical properties of graphite-reinforced high-density polyethylene composites and its structure–property corelationship. **Journal of Composite Materials**, Lancaster, v. 51, n. 12, p. 1769–1782, 2017.
- PAPANICOLAOU, G. C.; ZAOUTSOS, S. P. **Viscoelastic constitutive modeling of creep and stress relaxation in polymers and polymer matrix composites**. 2. ed. Amsterda: Elsevier Ltd., 2019.
- PASCOE, J.-A. **Characterisation of Fatigue Crack Growth in Adhesive Bonds**. Orientador: Rinze Benedictus. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Aeroespacial) Faculdade de Engenharia Aeroespacial, Technology University of Delft, Delft, 2016.
- PATEL, P. et al. Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 95, n. 5, p. 709–718, 2010.
- PEPONI, L. et al. Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. **Materials Science and Engineering R: Reports**, Lausanne, v. 85, n. 1, p. 1–46, 2014.
- PÉREZ, E. M.; MARTÍN, N.  $\pi$ - $\pi$  Interactions in carbon nanostructures. **Chemical Society Reviews**, London, v. 44, n. 18, p. 6425–6433, 2015.
- PINI, T. et al. Fracture initiation and propagation in unidirectional CF composites based on thermoplastic acrylic resins. **Engineering Fracture Mechanics**, New York, v. 184, p. 51–58, 2017.
- PITCHAN, M. K. et al. Process optimization of functionalized MWCNT/polyetherimide nanocomposites for aerospace application. **Materials and Design**, Surrey, v. 127, p. 193–203, 2017a.
- PRAMANIK, C. et al. Molecular engineering of interphases in polymer/carbon nanotube composites to reach the limits of mechanical performance. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 166, n. 1, p. 86–94, 2018.

- QU, B. et al. Enhancement of mechanical properties of buckypapers/polyethylene composites by microwave irradiation. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 164, n. 3, p. 313–318, 2018.
- QUAN, D. et al. The influence of interlayer/epoxy adhesion on the mode-I and mode-II fracture response of carbon fibre/epoxy composites interleaved with thermoplastic veils. **Materials and Design**, Surrey, v. 192, p. 1–10, 2020.
- QUNFENG, C. et al. Morphological and Spatial Effects on Toughness and Impact Damage Resistance of PAEK-toughened BMI and Graphite Fiber Composite Laminates. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 22, n. 1, p. 87–96, 2009.
- REIS, A. K. DOS et al. Creep behavior of polyetherimide semipreg and epoxy prepreg composites: Structure vs. property relationship. **Journal of Composite Materials**, Lancaster, v. 54, n. 27, p. 4121–4131, 2020.
- REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros**, São Carlos, v. 10, n. 2, p. e4–e10, 2000.
- RIBEIRO, B. et al. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review. **Polímeros**, São Carlos, v. 27, n. 3, p. 247–255, 2017.
- RIBEIRO, B. et al. decomposition kinetic study of multiwalled carbon nanotube buckypaper-reinforced poly(ether-imide) composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 32, n. 1, p. 62–75, 2019.
- ROJAS, J. A. et al. Moisture and temperature influence on mechanical behavior of PPS / buckypapers carbon fiber laminates. **Materials Research Express**, v. 4, n. 3, p. aa797c, 2017.
- ROJAS, J. A. et al. Optimization of Triton X-100 removal and ultrasound probe parameters in the preparation of multiwalled carbon nanotube buckypaper. **Materials and Design**, Surrey, v. 166, p. 107612, 2019a.
- ROJAS, J. A. et al. Highly porous multiwalled carbon nanotube buckypaper using electrospun polyacrylonitrile nanofiber as a sacrificial material. **Heliyon**, v. 5, n. 3, p. e01386, 2019c.
- ROJAS, J. A.; RIBEIRO, B.; REZENDE, M. C. Influence of serrated edge and rectangular strips of MWCNT buckypaper on the electromagnetic properties of glass fiber/epoxy resin composites. **Carbon**, Elmsford, v. 160, p. 317–327, 2020.
- ROMANZINI, D. et al. Influence of fiber hybridization on the dynamic mechanical properties of glass/ramie fiber-reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 31, n. 23, p. 1652–1661, 2012.
- RUSSO, S. et al. Smart coatings of epoxy based CNTs designed to meet practical expectations in aeronautics. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v. 147, n. 4, p. 42–46, 2018.
- SAENZ-CASTILLO, D. et al. Effect of processing parameters and void content on mechanical properties and NDI of thermoplastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 121, n. 3, p. 308–320, 2019.
- SAHOO, N. G. et al. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 35, n. 7, p. 837–867, 2010.



- SAIRAJAN, K. K.; AGLIETTI, G. S.; MANI, K. M. A review of multifunctional structure technology for aerospace applications. **Acta Astronautica**, Elmsford, v. 120, p. 30–42, 2016.
- SAITO, R. et al. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Advances in Physics**, London, v. 60, n. 3, p. 413–550, 2011.
- SALINIER, A. et al. Electrical, rheological and mechanical characterization of multiscale composite materials based on poly(etherimide)/short glass fibers/multiwalled carbon nanotubes. **Composite Structures**, Oxford, v. 102, p. 81–89, 2013.
- SANTOS, C. S. C. et al. Industrial Applications of Nanoparticles - A Prospective Overview. **Materials Today: Proceedings**, Kidlington, v. 2, n. 1, p. 456–465, 2015.
- SANTOS, L. F. P. et al. Processing, thermal and mechanical behaviour of PEI/MWCNT/carbon fiber nanostructured laminate. **Materials Research Express**, v. 4, n. 11, 2017.
- SANTOS, L. F. P. et al. The effect of temperature on fatigue strength of poly(etherimide)/multiwalled carbon nanotube/carbon fibers composites for aeronautical application. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 137, n. 39, p. 49160, out. 2020.
- SATO, D. M. et al. Production and characterization of polyetherimide mats by an electrospinning process. **Materials Research Express**, v. 5, n. 11, 2018.
- SAUER, M.; KÜHNEL, M.; ELMAR, W. Report - Composites Market Report 2018 - Market developments, trends, outlook and challenges. **Carbon Composites**, n. 9, p. 1–44, 2018.
- SCHAPER-RINKEL, P. The role of future-oriented technology analysis in the governance of emerging technologies: The example of nanotechnology. **Technological Forecasting and Social Change**, New York, v. 80, n. 3, p. 444–452, 2013.
- SHAH, D. B. et al. Thermo-mechanical characterization of carbon fiber composites with different epoxy resin systems. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 676, n. December 2018, p. 39–46, 2019.
- SHARMA, S. et al. Improved static and dynamic mechanical properties of multiscale bucky paper interleaved Kevlar fiber composites. **Carbon**, Elmsford, v. 152, p. 631–642, 2019.
- SHI, S.; LIANG, J. Thermal decomposition behavior of silica-phenolic composite exposed to one-sided radiant heating. **Polymers and Polymer Composites**, Brookfield, v. 16, n. 2, p. 101–113, 2008.
- SHI, X. et al. Electrospinning of nanofibers and their applications for energy device. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, n. 5, 2015.
- SILVA, V. A. DA; REZENDE, M. C. Effect of the Morphology and Structure on the Microwave Absorbing Properties of Multiwalled Carbon Nanotube Filled Epoxy Resin Nanocomposites. **Materials Research**, São Carlos, v. 21, n. 5, 2018.
- SINGH, K. K. et al. Bulk synthesis of multi-walled carbon nanotubes by AC arc discharge method. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanomaterials, Nanoengineering and Nanosystems**, v. 231, n. 3, p. 141–151, 2017.

SOBRINHO, L. L.; DE ARAÚJO CALADO, V. M.; BASTIAN, F. L. Development and characterization of composite materials for production of composite risers by filament winding. **Materials Research**, São Carlos, v. 14, n. 3, p. 287–298, 2011.

SPRUIELL, J. E. et al. **A review of the measurement and development of crystallinity and its relation to properties in neat PPS and its fiber reinforced composites**. Estados Unidos: N. p., 2005.

SRIVASTAVA, V. K. et al. Effect of nanomaterial on mode I and mode II interlaminar fracture toughness of woven carbon fabric reinforced polymer composites. **Engineering Fracture Mechanics**, Amsterdam, v. 180, p. 73–86, 2017.

STEWART, R. Thermoplastic composites - Recyclable and fast to process. **Reinforced Plastics**, Cos Cob, v. 55, n. 3, p. 22–28, 2011.

STRONG, A. B. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications. In: MANUFACTURING, S. OF (Ed.). **Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications**. Second Edi ed. [s.l: s.n.]. p. 250.

TADINI, P. et al. Thermal degradation analysis of innovative PEKK-based carbon composites for high-temperature aeronautical components. **Aerospace Science and Technology**, Paris, v. 65, p. 106–116, jun. 2017.

TAO, R. et al. Laser-based interfacial patterning enables toughening of CFRP/epoxy joints through bridging of adhesive ligaments. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 139, n. 9, p. 106094, 2020.

TESSONNIER, J. P. et al. Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures. **Carbon**, Elmsford, v. 47, n. 7, p. 1779–1798, 2009.

TRAKAKIS, G. et al. Epoxidized multi-walled carbon nanotube buckypapers: A scaffold for polymer nanocomposites with enhanced mechanical properties. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 281, p. 793–803, 2015.

TUNCKOL, M. et al. Polymerized ionic liquid functionalized multi-walled carbon nanotubes/polyetherimide composites. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 49, n. 12, p. 3770–3777, 2013.

VANDEN POEL, G.; MATHOT, V. B. F. High performance differential scanning calorimetry (HP-DSC): A powerful analytical tool for the study of the metastability of polymers. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 461, n. 1–2, p. 107–121, 2007.

VAZ, B. DA S.; COSTA, J. A. V.; DE MORAIS, M. G. Production of polymeric nanofibers with different conditions of the electrospinning process. **Revista Materia**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 2, p. 11–15, 2017.

VIEILLE, B.; ALBOUY, W.; TALEB, L. Investigations on stamping of C/PEEK laminates: Influence on meso-structure and macroscopic mechanical properties under severe environmental conditions. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v. 63, p. 101–110, 2014.

VOROBEL, A. M. et al. Preparation of polymer - multi-walled carbon nanotube composites with enhanced mechanical properties using supercritical antisolvent precipitation. **Polymer**, v. 95, n. 7, p. 77–81, 2016.

- WANG, R.-M.; ZHENG, S.-R.; ZHENG, Y.-P. Matrix materials. In: **Polymer Matrix Composites and Technology**. Amsterdam: Elsevier, 2011. p. 101–548.
- WANG, S. et al. Carbon Fiber/Carbon Nanotube Buckypaper Interply Hybrid Composites: Manufacturing Process and Tensile Properties. **Advanced Engineering Materials**, v. 17, n. 10, p. 1442–1453, 2015.
- WU, Y. et al. In situ formation of a carbon nanotube buckypaper for improving the interlaminar properties of carbon fiber composites. **Materials and Design**, Surrey, v. 202, n. 1, p. 109535, 2021.
- WU, Z.; YI, X. S.; WILKINSON, A. Interlaminar fracture toughness of carbon fibre/RTM6-2 composites toughened with thermoplastic-coated fabric reinforcement. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v. 130, p. 192–199, 2017.
- XIONG, X. et al. Preparation and thermal properties of soluble poly(phthalazinone ether sulfone ketone) composites reinforced with multi-walled carbon nanotube buckypaper. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 89, p. 2–9, 2016.
- YAO, L. et al. Fibre-bridged fatigue delamination in multidirectional composite laminates. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 115, n. 4, p. 175–186, 2018.
- YE, W. et al. 3D printing of carbon nanotubes reinforced thermoplastic polyimide composites with controllable mechanical and electrical performance. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 182, n. May, p. 107671, 2019.
- ZABIHI, O. et al. A technical review on epoxy-clay nanocomposites: Structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v. 135, p. 1–24, 2018.
- ZAHEDI, F.; AMRAEE, I. A. Carboxylated multiwalled carbon nanotubes effect on dynamic mechanical behavior of soft films composed of multilayer polymer structure. **Polymer**, v. 151, p. 187–196, 2018.
- ZHANG, J.; JIANG, D. A Influence of geometries of multi-walled carbon nanotubes on the pore structures of Buckypaper. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Essex, v. 43, p. 469–474, 2012.
- ZHANG, L. et al. Phenolic resin modified by boron-silicon with high char yield. **Polymer Testing**, Essex, v. 73, n. 11, p. 208–213, 2019.
- ZHANG, S. et al. Preparation of stable spherical micelles with rigid backbones based on polyaryletherketone copolymers containing lateral pyridyl groups. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 140, n. 2–3, p. 583–587, 2013.
- ZHENG, C.; LIANG, S. Preparation and damping properties of medium-temperature co-cured phenolic resin matrix composite structures. **Composite Structures**, Oxford, v. 217, n. 1, p. 122–129, 2019.
- ZHOU, X. et al. New Fabrication and Mechanical Properties of Styrene-Butadiene Rubber/Carbon Nanotubes Nanocomposite. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 26, n. 12, p. 1127–1132, 2010.

ANEXO A – Tabela de Distribuição de F ( $\alpha=5\%$ )

v1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20	24	25	30
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88	242,98	243,90	245,95	248,02	249,05	249,26	250,10
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,46
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,76	8,74	8,70	8,66	8,64	8,63	8,62
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,94	5,91	5,86	5,80	5,77	5,77	5,75
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,70	4,68	4,62	4,56	4,53	4,52	4,50
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,03	4,00	3,94	3,87	3,84	3,83	3,81
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,60	3,57	3,51	3,44	3,41	3,40	3,38
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,31	3,28	3,22	3,15	3,12	3,11	3,08
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,10	3,07	3,01	2,94	2,90	2,89	2,86
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,94	2,91	2,85	2,77	2,74	2,73	2,70
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,82	2,79	2,72	2,65	2,61	2,60	2,57
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,72	2,69	2,62	2,54	2,51	2,50	2,47
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,63	2,60	2,53	2,46	2,42	2,41	2,38
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,57	2,53	2,46	2,39	2,35	2,34	2,31
15	4,54	3,68	3,28	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,51	2,48	2,40	2,33	2,29	2,28	2,25
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,46	2,42	2,35	2,28	2,24	2,23	2,19
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,41	2,38	2,31	2,23	2,19	2,18	2,15
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,37	2,34	2,27	2,19	2,15	2,14	2,11
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,34	2,31	2,23	2,16	2,11	2,11	2,07
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,31	2,28	2,20	2,12	2,08	2,07	2,04
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,28	2,25	2,18	2,10	2,05	2,05	2,01
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,26	2,23	2,15	2,07	2,03	2,02	1,98
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,24	2,20	2,13	2,05	2,01	2,00	1,96
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,22	2,18	2,11	2,03	1,98	1,97	1,94
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,20	2,16	2,09	2,01	1,96	1,96	1,92
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,18	2,15	2,07	1,99	1,95	1,94	1,90
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,17	2,13	2,06	1,97	1,93	1,92	1,88
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,15	2,12	2,04	1,96	1,91	1,91	1,87
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,14	2,10	2,03	1,94	1,90	1,89	1,85
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,13	2,09	2,01	1,93	1,89	1,88	1,84
35	4,12	3,27	2,87	2,64	2,49	2,37	2,29	2,22	2,16	2,11	2,07	2,04	1,96	1,88	1,83	1,82	1,79
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,04	2,00	1,92	1,84	1,79	1,78	1,74

Fonte: Adaptado de Costa; Machado (2015).