

**DIELLY CAVALCANTI DA SILVA MONTE VIDAL**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO EM LONGOS PERÍODOS DE  
TEMPO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS PROCESSADOS POR RTM**

Guaratinguetá - SP  
2017

**Dielly Cavalcanti da Silva Monte Vidal**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO EM LONGOS PERÍODOS DE  
TEMPO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS PROCESSADOS POR RTM**

Dissertação de Mestrado apresentada à  
Faculdade de Engenharia do Campus de  
Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista,  
para obtenção do título de Mestrado em  
Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Odila Hilário  
Cioffi  
Coorientador: Prof.<sup>o</sup> Dr. Sérgio Roberto  
Montoro

Guaratinguetá - SP  
2017

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| V648e | <p>Vidal, Dielly Cavalcanti da Silva Monte</p> <p>Estudo do comportamento térmico em longos períodos de tempo de compósitos híbridos processados por RTM / Dielly Cavalcanti da Silva Monte Vidal – Guaratinguetá, 2017.</p> <p>96 f : il.</p> <p>Bibliografia: f. 77-83</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.</p> <p>Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Maria Odila Hilário Cioffi</p> <p>Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro</p> <p>1. Materiais compostos. 2. Indústria aeronáutica. 3. Materiais</p> <p>I. Título</p> <p>CDU 620.1(043)</p> |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

*DIELLY CAVALCANTI DA SILVA MONTE VIDAL*

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**



Prof. Dr. MARIA ODILA HILARIO CIOFFI  
Coordenadora UNESP/PEG



Prof. Dr. KELLY CRISTINA COELHO DE  
CARVALHO BENINI  
UNESP/PEG



Prof. Dr. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE  
UNIFESP/SJC

*Março de 2017*

## **DADOS CURRICULARES**

### **DIELLY CAVALCANTI DA SILVA MONTE VIDAL**

|                   |                                                                                                     |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>NASCIMENTO</b> | 02.08.1993 – Garça / SP                                                                             |
| <b>FILIAÇÃO</b>   | Severino Tomaz da Silva Sobrinho<br>Maria Dalva Cavalcanti da Silva                                 |
| <b>2012/2014</b>  | Graduação em Tecnologia em Processos Metalúrgicos,<br>na Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba |

Dedico este trabalho de  
modo especial, à minha família

## AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho,

à minha mãe Maria Dalva Cavalcanti da Silva, pela paciência e pelos ensinamentos passados durante a minha vida, tais como, valores morais e condutas,

à minha irmã Daurya Cavalcanti da Silva, que sempre acreditou em mim, e à minha irmã Cássia Cavalcanti da Silva, por me inspirar e me fazer a amar a Ciência. À Dalva Cavalcanti Tomaz da Silva de Arruda, por sempre estar nos momentos mais difíceis e me ajudar a não desistir do meu caminho,

ao meu marido José Guilherme Monte Vidal, por me apoiar e ser meu porto seguro,

à minha orientadora, professora Maria Odila Hilário Cioffi, por ter me acolhido neste grupo de pesquisa, por ter me conduzido e acreditado que eu era capaz de desenvolver este trabalho, pelos ensinamentos e por sempre estar presente em qualquer situação deste trabalho. Pois, sem a sua orientação, dedicação e auxílio, este trabalho aqui apresentado seria praticamente impossível,

ao meu coorientador Sérgio Roberto Montoro por ter ajudado nas etapas,

aos meus colegas do grupo de Fadiga de Materiais Aeronáuticos, por me ajudarem em tudo, em especial ao amigo Francisco Maciel Moticelli por ter ajudado nos processamentos, à Thatiane Brocks pelo conselhos e ensinamentos, à Kelly Benini por ter realizado as análises de DSC e a Natássia Lona Batista pelo auxílio nas análises de DMA,

ao Professor Heitor Ornaghi Júnior por ter me passado as diretrizes para realizar o ensaio de tTS, pela sua disponibilidade e dedicação,

ao Professor Luis Rogério de Oliveira Hein, pela disponibilidade em realizar as microscopias deste trabalho,

aos Funcionários da Unesp, campus Guaratinguetá, por ajudarem na realização deste trabalho. Gostaria de agradecer especialmente, ao técnico Odir Vieira da Silva, Domingos Hasmann Neto e Wilson Roberto Monteiro pelo suporte e cordialidade.





“<sup>1</sup> Filho meu, se aceitares as minhas palavras, e esconderes contigo os meus mandamentos, <sup>2</sup> Para fazeres atento à sabedoria o teu ouvido, e para inclinares o teu coração ao entendimento; <sup>3</sup> E se clamares por entendimento, e por inteligência alçares a tua voz; <sup>4</sup> Se como a prata a buscares e como a tesouros escondidos a procurares; <sup>5</sup> Então entenderás o temor do Senhor, e acharás o conhecimento de Deus. <sup>6</sup> Porque o Senhor dá a sabedoria; da sua boca vem o conhecimento e o entendimento”.

Provérbios 2:1-6

## **RESUMO**

Os compósitos são materiais atrativos para a indústria aeronáutica, devido a alta resistência mecânica em relação ao peso significativamente baixo. Isso possibilita a redução de custos ao mesmo tempo que mantém suas propriedades físicas. Quando se utiliza diferentes reforços os compósitos se caracterizam como híbridos, os quais têm o benefício de combinar as vantagens das diferentes fibras e reduzir, simultaneamente, os seus atributos menos desejáveis. Dentre os processos de manufatura de compósitos, o RTM tem sido de grande interesse, o que pode ser justificado pela maior facilidade de fabricação com um custo relativamente baixo quando comparado a outros métodos tradicionais como a autoclave. Porém, por se tratar de um processo no qual um molde rígido fechado é usado, muitas tensões residuais podem ser inseridas na matriz. Além disso, em se tratando de híbridos, durante a cura pode haver mudanças nas propriedades relacionadas ao fenômeno da relaxação das cadeias poliméricas. Sendo assim, ter conhecimento do comportamento do material, com base nas relaxações das cadeias, é fundamental e isso pode ser realizado pelas análises dinâmico-mecânicas. Assim, o objetivo deste trabalho foi compreender o efeito dos dois reforços no fenômeno de relaxação da matriz epóxi por meio de propriedades viscoelásticas. Essas propriedades foram obtidas pela análise dinâmico-mecânica de dois compósitos híbridos, reforçados com fibras de carbono e de vidro em matriz epóxi. Esses compósitos foram processados por RTM e tiveram suas propriedades comparadas a dos compósitos produzidos somente com a fibra de carbono e somente com a fibra de vidro. Na DMA foi possível observar o fenômeno de relaxação para todos os compósitos, sendo verificado o efeito híbrido positivo, além da maior adesão interfacial para esses compósitos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Compósitos aeronáuticos. Compósitos Híbridos. RTM. DMA.

## **ABSTRACT**

Composites are attractive materials for the aircraft industry due to have high mechanical strength to a significantly underweight, which make possible the cost reduction keeping, at the same time physical properties. The use of different reinforcements it is possible and, then, the composite is characterized as hybrid, which have benefit to combine advantages of different fibers, reducing, simultaneously, their less desirable characteristics. Among the RTM, it has been of great interest due to the ease of manufacture in a relatively low cost compared to other traditional methods such as autoclaving. However, because it is a process in which a closed rigid mold is used, many residual stresses could be occurred in the matrix. Furthermore, regarding hybrid composites, during the cure process changes in properties related to the relaxation phenomenon of the polymeric chains could occur, which has a great influence on the physical properties of the advanced composite. Therefore, it is essential to have information about the relaxation phenomena, which is provided by dynamic mechanical analysis. The objective of this work was to understand the effect of two different reinforcements in the relaxation phenomena of epoxy matrix through viscoelastic properties. These properties were obtained by dynamic mechanical analysis of the hybrid composite reinforced with carbon fiber glass epoxy matrix, which was processed by RTM and compared to those produced with carbon fiber and glass fiber. By DMA analysis was possible to observe the relaxation phenomena to all composites and the positive hybrid effect was determined, furthermore the higher fiber/reinforce interfacial adhesion for these composites.

**KEYWORDS:** Aeronautic Composites. Hybrid Composites.RTM. DMA.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1 – Reforço híbrido em 3 D de fibra de carbono e aramida.....                                                                                                                         | 18 |
| Figura 2.1 – Evolução da porcentagem de uso de compósitos em relação ao peso de aeronaves .....                                                                                                | 20 |
| Figura 2.2 – Aeronave Airbus A380 .....                                                                                                                                                        | 21 |
| Figura 2.3 – Esquema da faixa de vibração em um avião .....                                                                                                                                    | 21 |
| Figura 2.4 – Faixa de temperatura de serviço de um avião .....                                                                                                                                 | 21 |
| Figura 2.5 – Configurações de compósitos híbridos: (a) entre camadas, (b) hibridização no tecido, (c) fibras curtas descontínuas, (d) fibras contínuas, (e) hibridização no monofilamento..... | 22 |
| Figura 2.6 – Efeito híbrido .....                                                                                                                                                              | 23 |
| Figura 2.7 – Etapas do processo RTM .....                                                                                                                                                      | 26 |
| Figura 2.8 – Representação das transições em função da temperatura .....                                                                                                                       | 30 |
| Figura 2.9 – Resposta de um material viscoelástico a uma deformação .....                                                                                                                      | 31 |
| Figura 2.10 – Relação $\ln f$ vs $1/T_g$ .....                                                                                                                                                 | 32 |
| Figura 2.11 – Esquema da $t_{TS}$ : (a) janela de ensaio, (b) deslocamento aplicado .....                                                                                                      | 33 |
| Figura 3.1 – Tecido plain weave de fibra de carbono .....                                                                                                                                      | 35 |
| Figura 3.2 – Fluxograma do trabalho .....                                                                                                                                                      | 36 |
| Figura 3.3 – Esquema do processo RTM .....                                                                                                                                                     | 37 |
| Figura 3.4 – Pré-formas colocadas no molde .....                                                                                                                                               | 38 |
| Figura 3.5 – Configurações dos laminados: (a) FC/epóxi, (b) híbrido 1, (c) híbrido 2 e (d) FV/epóxi .....                                                                                      | 38 |
| Figura 3.6 – Esquema do estudo de permeabilidade .....                                                                                                                                         | 39 |
| Figura 3.7 – Esquema do ensaio de ILSS: (a) corpo de prova do ensaio de ILSS com as dimensões, (b) esquema do ensaio de cisalhamento .....                                                     | 42 |
| Figura 4.1 – DSC dinâmico .....                                                                                                                                                                | 44 |
| Figura 4.2 – DSC isotérmico .....                                                                                                                                                              | 45 |
| Figura 4.3 – Isotermas da análise de viscosimetria .....                                                                                                                                       | 45 |
| Figura 4.4 – Gráfico de distância versus tempo para todas as pré-formas: (a) fibra de carbono, (b) híbrido 1, (c) híbrido 2 e (d) vidro .....                                                  | 46 |
| Figura 4.5 – Imagens do comportamento do fluido durante a injeção para a pré-forma de FC .....                                                                                                 | 48 |

|                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.6 – Imagens do comportamento do fluido durante a injeção para a pré-forma do híbrido 1.....                                                                                                          | 48 |
| Figura 4.7 – Imagens do comportamento do fluido durante a injeção para a pré-forma do híbrido 2.....                                                                                                          | 49 |
| Figura 4.8 – Imagens do comportamento do fluido durante a injeção para a pré-forma de FV .....                                                                                                                | 49 |
| Figura 4.9- Mapa de atenuação dos compósitos: (a) escala, (b) FC/epóxi, (c) híbrido 1, (d) híbrido 2, (e) FV/epóxi .....                                                                                      | 50 |
| Figura 4.10- Análise termogravimétrica: (a) % massa (b) DTG .....                                                                                                                                             | 52 |
| Figura 4.11 – Comportamento dinâmico-mecânica da Resina Epóxi EP2400: (a) módulo de armazenamento, (b) módulo de perda, (c) $\tan \delta$ , (d) ampliação da região $\beta$ .....                             | 54 |
| Figura 4.12 – Comportamento dinâmico-mecânico do compósito FC/epóxi: (a) módulo de armazenamento e $\tan \delta$ (b) módulo de perda .....                                                                    | 56 |
| Figura 4.13 – Comportamento dinâmico-mecânico do híbrido 1: (a) Módulo de armazenamento e $\tan \delta$ (b) Módulo de perda.....                                                                              | 58 |
| Figura 4.14– Comportamento dinâmico-mecânico do híbrido 2:(a) módulo de armazenamento e $\tan \delta$ (b) módulo de perda .....                                                                               | 59 |
| Figura 4.15 – Comportamento dinâmico-mecânico do laminado FV/epóxi: (a) módulo de armazenamento e $\tan \delta$ (b) módulo de perda.....                                                                      | 60 |
| Figura 4.16 – Relação entre $\ln f$ vs $1/T_g$ para epóxi sem reforço: (a) $T_g$ , (b) $T_\beta$ .....                                                                                                        | 62 |
| Figura 4.17 – Relação entre $\ln f$ vs $1/t_g$ : (a) FC/epóxi, (b) híbrido 1, (c) híbrido 2, (d) FV/epóxi .....                                                                                               | 63 |
| Figura 4.18 – Curva do módulo de armazenamento em função da temperatura dos compósitos, em 1 Hz.....                                                                                                          | 64 |
| Figura 4.19 – Curvas do módulo de perda para os compósitos na frequência de 1 Hz .....                                                                                                                        | 65 |
| Figura 4.20 – Curvas do fator de perda dos compósitos na frequência de 1 Hz .....                                                                                                                             | 66 |
| Figura 4.21 – Plotagem Cole-Cole .....                                                                                                                                                                        | 67 |
| Figura 4.22 - Superposição de Tempo-Temperatura ( $tTS$ ) de todos os materiais: (a) epóxi sem reforço; (b) FC/Epóxi; (c) HC1; (d) HC 2; (e) FV/Epóxi .....                                                   | 68 |
| Figura 4.23 - Tensão de cisalhamento dos materiais produzidos.....                                                                                                                                            | 71 |
| Figura 4.24 – Microscopia ótica dos compósitos analisados por Ensaio de Cisalhamento Interlaminar: (a) FC/epóxi, (b) híbrido 1, (c) híbrido 2, (d) FV/epóxi parte superior, (e) FV/epóxi parte inferior ..... | 72 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2.1 – Comparação dos processos mais utilizados na fabricação dos compósitos.....                                                                                                         | 25 |
| Tabela 4.1 – Medidas das regiões do DSC.....                                                                                                                                                    | 44 |
| Tabela 4.2 – Resultados do teste de permeabilidade.....                                                                                                                                         | 47 |
| Tabela 4.3 – Resultados de vazios dos compósitos.....                                                                                                                                           | 51 |
| Tabela 4.4 – Materiais e os estágio de degradação com a porcentagem de massa.....                                                                                                               | 53 |
| Tabela 4.5 – Temperaturas de transição vítrea obtidas a partir das curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ em relação a frequência da epóxi sem reforço .....        | 55 |
| Tabela 4.6 – Temperaturas de transição $\beta$ obtidas a partir das curvas do armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ em relação a frequência da epóxi sem reforço .....                 | 55 |
| Tabela 4.7 – Temperaturas de transição vítrea obtidas nas curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ para a frequência a que o laminado de FC/epóxi foi submetido ..... | 57 |
| Tabela 4.8 – Temperaturas de transição vítrea obtidas a partir do módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ em relação à frequência do híbrido 1 .....                           | 59 |
| Tabela 4.9 – Temperaturas de transição vítrea obtidas das curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ em função da frequência para o híbrido 2.....                      | 60 |
| Tabela 4.10 – Temperaturas de transição vítrea obtidas a partir das curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ em relação a frequência para o laminado FV/epóxi .....   | 61 |
| Tabela 4.11 – Energia de Ativação da epóxi sem reforço .....                                                                                                                                    | 62 |
| Tabela 4.12 – Energia de Ativação dos compósitos para os módulos de $E'$ , $E''$ e $\tan \delta$ .....                                                                                          | 63 |
| Tabela 4.13 – Valores do pico de $\tan \delta$ .....                                                                                                                                            | 66 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                  |                                                       |
|------------------|-------------------------------------------------------|
| FC               | Fibra de carbono                                      |
| FV               | Fibra de vidro                                        |
| RTM              | Moldagem por transferência de resina                  |
| VaRTM            | Moldagem de transferência de resina assistida a vácuo |
| ILSS             | Resistência ao cisalhamento interlaminar              |
| DSC              | Calorimetria diferencial de varredura                 |
| TGA              | Análise termogravimétrica                             |
| DMA              | Análise dinâmico-mecânica                             |
| T <sub>g</sub>   | Temperatura de transição vítrea                       |
| tTS              | Superposição de tempo-temperatura                     |
| WLF              | Willian-Landel-Ferry                                  |
| T <sub>ref</sub> | Temperatura de referência                             |
| PW               | Tecido <i>plain weave</i>                             |
| T <sub>β</sub>   | Transição beta                                        |
| TD               | Temperatura de degradação                             |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                     |                                                     |
|---------------------|-----------------------------------------------------|
| $K$                 | Tensor de permeabilidade                            |
| $P$                 | Pressão de resina                                   |
| $\mu$               | Viscosidade do fluido                               |
| $L$                 | Distância que o fluido percorreu                    |
| $t$                 | tempo                                               |
| $\phi$              | porosidade                                          |
| $\alpha$            | Conversão de cura                                   |
| $t$                 | Tempo de reação                                     |
| $f(\alpha)$         | Função que dependente do modelo cinético            |
| $K(T)$              | Expressa pela equação de Arrhenius                  |
| $R$                 | Constante dos gases                                 |
| $A$                 | Fator pré-exponencial                               |
| $E_a$ ou $\Delta E$ | Energia de ativação                                 |
| $m$                 | Ordem da reação                                     |
| $n$                 | Ordem da reação                                     |
| $K_1$               | Velocidade da reação catalítica                     |
| $K_2$               | Velocidade da reação não-autocatalítica             |
| $\sigma$            | Tensão                                              |
| $\varepsilon$       | Deformação                                          |
| $E^*$               | Módulo complexo                                     |
| $E''$               | Módulo de perda                                     |
| $E'$                | Módulo de armazenamento                             |
| $\tan \delta$       | Fator de perda                                      |
| $F$                 | Frequência                                          |
| $\ln f$             | logaritmo Neperiano da frequência                   |
| $a_t$               | Fator de deslocamento horizontal                    |
| $T_0$               | Temperatura de referência                           |
| $C_1$               | Constantes de WLF                                   |
| $C_2$               | Constantes de WLF                                   |
| $V_t$               | Volume total do compósito                           |
| $V_f$               | Volume da fibra                                     |
| $V_m$               | Volume da matriz                                    |
| $V_v$               | Volume do vazio                                     |
| $m_c$               | Massa total do compósito                            |
| $m_f$               | Massa da fibra                                      |
| $m_m$               | Massa da matriz                                     |
| $P_c$               | Densidade do compósito                              |
| $\rho_f$            | Densidade da fibra                                  |
| $\rho_m$            | Densidade da matriz                                 |
| $\sigma$            | Tensão de Cisalhamento                              |
| $F$                 | Força máxima que o material resiste ao cisalhamento |
| $B$                 | Largura do compósito                                |
| $h$                 | Espessura do compósito                              |



## SUMÁRIO

|           |                                                                 |           |
|-----------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>  | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                         | <b>17</b> |
| <b>2</b>  | <b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>                              | <b>20</b> |
| 2.1       | Compósitos Aeronáuticos.....                                    | 20        |
| 2.1.1     | Compósitos Híbridos .....                                       | 22        |
| 2.2       | Processamento RTM .....                                         | 24        |
| 2.2.1     | Estudo de permeabilidade.....                                   | 26        |
| 2.3       | Inspeção Acústica por Ultrassom .....                           | 28        |
| 2.4       | Análise Dinâmico Mecânica.....                                  | 28        |
| 2.4.1     | Princípio do Comportamento Dinâmico Mecânico .....              | 30        |
| 2.4.2     | Superposição de Tempo-Temperatura (tTS) .....                   | 32        |
| <b>3</b>  | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                | <b>35</b> |
| 3.1       | Materiais .....                                                 | 35        |
| 3.1.1     | Sistema Epóxi Monocomponente.....                               | 35        |
| 3.1.2     | Reforços.....                                                   | 35        |
| 3.1.2.1   | Fibra de Carbono .....                                          | 35        |
| 3.1.2.2   | Fibra de Vidro.....                                             | 35        |
| 3.2       | Métodos .....                                                   | 36        |
| 3.2.1     | Caracterização da Resina.....                                   | 36        |
| 3.2.1.1   | Análise de Calorimetria Diferencial (DSC).....                  | 36        |
| 3.2.1.2   | Viscosimetria .....                                             | 37        |
| 3.2.2     | Processamento dos compósitos .....                              | 37        |
| 3.2.3     | Permeabilidade dos reforços.....                                | 39        |
| 3.2.4     | Caracterização dos compósitos processados .....                 | 40        |
| 3.2.4.1   | Microscopia por inspeção acústica C-Scan .....                  | 40        |
| 3.2.4.2   | Análise termogravimétrica .....                                 | 40        |
| 3.2.4.3   | Digestão ácida.....                                             | 40        |
| 3.2.4.4   | Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) ..... | 41        |
| 3.2.4.4.1 | Análise de microscopia ótica.....                               | 42        |
| 3.2.4.5   | Análise dinâmico mecânica (DMA) .....                           | 42        |
| 3.2.4.5.1 | DMA dinâmico .....                                              | 42        |
| 3.2.4.5.2 | DMA Isotérmico.....                                             | 43        |

|          |                                              |           |
|----------|----------------------------------------------|-----------|
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>         | <b>44</b> |
| 4.1      | Calorimetria exploratória diferencial .....  | 44        |
| 4.2      | Viscosimetria .....                          | 45        |
| 4.3      | Estudo de permeabilidade.....                | 46        |
| 4.4      | Microscopia por Ultrassom C-Scan.....        | 50        |
| 4.5      | Digestão ácida.....                          | 51        |
| 4.6      | Análise de termogravimetria .....            | 51        |
| 4.7      | Análise dinâmico-mecânica.....               | 54        |
| 4.7.1    | Análise de DMA dinâmico .....                | 54        |
| 4.7.1    | Superposição de tempo-temperatura (tTS)..... | 67        |
| 4.8      | Ensaio de Cisalhamento Interlaminar.....     | 71        |
| 4.8.1    | Análise Microscópica .....                   | 72        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÃO.....</b>                        | <b>76</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                     | <b>77</b> |
|          | <b>Apêndice A .....</b>                      | <b>84</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Os compósitos poliméricos estão sendo muito utilizados na indústria aeronáutica, devido às suas propriedades como: resistência à fadiga, resistência à corrosão e resistência mecânica em relação ao seu peso (DONG; DAVIES, 2015; KORICHO *et al.*, 2015; GUERMAZI *et al.*, 2014).

Apesar dos compósitos terem sido introduzidos na indústria aeronáutica desde 1960, muitos de seus comportamentos ainda não foram totalmente desvendados e ainda devem ser estudados e compreendidos, como o comportamento *long-term*, **que é o como o material comporta-se sob um longo período de tempo e isto** está relacionado diretamente com as propriedades mecânicas (OSELI; *et al.*, 2016; KATNAM; DA SILVA; YOUNG, 2013).

O estudo do comportamento *long-term* dos compósitos poliméricos na indústria aeronáutica é muito importante, pois este fenômeno depende da frequência, do tempo e da temperatura, devido ao seu comportamento viscoelástico. Assim, a superposição de tempo e temperatura (tTS), que têm sido amplamente utilizada para obter a curva mestra, permite este estudo (LOU *et al.*, 2012).

No mundo dos compósitos poliméricos, os reforços mais utilizados para aplicação aeronáutica são as fibras de vidro e de carbono (DONG; DAVIES, 2015).

O uso da fibra de carbono (FC) na indústria aeronáutica se justifica, pois, esta possui excelentes propriedades mecânicas, tais como, elevadas resistências mecânica e rigidez em relação ao seu peso, resistência à corrosão, estabilidade térmica e elevadas condutividades elétrica e térmica (HAN *et al.*, 2015; SHARMA *et al.*, 2014). Porém, a FC possui uma baixa resistência à falha, quando solicitada em compressão, o que limita a aplicação dos compósitos de FC em estruturas submetidas à compressão ou flexão (SWOLFS; GORBATIKH; VERPOEST, 2014; DONG; DAVIES, 2015).

A fibra de vidro (FV) em relação à FC apresenta maior resistência à falha em compressão e baixa resistência à tração, tem uma maior ductilidade (DONG; DAVIES, 2015), além de possuir uma excelente resistência química (SORENTINO *et al.*, 2015). Assim, fabricar compósitos híbridos, de forma a combinar as vantagens e diminuir as desvantagens, é de relevante importância na indústria aeronáutica.

Como conceito, os híbridos são compósitos fabricados com dois ou mais tipos diferentes de fibras, de forma a obter propriedades equilibradas (DONG; DAVIES, 2015; SWOLFS, GORBATIKH; VERPOEST, 2014). Desta maneira, este material combina as vantagens de diferentes fibras, enquanto reduz simultaneamente as suas características menos desejáveis. A

baixa resistência à compressão de polímeros reforçados por FC é um exemplo, que pode ser aperfeiçoado quando se adiciona a FV, o que melhora esta característica além de aumentar a resistência à tração (DONG; DAVIES, 2014; DONG; DAVIES, 2015).

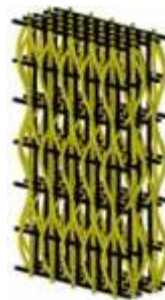
Dentre os processos de fabricação de compósitos, o processo de moldagem por transferência de resina (RTM) tem se mostrado excelente, pois quando comparado a outros processos, apresenta uma produção mais rápida e tem conceitos de fácil assimilação (HAN *et al.*, 2015).

A literatura sobre compósitos híbridos processados por RTM não é muito vasta e nos trabalhos encontrados, grande parte estuda compósitos híbridos em uma mistura de fibras naturais com sintéticas (ZHENG *et al.*, 2017; SONG, 2015; SCHMIDT *et al.*, 2009; KHALIL *et al.*, 2007; WAN *et al.*, 2005).

Nos trabalhos de Zheng *et al.* (2017) o efeito de hibridização nos tecidos com arranjos tridimensionais (3D) de FC e fibra de aramida processadas via RTM foi avaliado. A Figura 1.1 apresenta um exemplo de tecido híbrido 3D. Os autores estudaram também a resistência à tração e mostram como a mudança do entrelaçamento 3D e a porcentagem de fibras alteraram a resistência à tração entre 13% a 45% dos laminados.

Wan *et al.* (2005) também estudaram o efeito híbrido nos tecidos 3D de fibra de Kevlar e de carbono processados via moldagem de transferência de resina assistida a vácuo (VaRTM), no qual os autores estudaram a resistência a flexão e cisalhamento e ao impacto, neste trabalho foi possível verificar o efeito de hibridização positivo.

**Figura 1.1** – Reforço híbrido em 3 D de fibras de carbono e aramida



**Fonte:** Zheng *et al.*, 2017

Sing (2015) estudou as propriedades mecânicas de compósitos híbridos tanto de FC e FV, quanto de FC e da fibra de aramida, pelo processo moldagem por transferência de resina assistida a vácuo (VaRTM). Schmidt *et al.* (2009) e Khalil *et al.* (2007) estudaram híbridos de FV com fibras de sisal e juta, respectivamente, ambos processados via RTM.

Foi possível encontrar na literatura vários trabalhos de compósitos híbridos processados via RTM. No entanto, não foram encontrados trabalhos específicos que processam híbrido com reforços de fibras de carbono e vidro e que estudam o comportamento *long-term*. O que justifica o estudo dos comportamentos térmico e mecânico desses materiais, sendo esses destinados às aplicações aeronáuticas.

O objetivo deste trabalho é, então, compreender o efeito dos diferentes tipos de reforços nos fenômenos viscoelásticos dos compósitos e da sua matriz, para isso foi utilizada a técnica de análise dinâmico-mecânica dos compósitos híbridos reforçados com FC/FV em matriz epóxi, ambos processados por RTM e comparados a dois outros, um produzido com a FC e um com a FV.

As análises de termogravimetria e de calorimetria exploratória diferencial foram também realizadas para apoiar a compreensão do comportamento térmico dos materiais e a análise de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) foi realizado para avaliar o efeito híbrido dos diferentes tipos de reforços no comportamento mecânico dos laminados estudados.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

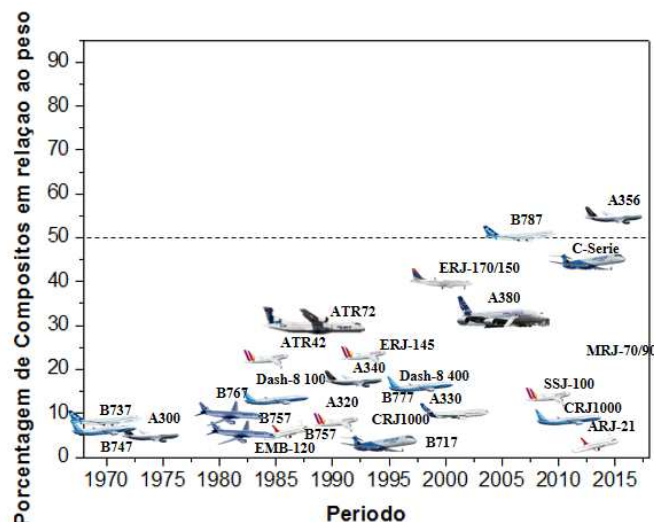
### 2.1 Compósitos Aeronáuticos

Os compósitos poliméricos são materiais que possuem excelente desempenho mecânico, apresentando uma resistência à fadiga significativa e uma boa relação de resistência mecânica em relação ao peso, além disso apresentam boa resistência à corrosão. Por causa dessas características os compósitos têm ganhado mercado na indústria aeroespacial, naval, automobilística e militar (KORICHO *et al.*, 2015; GUERMAZI *et al.*, 2014).

Especialmente na indústria aeronáutica, a utilização de compósitos iniciou-se na década de 60, quando foi observado a sua maior resistência mecânica em relação aos materiais convencionais, tais como, o aço e o alumínio (KATNAM; DA SILVA; YOUNG, 2013; SOUTIS, 2005a). Em 1964, descoberto a FC foi obtida em escala industrial e utilizada na aeronave *Royal Aircraft Establishment* em Farnborough, no Reino Unido (SOUTIS, 2005a).

A FC, no começo de sua utilização tinha baixa adesão com a matriz polimérica, o que proporcionava um compósito com baixa resistência mecânica. Assim, foram feitas várias pesquisas envolvendo tratamentos superficiais, que contribuíram para o aumento da resistência mecânica dos compósitos processados com este reforço. Como resultado dessas pesquisas os compósitos tornaram-se materiais mais atraentes na fabricação de aeronaves, como pode ser observado na Figura 2.1, a qual mostra o aumento cronológico dos compósitos em aeronaves (SOUTIS, 2005b).

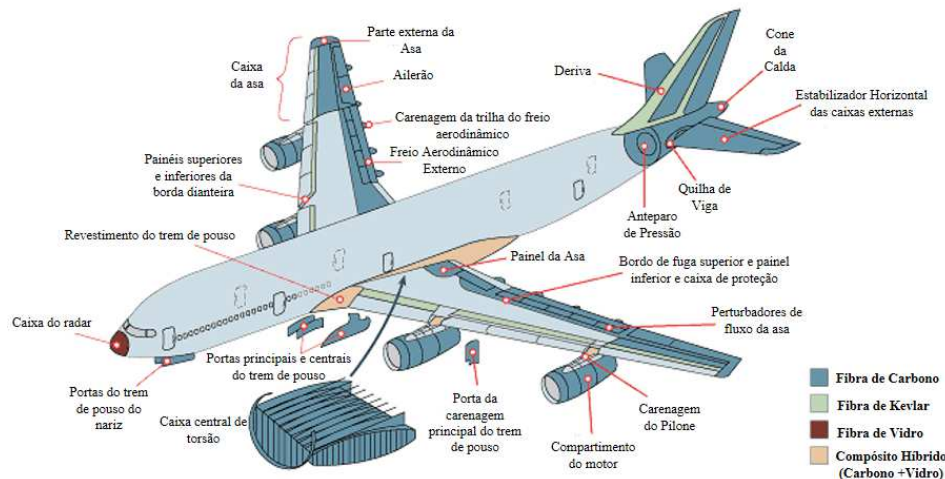
**Figura 2.1** – Evolução da porcentagem de uso de compósitos em relação ao peso de aeronaves



**Fonte:** <<http://content.icicidirect.com/mailimages/composites.htm>> (adaptado)

A Figura 2.2 apresenta a aeronave Airbus A380 que possui algumas peças de compósitos híbridos de fibra de carbono e vidro (Soutis, 2005a; Soutis, 2005b).

**Figura 2.2 – Aeronave Airbus A380**

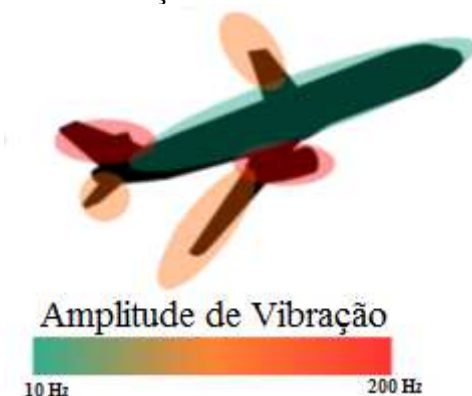


**Fonte:** <[http://media.economist.com/sites/default/files/cf\\_images/20020921/CTQ982.gif](http://media.economist.com/sites/default/files/cf_images/20020921/CTQ982.gif)> (adaptado)

Os compósitos são aplicados em diferentes elementos que compõem uma aeronave como; por exemplo, na fuselagem, nas asas ou até em reparos de componentes estruturais aeronáuticos (GUERMAZI *et al.*, 2014; MOUTON *et al.*, 2010).

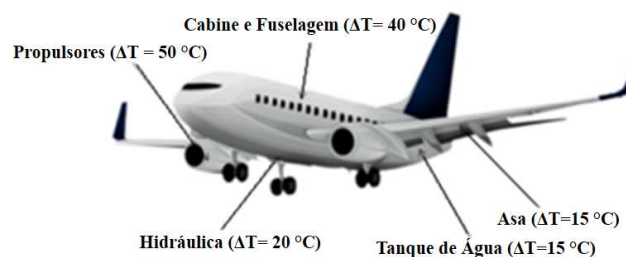
Em uma aeronave, os materiais estão submetidos a variações de temperaturas e vibração durante o serviço (LE *et al.*, 2015), como pode ser observado nas Figuras 2.3 e 2.4. A Figura 2.3 apresenta um esquema da faixa de vibração e a Figura 2.4 a faixa de temperaturas de serviço.

**Figura 2.3 – Esquema da faixa de vibração em um avião**



**Fonte:** Le *et al.*, 2015 (adaptado)

**Figura 2.4 – Faixa de temperaturas de serviço de um avião**



**Fonte:** Le *et al.*, 2015 (adaptado)

Uma aeronave durante seu funcionamento sofre constantemente a influência da resistência do ar, de animais que colidem em sua estrutura, entre outros fatores responsáveis

pela sua variação de vibrações. Como pode ser visto na Fig. 2.3, a faixa de variação ocorre entre 10 Hz e 200 Hz, conforme a escala de frequências. Os componentes que sofrem vibrações próximas a 200 Hz são: os propulsores, o leme e as asas (LE *et al.*, 2015).

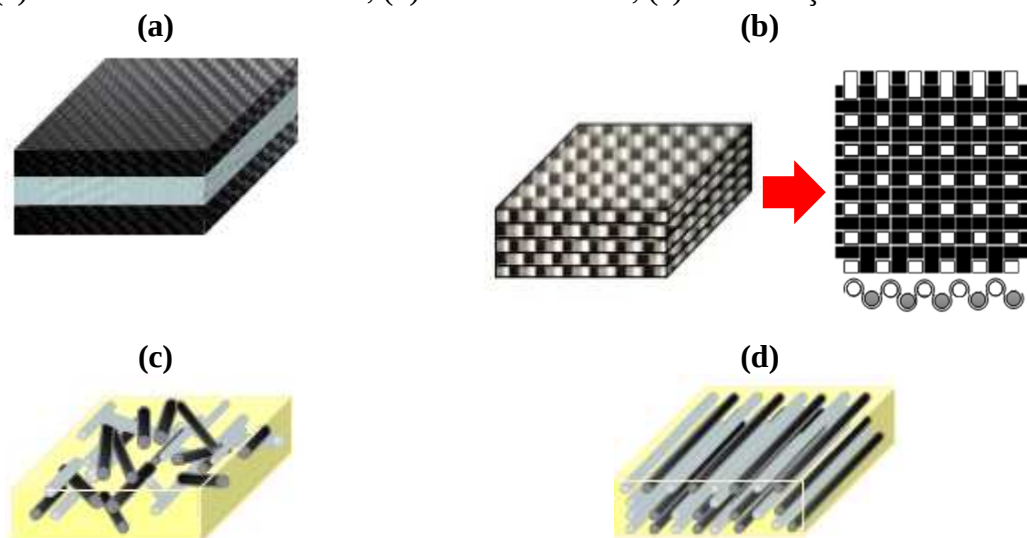
Os propulsores estão sob elevadas vibrações, pois neles estão localizados os motores. As asas e o leme de um avião têm a função de estabilizá-lo, isto faz com que estejam sob diferentes pressões e, como, consequência sofram altas vibrações (LE *et al.*, 2015).

Compreender as temperaturas e vibrações que o material está sendo submetido é fundamental, pois quando se trata de compósitos poliméricos existe um limite para a temperatura de serviço, que no caso de compósitos termorrígidos, é a temperatura de transição vítrea, na qual o material deixa seu limite elástico e começa a ter comportamento viscoso, ou seja, ocorre a variação das propriedades mecânicas.

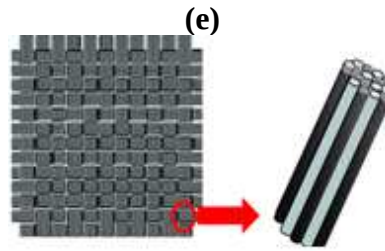
### 2.1.1 Compósitos Híbridos

Os híbridos são uma classe especial de compósitos, pois possuem dois ou mais tipos de reforços em uma matriz (YU *et al.*, 2015; GUERMAZI *et al.*, 2014; DONG; DAVIES, 2014; DONG; DAVIES, 2015). Assim como nos compósitos de reforço único, nos híbridos os tipos de reforços podem ser de fibras curtas, fibras contínuas e hibridização nos tecidos. A hibridização no tecido pode ocorrer de duas maneiras: fio a fio ou entre trama e urdume, como indicado na Figura 2.5.

**Figura 2.5** – Configurações de compósitos híbridos: (a) entre camadas, (b) hibridização no tecido, (c) fibras curtas descontinuas, (d) fibras contínuas, (e) hibridização no monofilamento







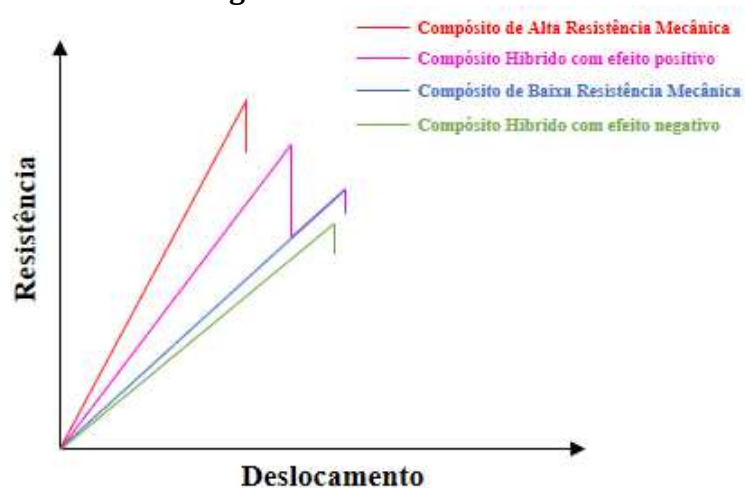
**Fonte:** Yu *et al.*, 2015; Swolfs; Gorbatiqn; Verpoest, 2014(adaptado)

Nos laminados híbridos interlaminar (Figura 2.5-a), a hibridização ocorre quando são empilhados diferentes tipos de tecidos para a fabricação do compósito, sendo esses os mais utilizados. A hibridização no tecido (Figura 2.5-b,e) pode ocorrer de duas maneiras: trama e urdume e no monofilamento. Os compósitos de fibras curtas descontínuas (Figura 2.5-c) e fibras contínuas (Figura 2.5-d) também podem ser hibridizados (YU *et al.*, 2015; GUERMAZI *et al.*, 2014).

Os híbridos possuem vários objetivos, tais como, diminuir custo sem diminuir a resistência mecânica ou suas propriedades físico-químicas, além de diminuir as desvantagens das fibras e, como consequência, promover o aumento de suas vantagens (DONG; DAVIES, 2014; DONG; DAVIES, 2015; YU *et al.*, 2015; GUERMAZI *et al.*, 2014).

Nos laminados híbridos ocorre um fenômeno conhecido como efeito híbrido ou hibridização ou resistência sinérgica, que é a interação das propriedades químicas, físicas e mecânicas das fibras. Assim, as propriedades finais do híbrido devem estar entre aquelas das duas fibras isoladas, o que ocorre quando há sinergia de forma equilibrada (YU *et al.*, 2015; GUERMAZI *et al.*, 2014; DONG; DAVIES, 2014; DONG; DAVIES, 2015). A Figura 2.6 apresenta uma ilustração do efeito híbrido nos compósitos.

**Figura 2.6 – Efeito híbrido**



**Fonte:** Swolfs; Gorbatiqn; Verpoest, 2014(adaptado)

A hibridização é mais conhecida nas propriedades mecânicas, como na tração, na qual tem-se uma fibra de alta resistência mecânica e baixo alongamento e outra de baixa resistência mecânica e alto alongamento, as quais reforçam uma matriz. Assim, combinando as duas fibras, surge um compósito que apresenta valores intermediários, tanto na resistência mecânica, quanto no módulo de alongamento, como pode ser visto na Figura 2.6.

O efeito híbrido é positivo se suas propriedades estiverem entre as dos compósitos de cada fibra em separado, do contrário, tem-se um efeito negativo, provavelmente associado à uma interface inadequada (YU *et al.*, 2015; GUERMAZI *et al.*, 2014; SWOLFS; GORBATIKN; VERPOEST, 2014).

Em 1972, o pesquisador Hayashi obteve um compósito híbrido de FC e FV, o qual apresentava uma resistência mecânica superior à de compósito apenas com FC, o que gerou uma atenção maior ao efeito híbrido e um interesse em entender seu comportamento (WISNOM; *et al.*, 2016). Alguns pesquisadores consideram que no ensaio de resistência à tração, a tensão de ruptura dos híbridos está bem estabelecida e ocorre entre 10-50% em relação à resistência à tração de compósitos de apenas um reforço (WISNOM *et al.*, 2016; SWOLFS *et al.*, 2015; SWOLFS; GORBATIKN; VERPOEST, 2014).

Os mecanismos básicos responsáveis pelo efeito híbrido foram revisados por vários autores (YU *et al.*, 2015; GUERMAZI *et al.*, 2014; WISNOM *et al.*, 2016; SWOLFS; GORBATIKN; VERPOEST, 2014), os quais chegaram à conclusão que um dos fatores mais importantes refere-se as tensões residuais térmicas. Essas têm influência na falha que é transformada pelo efeito estatístico, pois são gerados pontos de ruptura de fibras que causam concentrações de tensões. Um outro fator a ser considerado é a adesão fibras/matriz, pois são fibras de natureza diferentes (WISNOM *et al.*, 2016).

## 2.2 Processamento RTM

O processo de moldagem por transferência de resina (RTM), dentre os métodos de fabricação de compósitos, tem sido amplamente utilizado, devido ao baixo custo e à facilidade de fabricação, quando comparados com outros processos (HAN *et al.*, 2015; SIMAR *et al.*, 2014; BROCKS; CIOFFI; VOORWALD, 2013; REZAEI; YUNUS; IBRAHIM, 2009). A Tabela 2.1 apresenta uma comparação dos processos de laminação manual (*hand lay-up*), autoclave e RTM, com base em algumas características importantes.

**Tabela 2.1** – Comparação dos processos mais utilizados na fabricação dos compósitos

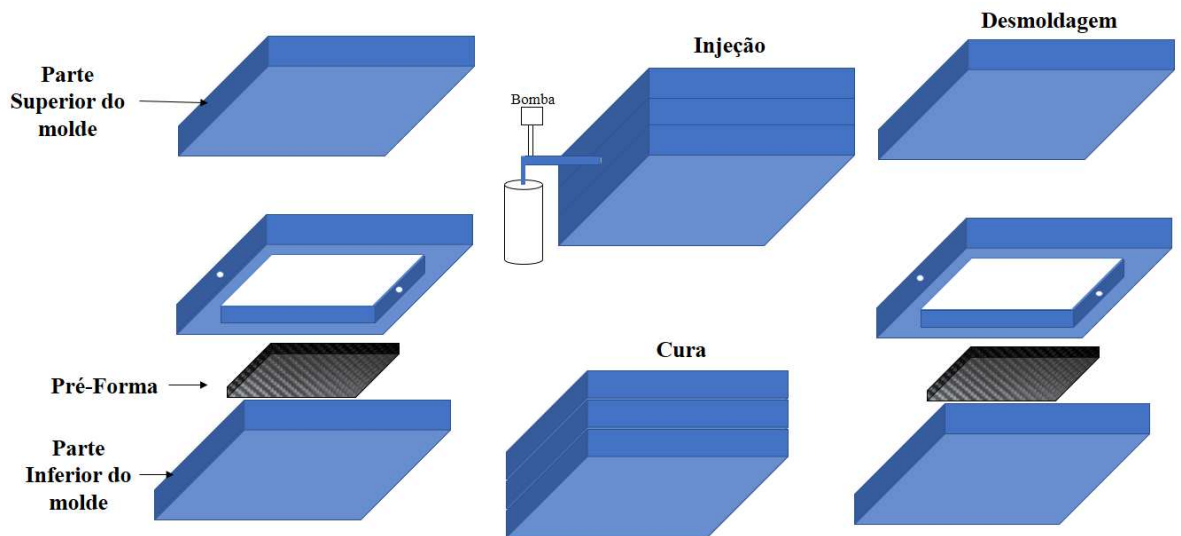
|                       | Processos                                              |                       |                                                   |
|-----------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|
|                       | <i>hand lay-up</i>                                     | Autoclave             | RTM/VARTM                                         |
| Habilidade necessária | Baixo                                                  | Alto                  | Médio                                             |
| Produtividade         | Baixo                                                  | Médio                 | Alto                                              |
| Volume final          | Médio                                                  | Alto                  | Médio para Alto                                   |
| Custo                 | Baixo                                                  | Médio para Alto       | Baixo                                             |
| Resistência           | Médio para alto                                        | Alto                  | Médio para Alto                                   |
| Arranjo do Reforço    | 2D                                                     | 2D                    | 2D, 3D                                            |
| Formato               | Simples para complexo                                  | Simples para complexo | Simples para complexo                             |
| Materiais Comuns      | Pré – impregnados e tecido com poliéster e vinil éster | Pré – impregnados     | Pré-molde e tecido com resinas vinilester e epóxi |

**Fonte:** Naik; Sirisha; Inani, 2014 (adaptado).

Podem ser observados na Tabela 2.1 parâmetros que indicam que o RTM é um processo de baixo custo e que possibilita a fabricação de peças de geometrias simples e complexas, o que o torna atraente na produção de compósitos utilizados como componentes estruturais aeronáuticos (BODAGHI *et al.*, 2016; Han *et al.*, 2015; Laurenzi *et al.*, 2014; SHOJAEI; GHAFFARIAN; KARIMIAN, 2003).

Para a fabricação de compósitos poliméricos fibrosos aplicados como componentes estruturais, exige-se um alto volume de fibra (superior a 50%), requisito ao qual o RTM atende (BODAGHI *et al.*, 2016; SHIINO; CIOFFI; VOORWALD, 2011).

O processo RTM requer como reforço os tecidos “secos” (GRANDE; *et al.*, 2011) e possui três principais etapas (NAIK; SIRISHA; INANI, 2014). A Figura 2.7 apresenta essas etapas.

**Figura 2.7 – Etapas do processo RTM**

**Fonte:** Autoria própria

No primeiro estágio, os tecidos são cortados e colocados no molde (BODAGHI *et al.*, 2016; HAN *et al.*, 2015; NAIK; SIRISHA; INANI, 2014; GRANDE *et al.*, 2011).

No segundo estágio acontece a transferência de resina, com o molde fechado e a temperatura elevada. Durante o processo de injeção, a resina flui para o molde “molhando” as fibras. O preenchimento do molde é uma etapa importante, pois é responsável pela impregnação das fibras, que se ocorrer de forma heterogênea, há a formação de microvazios, o que reduz as propriedades mecânicas dos compósitos. Na terceira etapa, a resina é curada, o molde é resfriado e a peça de compósito é extraída (Bodaghi *et al.*, 2016; NAIK; SIRISHA; INANI, 2014; GRANDE *et al.*, 2011).

Um outro problema a ser considerado nessa técnica de processamento são os vazios que podem surgir durante a manufatura do componente. Esses defeitos são concentradores de tensão e afetam a resistência mecânica dos compósitos estruturais de forma negativa (BODAGHI *et al.*, 2016). Muitos trabalhos mostram como a resistência mecânica de compósitos diminui com o aumento do volume de vazios, sendo o permitido pela indústria aeronáutica o máximo 2% (YANG *et al.*, 2015).

### 2.2.1 Estudo de permeabilidade

O estudo da permeabilidade do tecido permite compreender o comportamento do fluido durante o processamento e evitar eventuais macro ou microvazios nos compósitos (SHOJAEI; GHAFARIAN; KARIMIAN, 2003).

No estudo de permeabilidade, primeiramente considera-se alguns parâmetros como: a arquitetura do reforço, a porosidade, as propriedades da resina (viscosidade, tensão superficial e ângulo de contato), as condições do processamento (pressão e temperatura) e a geometria da peça (NAIK; SIRISHA; INANI, 2014).

A permeabilidade pode ser promovida em um sistema de fluido insaturado ou saturado (estado estacionário). Quando o fluido é insaturado, o comportamento do fluxo tem correlação com o tempo e a distância percorrida, já o saturado é quando o comportamento do fluxo depende também da diferença de pressão (NAIK; SIRISHA; INANI, 2014).

Foi observado na literatura que muitos pesquisadores fazem o estudo de permeabilidade através de simuladores, outros com a filmagem durante o processo ou, ainda, utilizando outro líquido que tenha a mesma viscosidade que sua resina, caso seja perigoso utilizá-la (SHOJAEI; GHAFFARIAN; KARIMIAN, 2003).

A partir de dados experimentais, a permeabilidade pode ser calculada pela Lei de Darcy descrita na Equação (2.1) (HAN; *et al.*, 2015):

$$\bar{u} = -\frac{\bar{K}}{\mu} \nabla p \quad (2.1)$$

Na qual: K é o tensor de permeabilidade, P a pressão de resina,  $\mu$  a viscosidade do fluido, assumida constante para uma resina em um sistema newtoniano, u a velocidade do fluido no meio poroso (NAIK; SIRISHA; INANI, 2014).

Para o estudo de permeabilidade, desconsidera-se o eixo z, pois a espessura possui tamanho muito menor em relação às outras dimensões da peça. Por tanto, assume-se que  $K_{xy}=0$ , como mostra na Equação (2.2).

$$\begin{bmatrix} dx/dt \\ dy/dt \end{bmatrix} = \frac{1}{\phi\mu} \begin{bmatrix} K_{xx} & 0 \\ 0 & K_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dP/dx \\ dP/dy \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

Para calcular a permeabilidade considera-se a distância da trajetória do fluido no molde durante a impregnação do tecido, como é apresentado na Equação (2.3) (HAN; *et al.*, 2015).

$$L^2 = \frac{2KPt}{\phi\mu} \quad (2.3)$$

No qual, L é a distância que o fluido percorreu, t é o tempo,  $\phi$  é a porosidade (1-volume de fibra).

### 2.3 Inspeção Acústica por Ultrassom

Na caracterização dos compósitos laminados, um dos ensaios mais utilizados é o de ultrassom, pois além de permitir analisar materiais com formatos diferentes e até complexos, essa técnica fornece informações sobre a impregnação da fibra pela matriz, sendo possível conhecer alguns defeitos de processamento (PAZOS-OSPINA; EALO; CAMACHO, 2015; DONG *et al.*, 2015; KAYNAK; AKGUL; ALI ISITMAN, 2008)

A inspeção por ultrassom C-scan funciona através da atenuação de ondas ultrassônicas que passam pelo material analisado. Durante a análise, um transdutor piezoelétrico é usado para a emissão das ondas e para a medição da atenuação (PAZOS-OSPINA; EALO; CAMACHO, 2015; DONG *et al.*, 2015; KAYNAK; AKGUL; ALI ISITMAN, 2008).

O material é imerso em um banho de água ou um gel, como meio de impedância, e as ondas ultrassônicas passam pela espessura do material, sendo os sinais recebidos eletronicamente pelo *software* de aquisição de dados. A imagem é formada em escala de cinza e por meio de outro *software* transformada em cores, o que é feito com base em um padrão de cores relativo aos níveis de atenuação (PAZOS-OSPINA; EALO; CAMACHO, 2015; DONG *et al.*, 2015; KAYNAK; AKGUL; ALI ISITMAN, 2008).

Quando a onda interage com o material e este apresenta um defeito, ocorre variação no seu valor, o que é definido como atenuação. Assim, através da atenuação pode-se identificar defeitos na estrutura, tais como, regiões ricas em resina, o deslocamento da fibra, a falta de impregnação pela resina e bolhas de ar ou voláteis aprisionadas (PAZOS-OSPINA; EALO; CAMACHO, 2015; DONG *et al.*, 2015; KAYNAK; AKGUL; ALI ISITMAN, 2008).

### 2.4 Análises Dinâmico-Mecânica

A análise dinâmico-mecânica é uma ferramenta muito poderosa (FARIA; DUNCAN; BRERETON, 2007; SANCHIS, 2004; XIE *et al.*, 2009), pois permite estudar desde transições do material até adesões interfaciais de compósitos poliméricos fibrosos (BROCKS; CIOFFI; VOORWALD, 2013; KEUSCH; HAESSLER, 1999).

O diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) dos polímeros (STARK, 2016), as relaxações (FARIA; DUNCAN; BRERETON, 2007; MERNARD, 2008; GRACIA-FERNADEZ *et al.*, 2010) e a cinética de cura (XIE *et al.*, 2009; STARK; JAUNICH; MCHUGH, 2015) são fenômenos que podem ser estudados por meio da técnica de DMA, a qual permite ainda o cálculo da curva mestra (MERNARD, 2008; CHEN *et al.*, 2014) e as

propriedades viscoelásticas que são características básicas dos polímeros e dos compósitos poliméricos (BROCKS; CIOFFI; VOORWALD, 2013; STARK, 2013; CHEN *et al.*, 2014; DENG; HOU; YE, 2007).

Os polímeros e compósitos poliméricos têm comportamento viscoelástico e, em sua resposta elástica, dois parâmetros normalmente são usados: o instantâneo e o permanente, sendo que se obtêm a resposta elástica instantânea de um fluido viscoelástico no parâmetro instantâneo e a resposta elástica de um sólido no permanente (CHEN *et al.*, 2014).

No trabalho de Chen *et al.* (2014), os autores mostraram a relação entre as equações teóricas com o experimento real e observaram que, pela variação da frequência o módulo de armazenamento aumenta então, podendo-se concluir que isto acontece devido à influência da frequência no tempo de relaxação.

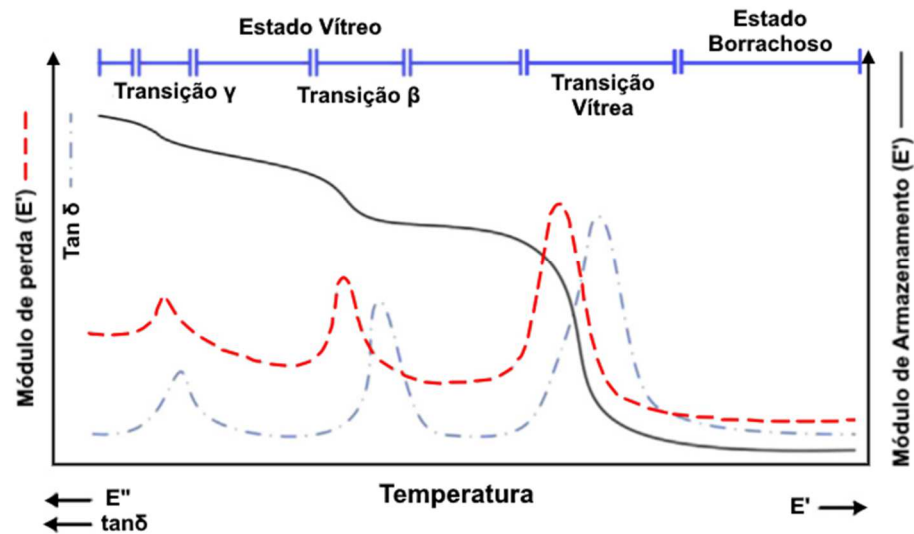
Nos estudos das relaxações, a relaxação  $\alpha$  é também conhecida como Tg (temperatura de transição vítrea) e acontece quando o material passa da condição vítrea para um aspecto borrachoso (CASSU; FELISBERTI, 2005; FENG; GUO, 2016; DENG; HOU; YE, 2007), como pode ser observado na Figura 2.8. Esta transição acontece quando o material recebe energia suficiente para que a região amorfa do material ganhe mobilidade (MERNARD, 2008).

As relaxações  $\beta$  e  $\gamma$  podem acontecer em temperaturas abaixo da Tg e, normalmente, são conhecidas como transições sub zero, por ocorrerem em temperaturas abaixo de 0 °C (KEUSCH; HAESSLER, 1999). A relaxação  $\beta$  está associada com a propriedade de tenacidade dos polímeros, assim, pode-se associar os resultados obtidos da análise de DMA com as propriedades mecânicas do material (MERNARD, 2008).

No trabalho de Keusch; Haessler (1999), um compósito de fibra de vidro e matriz epóxi foi produzido, sendo as fibras tratadas para melhorar a adesão com a matriz. Neste caso, a transição  $\beta$  do compósito ocorreu entre -38,9 °C e -49,1 °C e no polímero sem reforço entre -26,4 °C e -32,5 °C, ou seja, este fenômeno ocorre porque o reforço interfere na mobilidade da cadeia polimérica.

No trabalho de Pogany (1970) foram usados diferentes agentes de cura e estudada a sua influência na transição  $\gamma$  para a resina epóxi e para a fenólica. Para a resina epóxi a variação dessa transição ocorreu entre -80 °C e -40 °C, tendo sido observado como o grau de cura da resina influenciou no tamanho do pico e no valor da temperatura da relaxação  $\gamma$ , a qual estava relacionada com o segmento -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O- ou com anéis de benzeno.

**Figura 2.8** – Representação das transições em função da temperatura



Fonte: Feng; Guo, 2016 (Adaptado)

A técnica de DMA vem sendo utilizada para estudar a adesão fibra/matriz polimérica, sendo a medida de adesão é obtida a partir do valor da largura e a altura do meio pico da  $\tan \delta$  (BROCKS; CIOFFI; VOORWALD, 2013; POTHAN; OOMMEN; THOMAS, 2003; ORNAGHI *et al.*, 2011). Esta é uma informação essencial quando se trata de compósitos, pois garante um material íntegro, sem risco de delaminação e com resistência mecânica adequada.

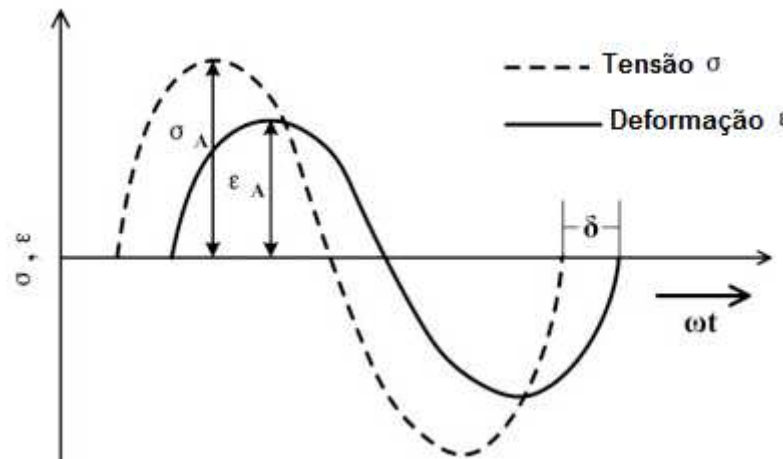
O estudo pela análise dinâmico-mecânica é vasto e entender o princípio de funcionamento do equipamento é importante para entender o comportamento viscoelástico do material.

#### 2.4.1 Princípio do Comportamento Dinâmico Mecânico

Durante a análise de DMA o material é submetido a deformações sob uma tensão periódica (FENG; GOU, 2016; MENARD, 2008). No DMA é feita a medida do módulo complexo ( $E^*$ ), o qual é constituído pelo módulo de perda ( $E''$ ) mais o módulo de armazenamento ( $E'$ ) através de uma onda senoidal, apresentada na Figura 2.9 (FENG; GOU, 2016; MENARD, 2008).



**Figura 2.9** – Resposta de um material viscoelástico a uma deformação



**Fonte:** Feng; Guo, 2016(adaptado)

O módulo  $E^*$  é a relação da amplitude de tensão e de deformação do material (FENG; GUO, 2016), descrita pela Equação (2.4). O módulo de armazenamento é determinado pela Eq. (2.5) e o módulo de perda pela Equação (2.6) (FENG; GOU, 2016; MENARD, 2008).

$$E^* = \frac{\sigma}{\epsilon} = E' + E''i \quad (2.4)$$

$$E' = |E^*| \times \cos \delta \quad (2.5)$$

$$E'' = |E^*| \times \sin \delta \quad (2.6)$$

O ângulo entre a tensão e deformação na curva, quando um material é submetido a uma tensão oscilante, é chamado de  $\tan \delta$  ou fator de perda, que é a razão entre os módulos de perda e de armazenamento, como indicado na Equação (2.7) (FENG; GOU, 2016; MENARD, 2008).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.7)$$

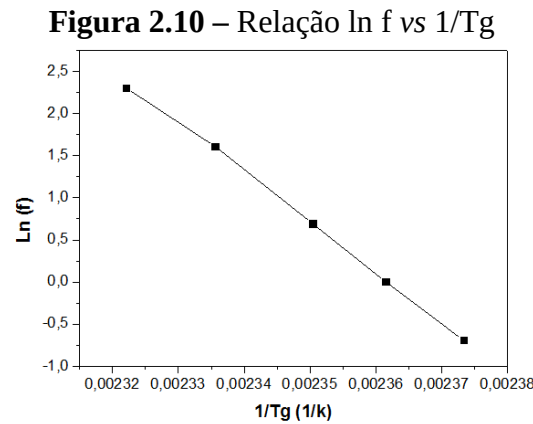
O módulo de armazenamento ( $E'$ ) está relacionado com o módulo de Young que determina a rigidez do material e o módulo de perda ( $E''$ ) define uma resposta viscosa dos materiais. O amortecimento ou  $\tan \delta$  é a relação entre o módulo  $E''$  e  $E'$  (FENG; GUO, 2016; SABA *et al.*, 2016).

Durante a análise de DMA pode-se aplicar várias frequências diferentes para plotar as curvas, o que pode ser usado tanto para verificar uma transição quanto para observar a relação da temperatura da transição vítrea com a Equação de Arrhenius (2.8) (FENG; GUO, 2016).

$$f = A \times \exp \frac{\Delta E}{R \times T_g} \text{ ou } \log f = \ln A - \left( \frac{\Delta E}{R} \times \frac{1}{T_g} \right) \quad (2.8)$$

Na qual:  $\Delta E$  é a energia de ativação,  $R$  a constante dos gases (8,31 J/mol.K),  $A$  uma constante. Assim, para calcular a energia de ativação basta plotar um gráfico, no qual o eixo y é o logaritmo Neperiano da frequência ( $\ln f$ ) e no eixo x é o valor 1 dividido pelo valor da

temperatura de transição vítrea em kelvin. Assim, a inclinação da relação linear entre  $\ln f$  e  $1/T_g$  fornece o valor de  $(-\Delta E/R)$ , e para calcular  $\Delta E$  deve-se multiplicar pelo valor do  $R$  (Feng; Guo, 2016). A Figura 2.10 apresenta um exemplo da curva gerada pelo  $\ln f$  vs  $1/T_g$ .



**Fonte:** Próprio Autor

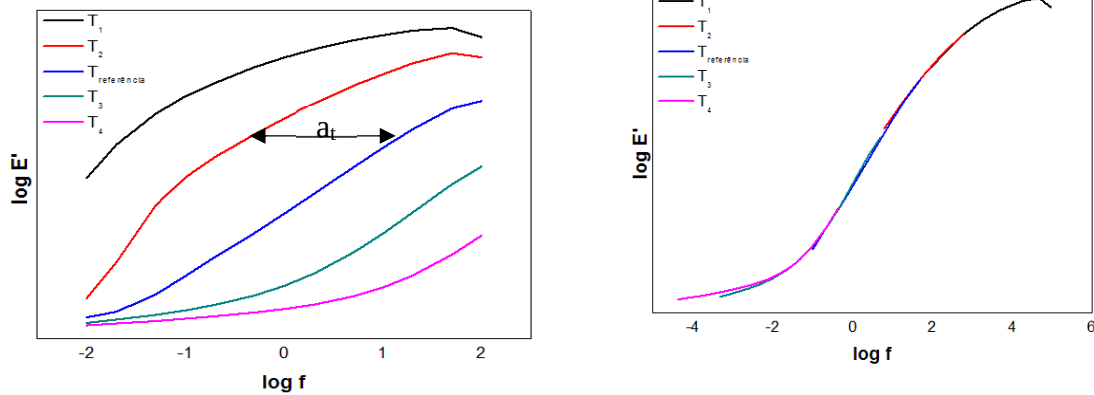
Dentro das plotagens que pode - se gerar na análise de DMA existe a relação *Cole-Cole*, que o gráfico é  $\log$  de  $E''$  versus  $\log E'$ , através desta relação define-se a heterogeneidade do sistema por meio da adição de fibras e a adesão dos compósitos (SABA *et al.*, 2016; MUNRUGANI, 2008).

#### 2.4.2 Superposição de Tempo-Temperatura (tTS)

O fenômeno *long term* dos polímeros e compósitos poliméricos vem sendo muito estudado por diversos pesquisadores, o que se justifica pelo fato deste permitir conhecer o comportamento desses materiais quando submetidos a longos períodos de tempos a uma determinada temperatura e sob frequências diferentes. A superposição de tempo-temperatura (tTS) permite gerar curvas mestras na temperatura de referência, quer em função do tempo quer da frequência (NAYA *et al.*, 2013; LI, 2000).

Para a obtenção da tTS, o material é submetido a uma temperatura fixa e a uma faixa de frequências, assim, obtém-se os dados para a curva, conforme a Figura 2.11.

**Figura 2.11** – Esquema da tTS: (a) janela de ensaio, (b) deslocamento aplicado



**Fonte:** Autoria própria

Na Figura 2.11-a pode-se observar que existe um valor do módulo que coincide tanto em temperaturas quanto em frequências diferentes. Este valor pode ser usado para realizar um deslocamento, o que permite aumentar a faixa de frequências na qual a transição vítrea ocorre em uma temperatura de referência, o que pode ser chamado de superposição tempo-temperatura e indicado na Figura 2.11 -b.

Para realizar este deslocamento, utiliza-se a Equação de Willian-Landel-Ferry (WLF) (Equação 2.9), que se baseia na teoria do volume livre e foi proposta como uma expressão empírica para o fator de mudança. Essa equação tem sido frequentemente utilizada para modelar a dependência da temperatura de muitos materiais poliméricos diferentes (NAYA *et al.*, 2013; LI, 2000; VAN GURP; PALMEN, 1998).

$$\log a_t = \frac{-C_1 \times (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (2.9)$$

Em que,  $a_t$  é o fator de deslocamento horizontal e  $T_0$  é uma temperatura de referência para a qual as curvas mestras são geradas, isto é, feito deslocando os dados de ensaio dinâmico-mecânico a outras temperaturas.  $C_1$  e  $C_2$  são coeficientes do material que determinar por montagem do ensaio, ou seja, são dados do fator de deslocamento como função da WLF (normalmente  $C_1 = 17,4$  e  $C_2 = 51,6$ , mas depende do tipo de material).

O  $\log a_t$  tem o mesmo valor para todas as funções viscoelásticas e a dependência da temperatura de  $a_t$  tem uma forma razoável, tal como, a equação de Arrhenius e o Modelo WLF (NAYA *et al.*, 2013; LI, 2000; VAN GURP; PALMEN, 1998).

Na literatura (NAYA *et al.*, 2013; LI, 2000; VAN GURP; PALMEN, 1998; OSELI *et al.*, 2016; MIYANO; NAKADA; CAI, 2008) foram encontrados estudos de tTS em polímeros, em compósitos poliméricos (NAYA *et al.*, 2013; LI, 2000) e em um compósito híbrido de fibras naturais (IDICULA *et al.*, 2005).

No trabalho de Oseli *et al.* (2016) foi feita uma revisão da diferença da aplicação da tTS com a aplicação da formula de WLF e o deslocamento manual para materiais viscoelásticos lineares e não lineares.

No artigo de Miyano; Nakada; Cai (2008) foi estudada a correlação da tTS com a vida em fadiga em um compósito unidirecional de fibra de carbono.

Na pesquisa de Idicula *et al.* (2005) utilizou-se a tTS em um compósito híbrido de fibra de banana/sisal e no trabalho de Vaidyanathan; Vaidyanathan; Cherian (2003) estudaram o tTS em uma resina dentária.

Este trabalho tem como proposta o estudo do comportamento *long term* de compósitos híbridos de FC e FV com a resina epóxi Cycom EP 2400, processados por RTM. Trata-se, portanto, de um trabalho novo à medida que considera compósitos híbridos produzidos com tecidos de FC e de FV, de um processo que vem ganhando cada vez mais espaço para a manufatura de compósitos avançados, e de uma resina recentemente desenvolvida para processo RTM e de aplicação aeronáutica. Além disso, este estudo trará uma grande contribuição científica e mostrará as possibilidades de aplicação do material em diferentes frequências e temperaturas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Sistema Epóxi Monocomponente

Para a confecção dos compósitos foi utilizada a resina epóxi PRISM™ EP2400 fabricada pela *Cytec Engineered Materials*, na temperatura de injeção de 120°C, com viscosidade de 87 mPa.s. A temperatura de cura recomendada é de 180 °C durante 2 h.

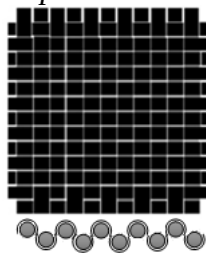
##### 3.1.2 Reforços

Dentre os reforços para laminados estruturais, as FC e de FV têm sido muito utilizadas. Assim, foram escolhidos estes dois tipos de reforços para a fabricação dos compósitos.

###### 3.1.2.1 Fibra de carbono

Neste trabalho foi utilizado um tecido *plain weave* (pw) *HexForce™* AGP198-P, da marca *Hexcel*, com gramatura de 193 g/m<sup>2</sup> e massa específica de 1,79 g/cm<sup>3</sup>. A Figura 3.1 apresenta uma ilustração do tecido *plain weave* utilizado.

**Figura 3.1** – Tecido *plain weave* de fibra de carbono



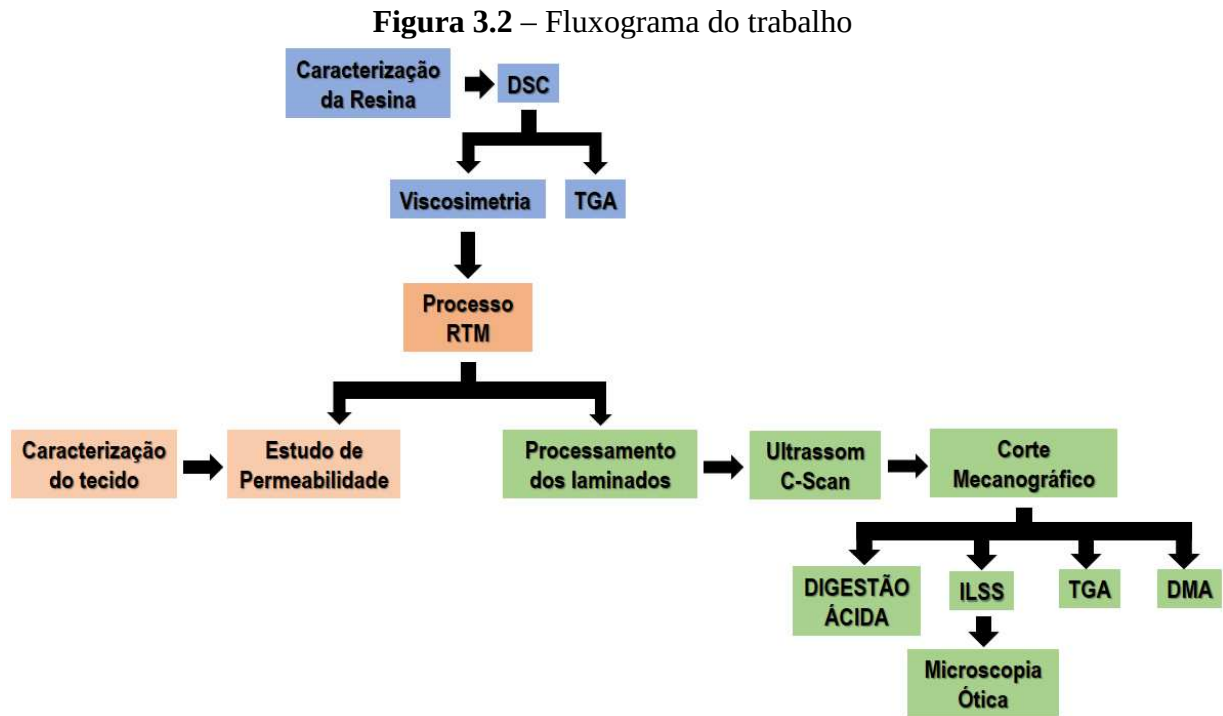
**Fonte:** Autoria Própria

###### 3.1.2.2 Fibra de vidro

Neste trabalho também foi utilizado um tecido *non crimp fabric* (NCF) biaxial de FV C-0900 da *Barracuda Advanced Composites*, com gramatura de 307 g/m<sup>2</sup> e massa específica de 2,58 g/cm<sup>3</sup>.

## 3.2 Métodos

A Figura 3.2 apresenta um fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.



**Fonte:** Autoria própria

A primeira etapa foi caracterizar a resina pela análise de DSC foi feita para verificar o ciclo de cura, pois é importante conhecer o início da temperatura de cura do material, de modo a garantir que, durante a injeção ou a análise de viscosimetria, não ocorra a cura do material.

### 3.2.1 Caracterizações da Resina

#### 3.2.1.1 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Primeiramente foi feito um DSC dinâmico (fluxo de calor x temperatura) com a taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio e temperatura de 25 °C a 300 °C. Em seguida, foram realizadas três curvas isotérmicas (fluxo de calor x tempo) nas temperaturas de 150 °C, 180 °C e 210 °C. Essas temperaturas foram escolhidas com base no DSC dinâmico.

O equipamento utilizado foi um DSC da marca *PerkinElmer*, modelo DSC 8000, localizado no DMT/FEG/UNESP e adquirido pelo Processo CNPq 486083/2012-8.

### 3.2.1.2 Viscosimetria

A análise viscosimétrica foi realizada na resina e na glicerina, para o processamento dos compósitos e para o estudo de permeabilidade, respectivamente.

Antes da análise, a resina foi aquecida a 50 °C de modo a facilitar o vazamento no cadinho de alumínio do equipamento. As temperaturas para a análise foram de 100 °C, 110 °C e 120 °C, todas as amostras possuíam um volume de 10 mL de resina.

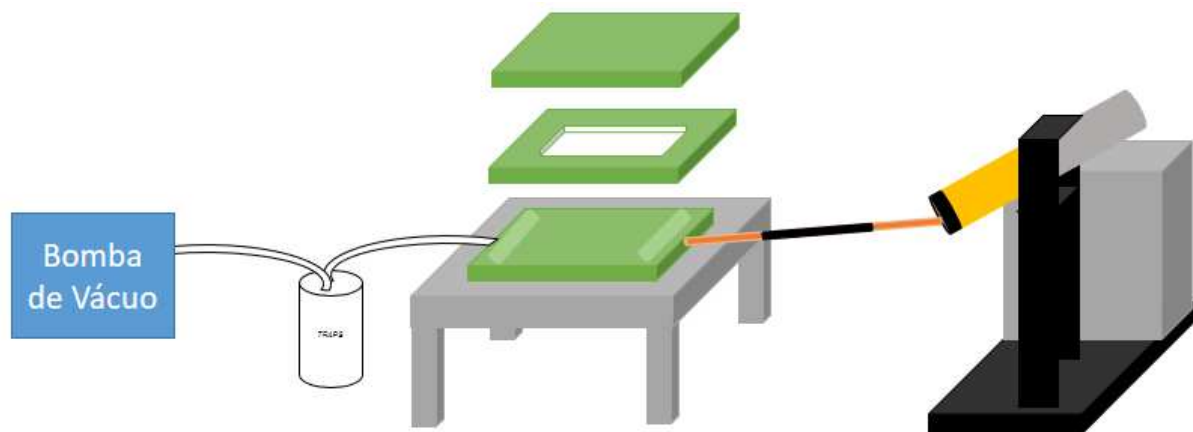
Para a medida da viscosidade da glicerina, foi adicionada água destilada, de modo a se atingir uma viscosidade semelhante à da resina. Foi também adicionado um corante, que permite uma melhor visualização do fluxo do fluido durante a filmagem no ensaio de permeabilidade e que pode mudar a viscosidade da glicerina.

Para esta análise foi utilizado um viscosímetro *Brookfield* modelo DV-II + PRO – RV, com *spindle* tipo SC4-27, no DMT-FEG-UNESP.

### 3.2.2 Processamento dos compósitos

Os compósitos foram processados via RTM e a Figura 3.3 mostra um esquema deste processo.

**Figura 3.3** – Esquema do processo RTM

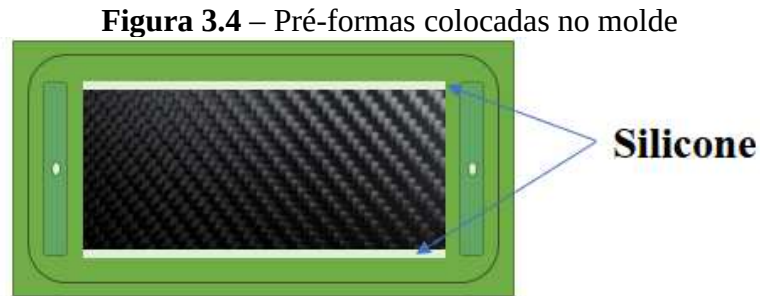


**Fonte:** Autoria própria

Foi utilizada uma injetora *Radius 2100cc RTM Injector* que tem um sistema de controle de pressão e temperatura. O molde é dividido em três partes: inferior, espaçador e superior. A Figura 3.3 mostra, ainda, um sistema de vácuo, com *Traps* acoplado, além de uma bomba que

tem como função apenas retirar os voláteis de dentro do molde antes do processo.

O molde, antes de qualquer processamento, é limpo e revestido com um desmoldante (*Fricote*). Juntamente com as pré-formas no molde, foi colocado silicone nas laterais do molde para evitar o fenômeno de *race-tracing*, como está ilustrado na Figura 3.4.

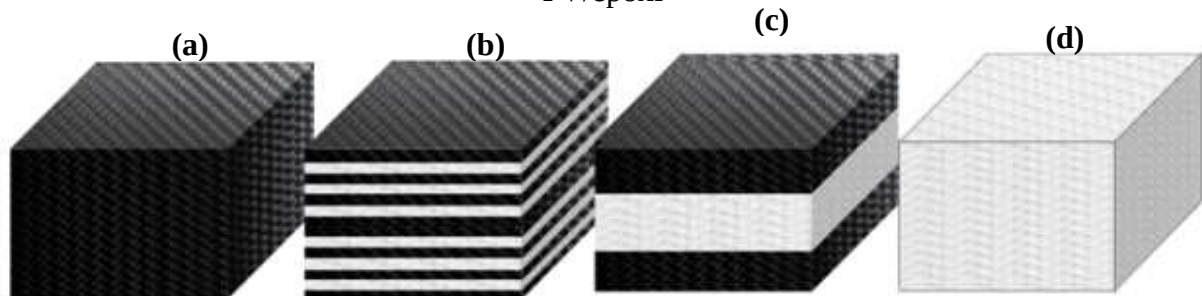


**Fonte:** Autoria própria

Assim, em todos os processamentos aplicava-se vácuo (50 kPa) no molde ao ser fechado. Antes de cada processamento, a resina passou por uma degaseificação, em uma estufa a 50 °C por 45 min, com vácuo de 0,4 kPa. Os resultados de DSC e viscosimetria permitiram estabelecer a temperatura de injeção que foi de 120 °C. A pressão de injeção foi de 0,2 kPa, sendo a cura realizada a 180 °C por 2 h.

Para os compósitos de FC/epóxi foram colocadas 15 camadas de tecidos, de forma a se obter 54% de reforço, nos laminados de FV/epóxi foram utilizados 14 camadas de tecidos para obter 55% de reforço e para os híbridos, com 53% de reforço, foram usadas 14 camadas de tecidos, sendo 8 de FC e 6 de FV, totalizando 54% de carbono e 46% de vidro. Foram produzidos dois compósitos híbridos com os mesmos tecidos e volumes de fibra mas com diferentes arquiteturas, como mostra a Figura 3.5, a qual apresenta as informações de configurações dos compósitos estudados neste trabalho.

**Figura 3.5 – Configurações dos laminados: (a) FC/epóxi, (b) híbrido 1, (c) híbrido 2 e (d) FV/epóxi**



**Fonte:** Autoria própria



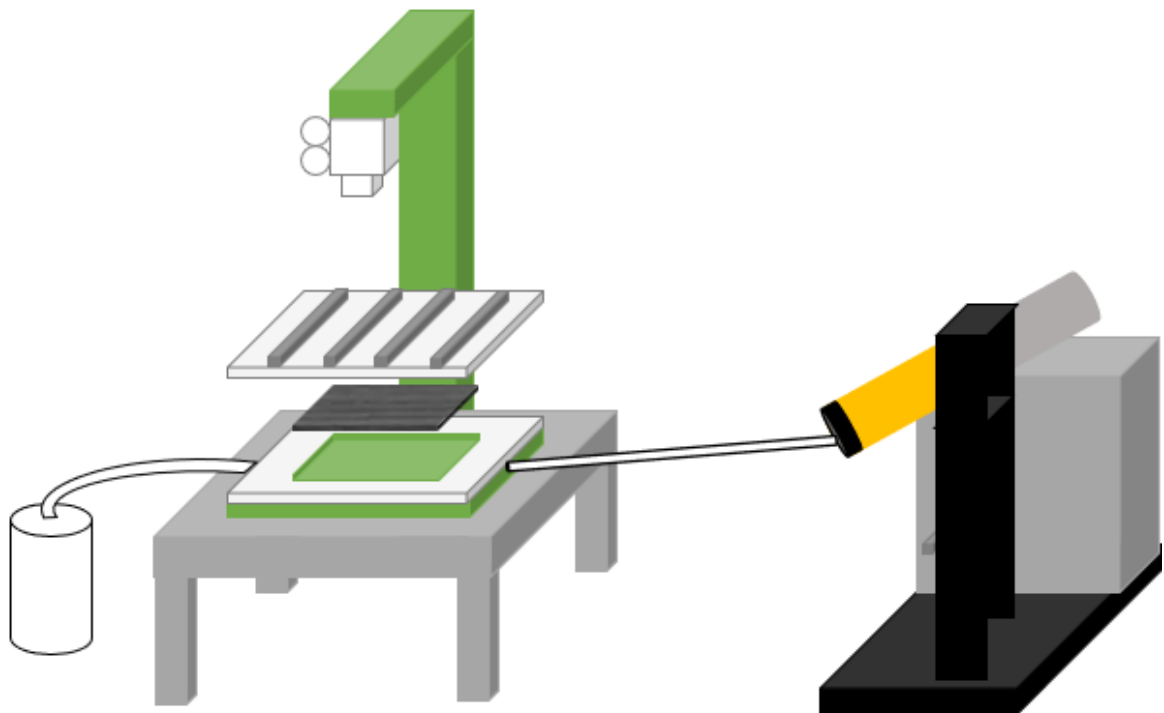
### 3.2.3 Permeabilidade dos reforços

Para o ensaio de permeabilidade foram utilizadas pré-formas dos tecidos com as mesmas configurações dos compósitos processados, isto para que os parâmetros desta análise fosse o mais similar, possível aos utilizados no processamento. Foram utilizados os mesmos ferramentais do processo RTM, porém, o espaçador e a parte superior do molde foram substituídos por ferramentais de acrílico, para que fosse possibilitada a filmagem do caminho do fluido, como pode ser observado na Figura 3.6. Para evitar o fenômeno de *race-tracking* foi aplicado nas laterais do molde silicone em pasta.

Nesta análise, considerando a temperatura e o ferramental de acrílico, a utilização de resina seria inadequado. Portanto, a resina foi devidamente substituída por uma solução de glicerina, a qual foi misturada com água destilada e corante vermelho, tendo sido a viscosidade determinada através do viscosímetro Brookfield modelo DV-II + PRO – RV, com haste (*spindle*) tipo SC4-27, obtendo-se o valor de  $87 \pm 0,5$  mPa.s.

Para aquisição da frente de fluxo foi utilizada uma filmadora e os dados foram extraídos por meio do programa *Windows Movie Maker* em um intervalo de tempo de 1 s. Assim, através do *software* Image J, foi medida a distância percorrida pelo fluído durante o ensaio.

**Figura 3.6** – Esquema do estudo de permeabilidade



**Fonte:** Autoria própria

### 3.2.4 Caracterizações dos compósitos processados

#### 3.2.4.1 Microscopia por inspeção acústica C-scan

A microscopia por inspeção acústica por ultrassom foi realizada em todos os laminados, utilizando-se o equipamento MI-SCAN, o qual possui o programa MUIS32 da MATEC para aquisição de dados.

Os dados foram coletados por meio de um transdutor côncavo de frequência de 2,25 MHz e analisados no *software* I-view, também desenvolvido pela MATEC. Este *software* permite ter uma visão mais elaborada das atenuações encontradas no equipamento MI-SCAN, as quais são associadas por cores através de escalas.

#### 3.2.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Este ensaio foi realizado para determinar a temperatura de início de degradação térmica e os estágios de degradação da resina e dos compósitos. As amostras foram analisadas no equipamento SII NanoTechnology INC, modelo TG/DTA 6200, disponível no DMT/FEG/UNESP e adquirido no processo FAPESP 08/00171-1, que opera sob fluxo de nitrogênio, em uma faixa de temperaturas de 24 °C a 900 °C, com à taxa de aquecimento de 10 °C/min, utilizando aproximadamente 10 mg de cada amostra

#### 3.2.4.3 Digestão ácida

As análises de digestão ácida dos compósitos foram realizadas de acordo com a norma ASTM D3171, seguindo o procedimento B, que é apropriado para resinas epóxis. Neste trabalho foi utilizado o digestor Marconi, que possui tubos de vidro, onde as amostras são acomodadas e, então, é adicionada a solução de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) e aquecido até a temperatura de 150 °C, por 3 h. Atingida a temperatura, adiciona-se o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) 50% (v/v), fazendo com que as fibras flutuem sobre a solução.

Assim, as fibras foram retiradas e limpas com água destilada, seguido de limpeza com acetona por três vezes. As fibras foram secas em estufa a 105 °C por 1 h e foram pesadas em balança analítica.

Para realizar o cálculo de vazios foram utilizadas as seguintes Equações (3.1 a 3.7) (LEVY; PARDINI, 2006)

$$V_t = V_f + V_m + V_v \quad (3.1)$$

$$V_f = \frac{m_f}{\rho_f} \quad (3.2)$$

$$V_m = \frac{m_m}{\rho_m} \quad (3.3)$$

$$\rho_c = \frac{m_c}{V_f + V_m + V_v} \quad (3.4)$$

$$\rho_c = \rho_f \cdot V_f + \rho_m \cdot V_m \quad (3.5)$$

$$\rho_c = \frac{m_c}{\left[ \left( \frac{m_f}{\rho_f} \right) + \left( \frac{m_m}{\rho_m} \right) + V_v \right]} \quad (3.6)$$

$$V_v = 100 - 100 \cdot \rho_c \cdot \left[ \left( \frac{m_f}{\rho_f} \right) + \left( \frac{m_m}{\rho_m} \right) \right] \quad (3.7)$$

Nessas Equações,  $V_t$ ,  $V_f$ ,  $V_m$  e  $V_v$  são: o volume total do compósito, da fibra, da matriz e do vazio, respectivamente,  $m_c$ ,  $m_f$ ,  $m_m$  são: a massa total do compósito, da fibra e da matriz, respectivamente e  $\rho_c$ ,  $\rho_f$  e  $\rho_m$  são: densidade do compósito, da fibra e da matriz, respectivamente.

#### 3.2.4.4 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

Foram analisados 6 corpos de prova com as dimensões 18 mm x 6 mm x 3 mm. As Figuras 3.7-a e 3.7-b mostram um exemplo das dimensões do corpo de prova e um esquema do ensaio, respectivamente. Os compósitos foram analisados em uma máquina universal de ensaios *Shimadzu* modelo AG-X, com célula de carga de 10 N, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, de acordo com a norma ASTM D2344/ D2344M.

A resistência ao cisalhamento dos compósitos, segundo a norma ASTM D2344/D2344M, é calculada pela Equação (3.8):

$$\sigma = \frac{0,75 \times F}{b \times h} \text{ (MPa)} \quad (3.8)$$

Sendo:

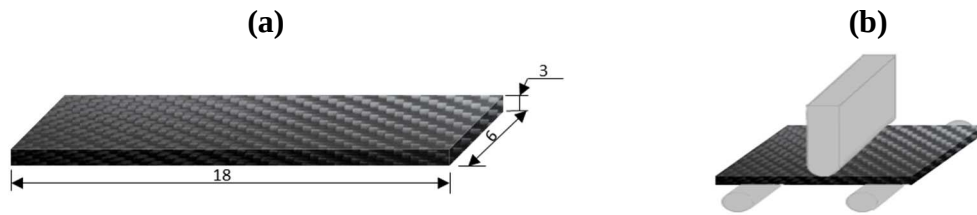
$\sigma$  – Tensão de Cisalhamento (MPa);

F – Força máxima que o material resiste ao cisalhamento (N);

b – Largura do compósito (mm);

h – Espessura do compósito (mm).

**Figura 3.7** – Esquema do ensaio de ILSS: (a) corpo de prova do ensaio de ILSS com as dimensões, (b) esquema do ensaio de cisalhamento



**Fonte:** Autoria própria

#### 3.2.4.4.1 Análise de microscópica ótica

A microscopia ótica foi realizada para a análise da fratura e a validação dos corpos de prova, tendo sido utilizado um Microscópio Axio Imagem Z2m da marca Zeiss e um Microscópio Sterio da Zeiss, respectivamente.

#### 3.2.4.5 Análise dinâmico mecânica (DMA)

Nas análises de DMA foi utilizado um equipamento SII Nanotechnology INC modelo DMA 6100, sendo os corpos de prova de 50 mm x 10 mm x 3 mm. Para o estudo das propriedades viscoelásticas foram realizados dois tipos de análise, dinâmico e isotérmico, com os resultados obtidos foi possível construir as curvas tTS.

##### 3.2.4.5.1 DMA dinâmico

As análises dos compósitos foram realizadas na faixa de temperaturas de 30 °C a 220 °C, de modo a garantir a estabilidade térmica do material. O ensaio foi realizado nas seguintes condições: fluxo de calor de 1,5 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio, sendo as amostras submetidas a 5 frequências diferentes: 0,5; 1; 2; 5 e 10 Hz.

A resina epóxi EP2400 é tenacificada e é um material novo no mercado. Assim, para o aprofundamento das propriedades viscoelástica da resina sem reforço foi realizada a análise sub zero. As resinas epóxis tenacificadas apresentam transições subzero, que melhoram a tenacidade à fratura do material. A faixa de temperaturas das análises foi de -186 °C a 210 °C. Este ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D4065.

#### 3.2.4.5.2 DMA isotérmico

Antes da realização do ensaio isotérmico, deve-se definir alguns parâmetros, como a faixa de temperaturas de realização da análise, as frequências utilizadas e tomar como referência a transição vítrea, se houver interesse no intervalo de relaxação, os quais são obtidos no DMA dinâmico. Portanto, com os resultados obtidos no DMA dinâmico foi possível definir os parâmetros para realizar o isotérmico que através desta análise é possível obter a  $t_{TS}$ .

As análises foram realizadas nas frequências de 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100 Hz, estas frequências foram escolhidas para proporcionar uma curva mais específica do material. Desta maneira, tornar possível a compreensão do comportamento tanto em baixa quanto em alta frequência. A faixa de temperatura de análise foi de 30 °C a 220 °C, aumentando de 10 °C em 10 °C.

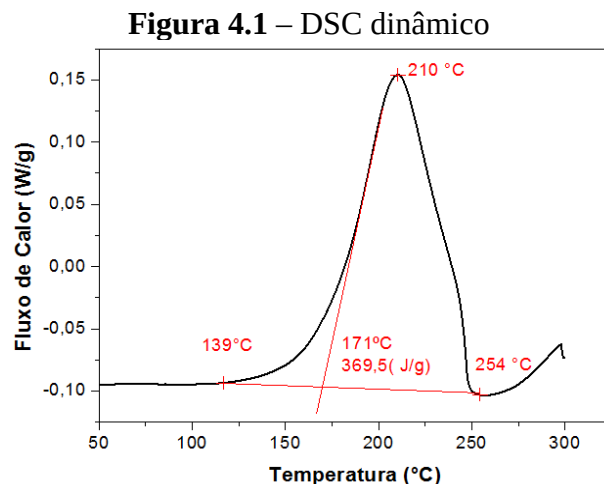
Para epóxi sem reforço esta análise foi realizada da mesma maneira, porém a temperatura foi até 200 °C, pois em temperaturas mais altas os valores dos módulos eram muito baixos e em algumas frequências não era possível obter os valores dos módulos, devido à limitação do equipamento.

O modo que foi feito o cálculo para o deslocamento das curvas da  $t_{TS}$  está sendo demonstrado no Apêndice A.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Calorimetria exploratória diferencial

A Figura 4.1 apresenta a curva de DSC dinâmico da resina epóxi. Nota-se que a temperatura de início da cura da resina foi de 139 °C, de pico 210 °C e final de 254 °C, a Tabela 4.1 mostra a medidas das regiões do DSC Dessa forma, foram realizadas as isotermas de cura nas temperaturas de 150 °C, 180 °C e 210 °C.



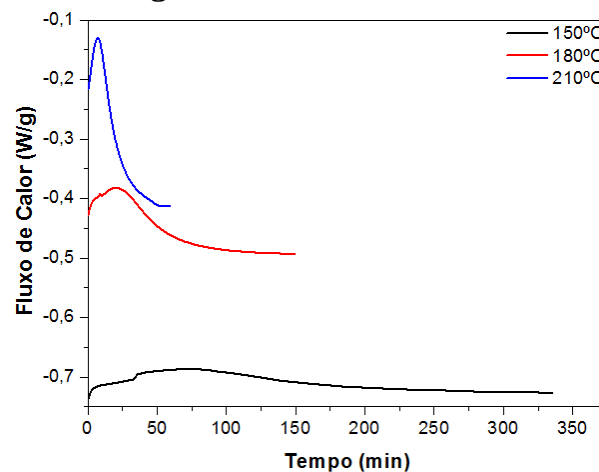
**Fonte:** Autoria própria

**Tabela 4.1 – Medidas das regiões do DSC**

|                           | <b>Temperatura (°C)</b> |
|---------------------------|-------------------------|
| <b>T<sub>onset</sub></b>  | 171                     |
| <b>T<sub>pico</sub></b>   | 210                     |
| <b>T<sub>endset</sub></b> | 254                     |

**Fonte:** Autoria própria

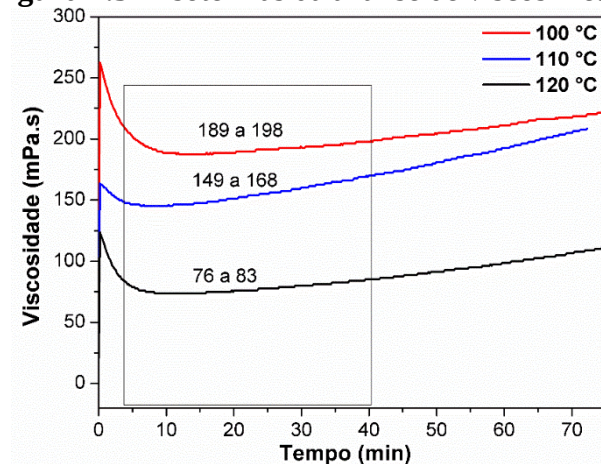
A Figura 4.2 apresenta o DSC isotérmico da resina, no qual foi possível observar que para a temperatura de 150 °C o tempo de cura foi de aproximadamente 4 h e 20 min que é um tempo muito longo para o processo; para a temperatura de 180 °C o tempo de cura foi de 2 h e para 210 °C cerca de 55 min. Portanto, a temperatura de 180 °C foi escolhida, pois trata-se da temperatura que tem o melhor tempo de cura e mais razoável para o processamento.

**Figura 4.2 – DSC isotérmico**

**Fonte:** Autoria própria

## 4.2 Viscosimetria

A Figura 4.3 apresenta as três isotermas das análises viscosimétricas.

**Figura 4.3 – Isotermas da análise de viscosimetria**

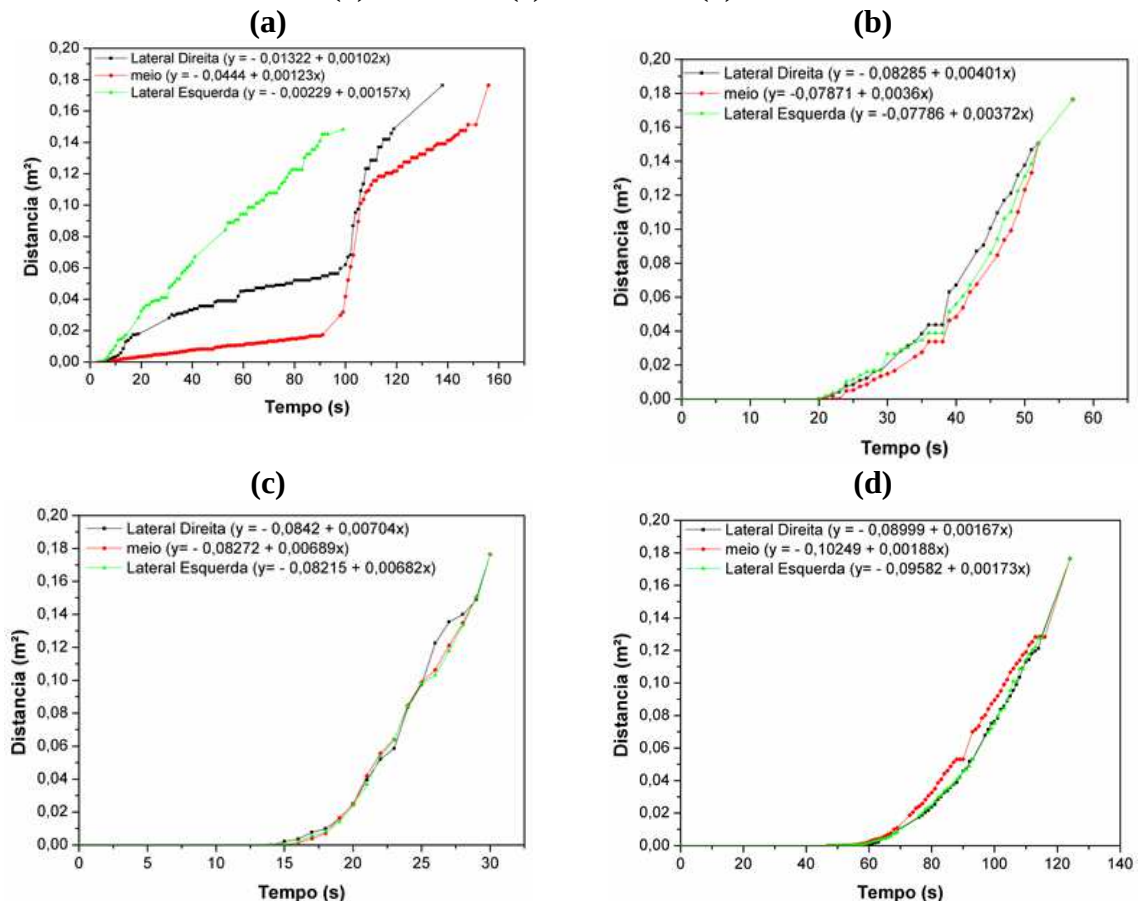
**Fonte:** Autoria própria

Pode-se observar que, com o aumento da temperatura, a viscosidade diminuiu. Foi possível notar que até o tempo de 40 min., que foi o tempo que demorou todos os processamentos, para a temperatura de 100 °C a viscosidade variou de 189 a 198 mPa.s, para a temperatura de 110 °C a viscosidade se manteve entre 149 a 168 mPa.s e para a temperatura de 120 °C a viscosidade variou entre 76 a 83 mPa.s. De posse desses resultados, decidiu-se realizar a injeção na temperatura de 120 °C, por ter apresentado o menor valor de viscosidade.

### 4.3 Estudo de permeabilidade

As Figuras 4.4-a, b, c e d apresentam as curvas de distância *versus* tempo obtidas no estudo de permeabilidade dos tecidos de FC, híbrido 1, híbrido 2 e FV, respectivamente.

**Figura 4.4** – Gráfico de distância *versus* tempo para todas as pré-formas: (a) fibra de carbono, (b) híbrido 1, (c) híbrido 2 e (d) vidro



Fonte: Autoria própria

Nos gráficos o eixo das abscissas representa o tempo e o eixo das ordenadas é o quadrado da distância percorrida pelo fluxo, estes gráficos demonstram como o fluido se comporta pois, diante de eventuais descontinuidades as regiões do meio e das laterais, assim, apresentando coeficientes angulares diferentes em cada região do molde no gráfico. Isso pode ser observado, por exemplo, na Fig 4.4-a, quando se compara a curva que representa a região das laterais com a curva que representa o meio do molde, sendo a diferença associada ao fenômeno de *race-tranking*, pois na região do meio há uma maior dificuldade da passagem do fluido do que nas laterais (DAVILLARD *et al.*, 2003).

Na Figura 4.4-a para a lateral direita e para o meio observou-se que as curvas não são



lineares, pois apresentam patamares. Na literatura (ENDRUWEIT; ZENG; LONG, 2014; VERNET; TROCHU, 2015) uma das explicações para a permeabilidade ser mais difícil em tecidos é devido à malha mais fechada, o que dificulta o caminho da resina no tecido.

Nota-se que para o híbrido 1 (Fig. 4.4-b) o comportamento do fluxo foi uniforme não havendo diferença entre as laterais e o meio, do mesmo modo, o híbrido 2 (Fig. 4.4-c) apresentou um fluxo linear, o que confirma o efeito positivo de hibridização pois o fluxo apresentou o mesmo comportamento daquele verificado para a FV (Fig. 4.4-d). Desse modo, foi observado a sinergia na hibridização dos tecidos usados, pois os híbridos tenderam a ter uma boa ou melhor permeabilidade que a do vidro, ou seja, para este conjunto de tecidos obteve-se um superefeito híbrido positivo.

Assim, através da Eq. (2.3) foi possível calcular a velocidade do fluxo e a permeabilidade (K), que estão apresentadas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2 – Resultados do teste de permeabilidade**

|                        | $\phi$<br>(%) | $x^2$<br>(m <sup>2</sup> ) | Velocidade (x10 <sup>-9</sup> m.s <sup>-1</sup> ) |        |       | K (x10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> ) |             |                        | t (s) |      |     |
|------------------------|---------------|----------------------------|---------------------------------------------------|--------|-------|---------------------------------------|-------------|------------------------|-------|------|-----|
|                        |               |                            | LD                                                | Meio   | LE    | LD                                    | Meio        | LE                     | LD    | Meio | LE  |
| Pré-forma de FC        | 46            |                            | 0,009                                             | 0,007  | 0,176 | <b>1,2</b><br><b>7</b>                | <b>1,13</b> | <b>1,7</b><br><b>6</b> | 138   | 156  | 100 |
| Pré-forma do híbrido 1 | 47            | 0,17                       |                                                   | 0,5543 |       |                                       | 3,16        |                        |       | 57   |     |
| Pré-forma do híbrido 2 |               | 64                         |                                                   | 0,2    |       |                                       | 6           |                        |       | 30   |     |
| Pré-forma de FV        | 45            |                            |                                                   | 0,11   |       |                                       | 1,4         |                        |       | 124  |     |

**Fonte:** Autoria própria

LE – Lateral Esquerda  
LD – Lateral Direita

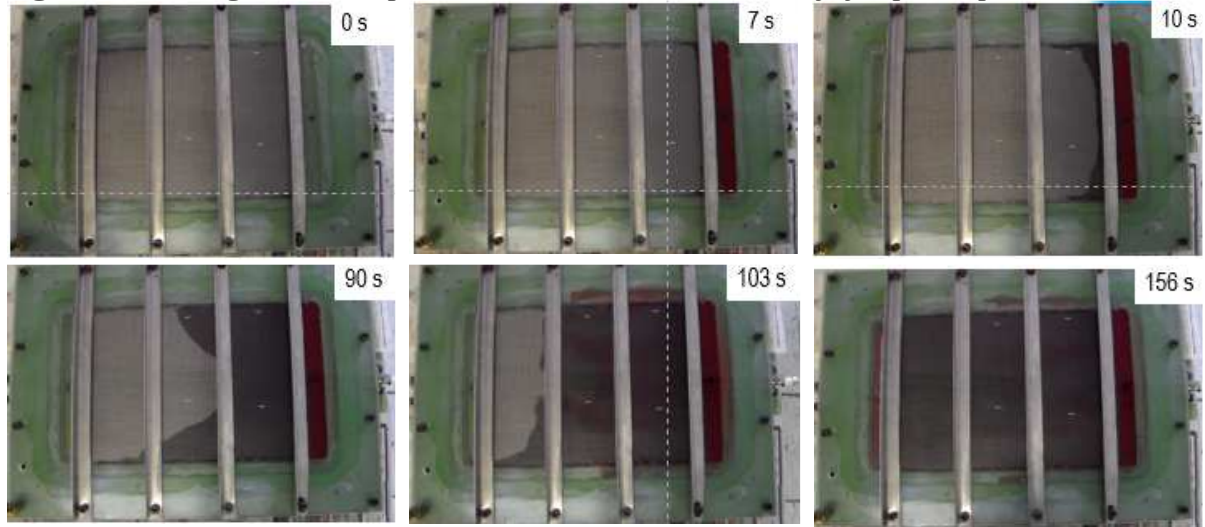
É possível observar que, devido à não uniformidade do fluxo, a pré-forma de FC possui valores de K diferentes nas regiões das laterais e do meio do molde, que a permeabilidade na região do meio ( $1,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ ) é menor que da região da LD ( $1,27 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ ) e LE ( $1,36 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ ), ou seja, a dificuldade do fluido passar por essa região é maior. Para os outros compósitos os valores de permeabilidade foram maiores, principalmente para o híbrido 2 ( $6 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ ), o que demonstra um efeito híbrido superpositivo.

As Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam as imagens do comportamento do fluido durante a injeção para as pré-formas de FC, híbrido 1, híbrido 2 e FV, respectivamente. Os tempos destacados nas imagens foram escolhidos com o objetivo de demonstrar o comportamento do fluxo durante a injeção.

Na Figura 4.5 o tempo 0 s representa o início da injeção, o tempo de 7s foi o momento

em que o fluido começou a passar pelo tecido e a 10 s nota-se o começo do fenômeno *race-tracking*, representado por uma frente de fluxo côncava, que geralmente gera regiões secas no meio do laminado.

**Figura 4.5** – Imagens do comportamento do fluido durante a injeção para a pré-forma de FC

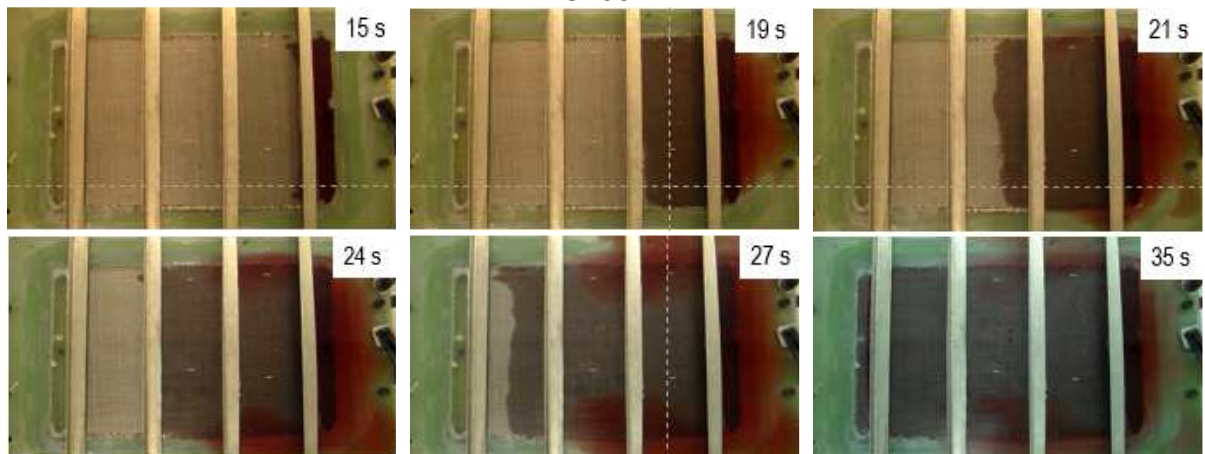


**Fonte:** Autoria própria

No tempo de 90 s é possível ter uma visão mais ampla desse fenômeno, no tempo de 130 s é possível notar que há uma aproximação entre a região da lateral direita e o meio, como pode ser notado no gráfico Fig. 4.4 a, sendo a 156 s o fim da injeção.

Para o híbrido 1 (Fig. 4.6) é possível notar uma direção do fluido mais linear, em todos os tempos, sendo que a velocidade do fluxo é quase a mesma em todas as regiões.

**Figura 4.6** – Imagens do comportamento do fluido durante a injeção para a pré-forma do híbrido 1

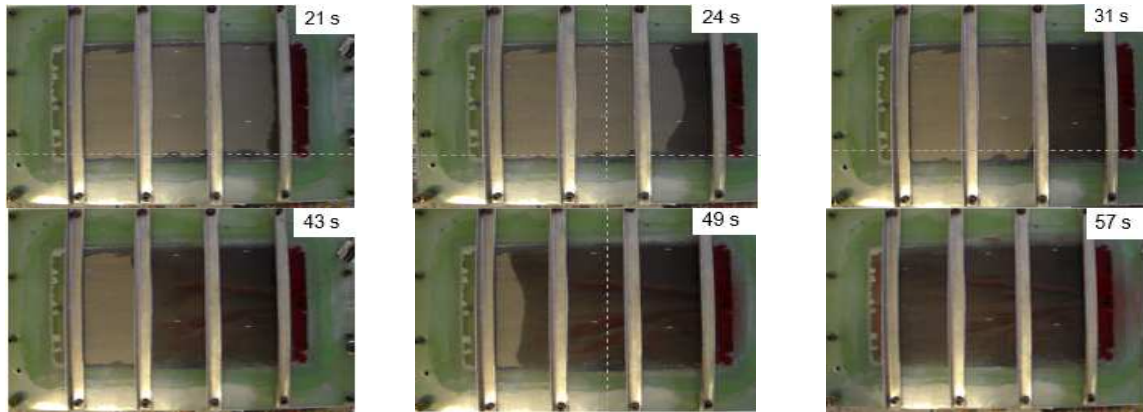


**Fonte:** Autoria própria

O híbrido 2 (Fig. 4.7) mostrou também uma direção do fluido mais linear em relação ao

da fibra de carbono, pois através de todos os tempos pode-se observar que o fluxo ocorreu quase na mesma velocidade em todas as regiões do laminado.

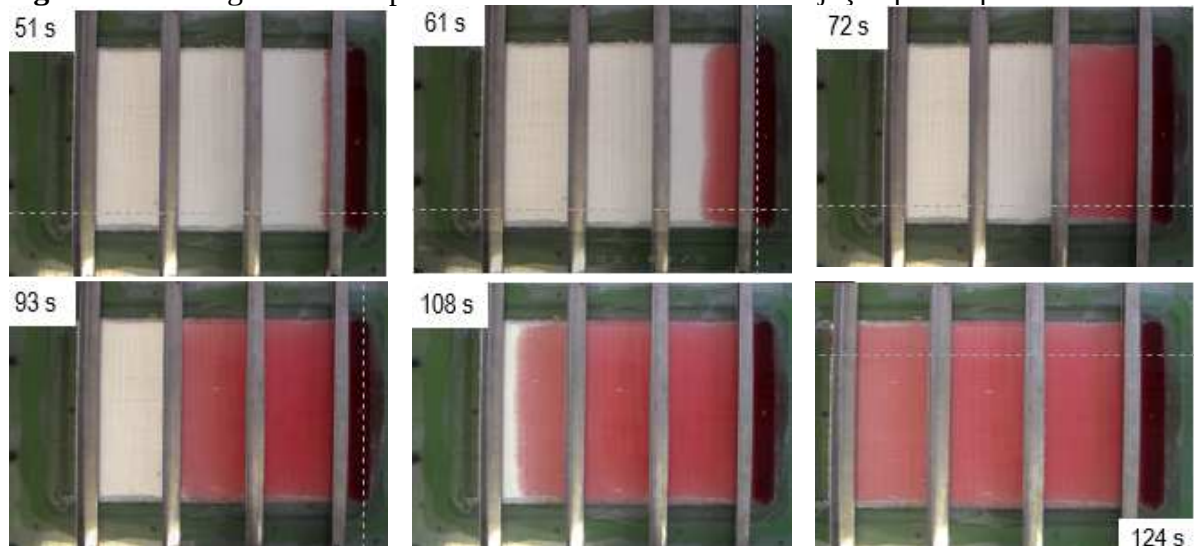
**Figura 4.7** – Imagens do comportamento do fluido durante a injeção para a pré-forma do híbrido 2



Fonte: Próprio Autor

A pré-forma de FV apresenta também um fluxo do fluido mais linear em relação ao da FC, como pode ser observado na Figura 4.8, com o fluxo ocorrendo na mesma velocidade em todos os tempos e em todas as regiões da largura do laminado.

**Figura 4.8** – Imagens do comportamento do fluido durante a injeção para a pré-forma de FV



Fonte: Autoria própria

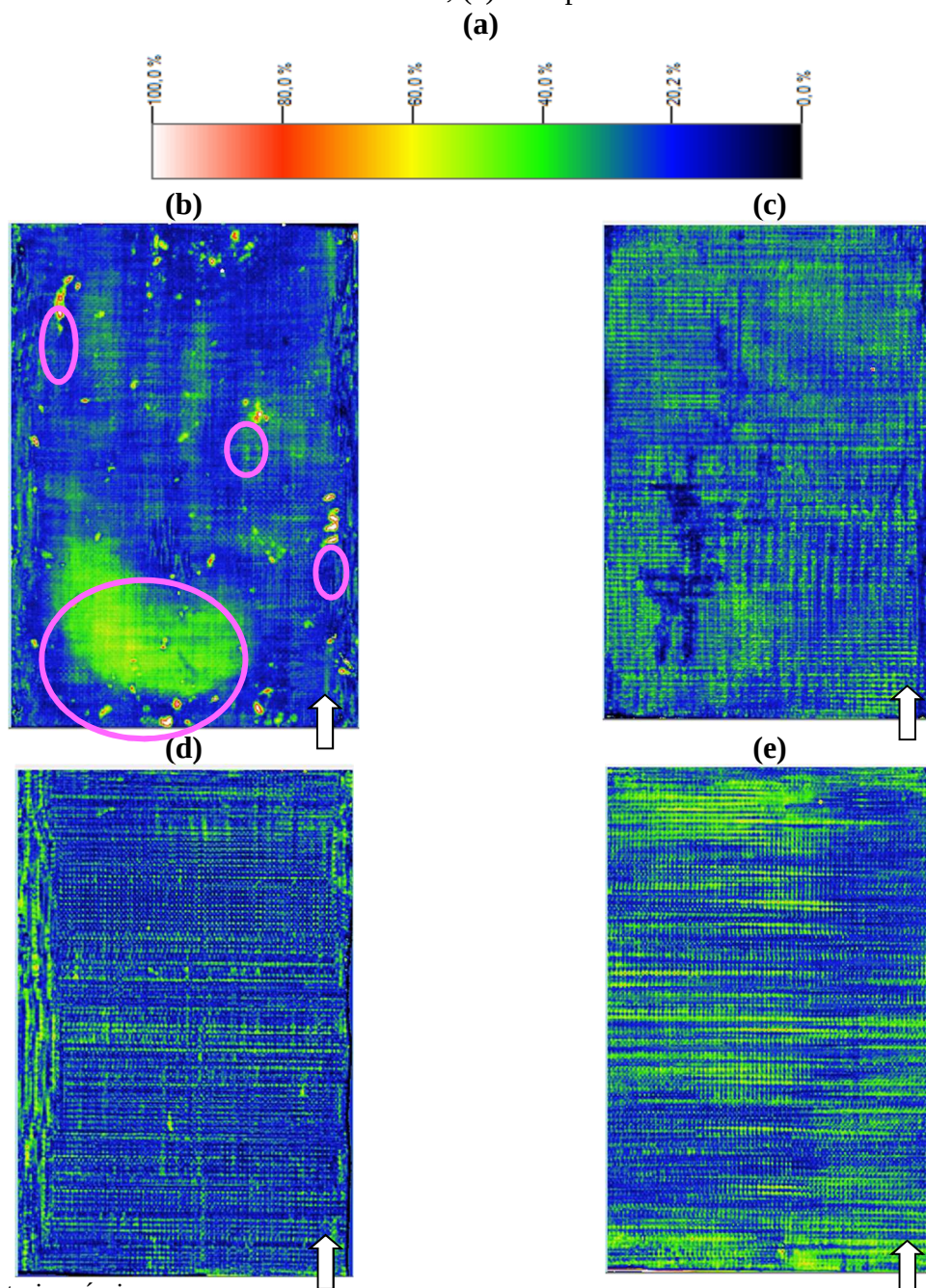
Por meio desta análise foi possível observar que as pré-formas híbridas tiveram melhor permeabilidade em relação à da FC e muito próximo à da FV, mostrando que para o conjunto de tecidos escolhido o efeito híbrido positivo foi efetivo.



#### 4.4 Microscopia por Ultrassom C-Scan

A Figura 4.9 apresenta o mapa de atenuação dos compósitos, com a escala de cores que representam a atenuação do sinal emitido, ou seja, a cor branca corresponde a 100% do retorno do sinal emitido e a preta corresponde a 0% de retorno do sinal emitido. De modo geral foi possível observar que todas as placas apresentaram heterogeneidade com respeito à impregnação.

**Figura 4.9-** Mapa de atenuação dos compósitos: (a) escala, (b) FC/epóxi, (c) híbrido 1, (d) híbrido 2, (e) FV/epóxi.



Fonte: Autoria própria

Para o compósito de FC/epóxi (Fig. 4.9-b), pode-se observar que, na região do início de injeção, houve uma atenuação próxima a 40% (círculo em verde), associado a um excesso de resina.

Nas regiões circuladas em vermelho notou-se atenuação em torno a 80% e 100%, associados a vazios macroscópicos, visto também no trabalho de Shiino *et al.* (2011), que associou este valor de retorno a vazios superficiais. Para os laminados híbridos e de vidro pode-se observar que os compósitos apresentaram uma heterogeneidade e que a atenuação se manteve entre 40% e 20%.

#### 4.5 Digestão ácida

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de vazios dos compósitos, em várias regiões, que foram tiradas de acordo com o ultrassom.

**Tabela 4.3** – Resultados de vazios dos compósitos

| Compósito | Região 1 | Região 2 | Região 3 | Região 4   | Região 5   | Região 6   | Média | Desvio Padrão |
|-----------|----------|----------|----------|------------|------------|------------|-------|---------------|
| FC/Epóxi  | 0,3      | 1,2      | 1,9      | 0,3        | <b>6,8</b> | <b>4</b>   | 2,43  | 2,55          |
| Híbrido 1 | 3,6      | 0,7      | 2        | <b>7,3</b> | <b>3</b>   | <b>2,9</b> | 3,23  | 2,23          |
| Híbrido 2 | 1,2      | 1,0      | 0,3      | 1,4        | 0,2        | 2,7        | 1,13  | 0,92          |
| FV/Epóxi  | 2,9      | 2,6      | 3,2      | 0,5        | 1,2        | 1,3        | 1,95  | 1,12          |

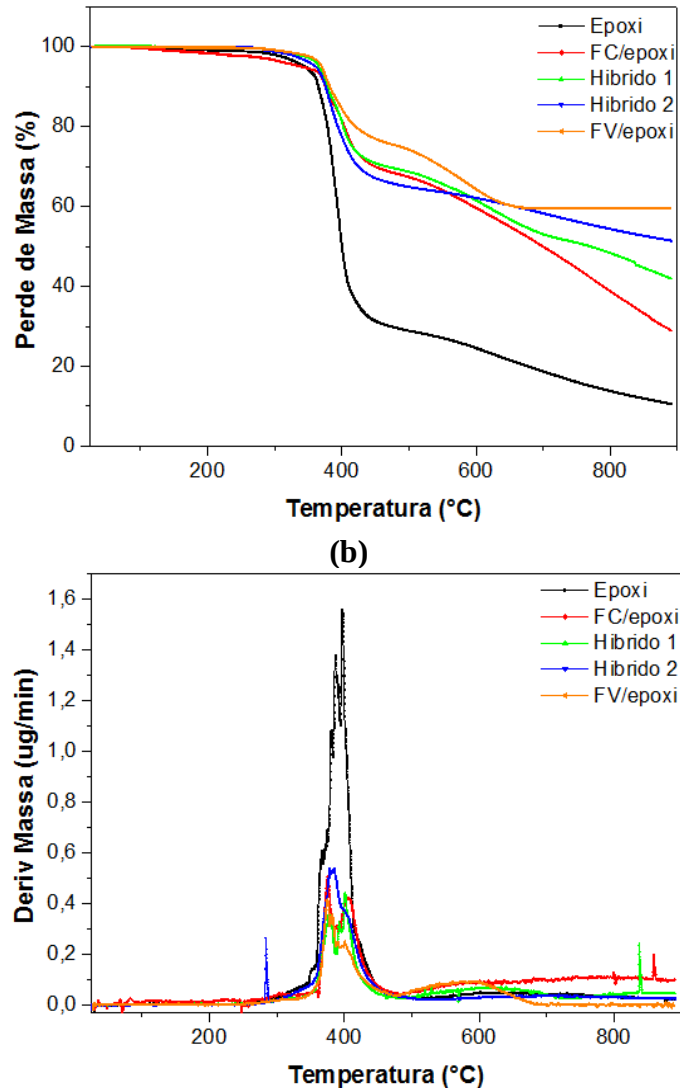
**Fonte:** Autoria própria

Pode-se observar que para o compósito de FC, as regiões 5 e 6 apresentaram valores de vazios considerados elevados e, do mesmo modo, para o híbrido 1, esta característica foi detectada nas regiões 4, 5 e 6. Para o híbrido 2 os valores se mantiveram baixos na maioria das regiões e mais constantes e, para a FV, uma variação significativa dos valores de vazios no comprimento do laminado foi observada.

#### 4.6 Análise de termogravimetria

A Figura 4.10 apresenta a análise de termogravimetria da resina epóxi e de todos os compósitos e a Tabela 4.4 apresenta os valores de temperatura e porcentagem de massa de cada estágio de degradação.

**Figura 4.10-** Análise termogravimétrica: (a) % massa (b) DTG



**Fonte:** Autoria própria

É possível observar que a degradação da resina ocorreu a partir de 270 °C até 459 °C, com massa residual de 68%. No segundo estágio de perda de massa ocorreu entre as temperaturas de 459 °C a 885 °C, com 11% de resíduos.

Para o compósito de fibra de carbono, a degradação iniciou-se em 310 °C e terminou em 448 °C, com uma perda de massa de 26%. Na faixa de temperaturas de 448 °C a 887 °C ocorreu o segundo estágio de degradação, restando 30% de massa.

No caso do híbrido 1, o primeiro estágio de degradação ocorreu de 311 °C a 457 °C com perda de massa de 29%. Já o segundo estágio ocorreu na faixa de temperaturas de 457 °C a 732 °C, com 52% em massa e terceiro estágio de degradação de 732 °C a 889 °C, com 42% de massa.

O híbrido 2 apresentou o primeiro estágio de degradação na faixa de temperatura de 318 °C até 471 °C, com perda de massa 32%. O segundo estágio ocorreu na faixa 432 °C a 884 °C, com perda de massa 52%.

O início da degradação do laminado de vidro ocorreu entre 323 °C e 450 °C, com 20% de perda de massa. O segundo estágio ocorreu entre 450 °C e 657 °C, com 18% de perda de massa e o terceiro estágio ocorreu entre 657 °C e 892 °C com perda de massa de 60%.

**Tabela 4.4** – Materiais e os estágio de degradação com a porcentagem de massa

| Material   | 1° TD (°C) | (%) | 2° TD (°C) | (%) | 3° TD (°C) | (%) | 4° TD (°C) | (%) |
|------------|------------|-----|------------|-----|------------|-----|------------|-----|
| Epóxi pura | 270        | 99  | 459        | 31  | 885        | 11  |            |     |
| FC/epóxi   | 310        | 96  | 448        | 70  | 887        | 30  |            |     |
| Híbrido 1  | 311        | 99  | 457        | 70  | 732        | 52  | 889        | 42  |
| Híbrido 2  | 318        | 98  | 471        | 66  | 897        | 52  |            |     |
| FV/epóxi   | 323        | 98  | 450        | 78  | 657        | 60  | 892        | 60  |

Fonte: Autoria própria

TD – Temperatura de degradação  
% – Porcentagem de massa

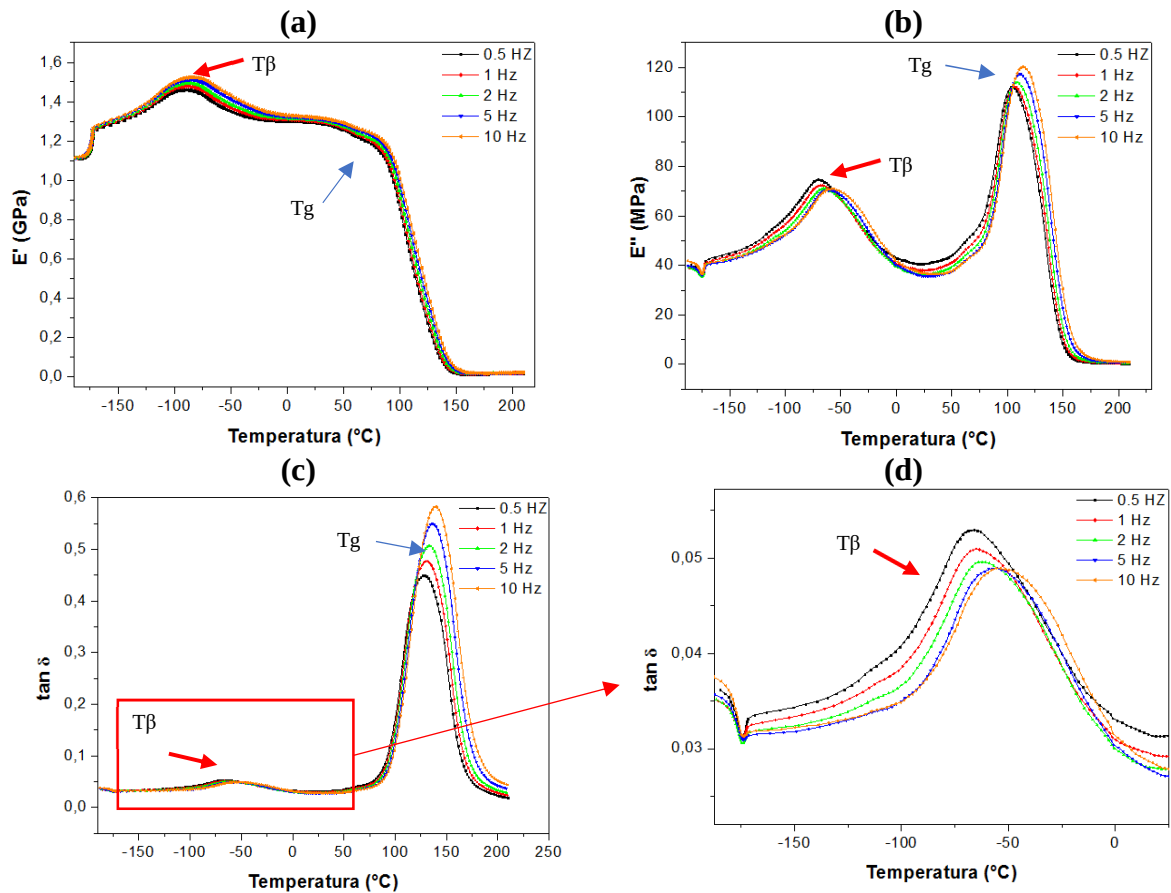
Por meio dos resultados deste estudo, pode-se compreender que a resistência térmica do compósito em comparação com a do polímero sem reforço foi cerca de 39,88 °C a 53,32 °C maior. Para que o material polimérico degrade é necessário que a energia absorvida seja suficiente para que se atinge a energia de dissociação. Com a adição das fibras formam-se, além das ligações químicas dos polímeros, a interação fibra/matriz. Portanto, para que haja a degradação do compósito é necessário mais energia que para o polímero. A FV possui maior temperatura de degradação, pois as ligações da superfície da fibra com a matriz são mais intensas e no caso dos híbridos houve um efeito de hibridização positivo, pois com a adição da FV a FC ligações fortes também ocorreram.

## 4.7 Análise dinâmica-mecânica

### 4.7.1 Análise de DMA dinâmico

A Figura 4.11 mostra o comportamento dinâmico-mecânico da resina epóxi, sendo: (a) módulo de armazenamento, (b) módulo de perda, (c)  $\tan \delta$  e (d) ampliação da região da transição  $\beta$  ( $T_\beta$ ) na  $\tan \delta$ . As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os valores da  $T_g$  e da  $T_\beta$  para o módulo de armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  em cada frequência, respectivamente.

**Figura 4.11** – Comportamento dinâmico-mecânica da Resina Epóxi EP2400: (a) módulo de armazenamento, (b) módulo de perda, (c)  $\tan \delta$ , (d) ampliação da região  $\beta$



Fonte: Próprio Autor

Na Figura 4.11-a observa-se que com a variação da frequência o valor do módulo de armazenamento e das temperaturas  $T_g$  e  $T_\beta$  aumentaram, pois há uma influência significativa desta no tempo de relaxação (CHEN *et al.*, 2014; FENG; GUO, 2016), ou seja, quanto maior a frequência menor o tempo que o material tem para responder.

Para o módulo de perda (Fig. 4.11-b) também se observa que com a variação de frequência as temperaturas da  $T_g$  e da  $T_\beta$  aumentam, associado também ao fenômeno de relaxação, comportamento também observado para a  $\tan \delta$  (Fig 4.11-c).



**Tabela 4.5** – Temperaturas de transição vítrea obtidas a partir das curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  em relação a frequência da epóxi sem reforço

| Frequência (Hz) | E' (°C) | E'' (°C) | Tan $\delta$ (°C) |
|-----------------|---------|----------|-------------------|
| 0,5             | 82      | 104      | 128               |
| 1               | 85      | 107      | 131               |
| 2               | 85      | 109      | 133               |
| 5               | 86      | 112      | 137               |
| 10              | 89      | 114      | 139               |

**Fonte:** Autoria própria

**Tabela 4.6** – Temperaturas de transição  $\beta$  obtidas a partir das curvas do armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  em relação a frequência da epóxi sem reforço

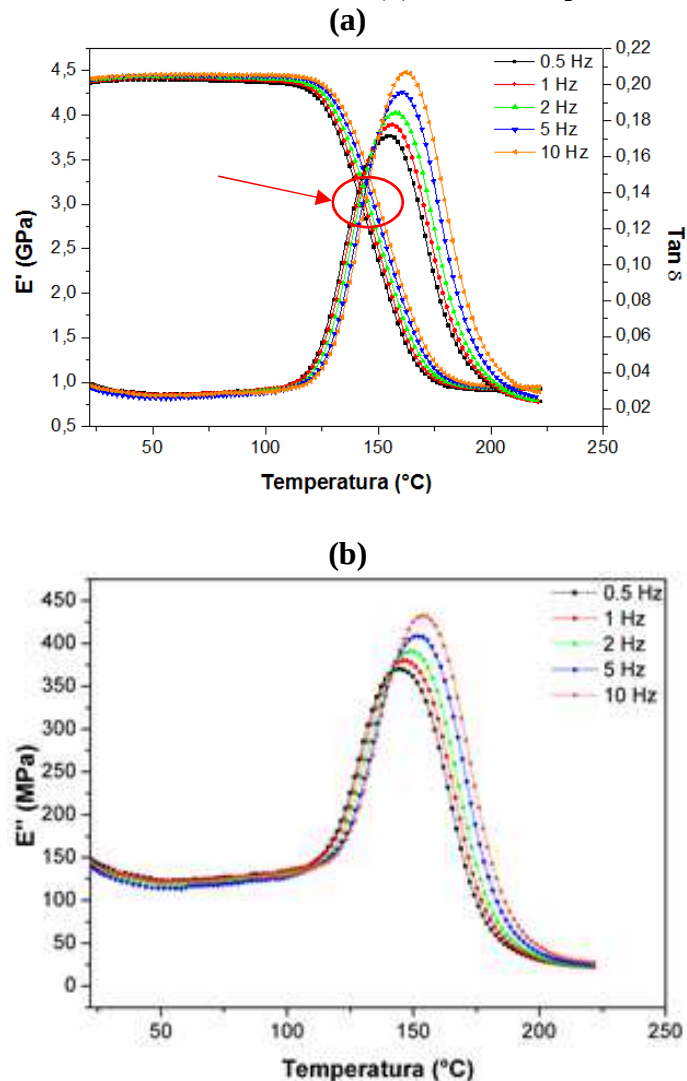
| Frequência (Hz) | E' (°C) | E'' (°C) | Tan $\delta$ (°C) |
|-----------------|---------|----------|-------------------|
| 0,5             | -90     | -70      | -68               |
| 1               | -89     | -68      | -65               |
| 2               | -88     | -65      | -63               |
| 5               | -87     | -61      | -56               |
| 10              | -86     | -57      | -51               |

**Fonte:** Autoria própria

Analisando os dados da Tabela 4.6 verifica-se que os valores da  $T_{\beta}$  são subzero, a transição  $\beta$  está correlacionada com a propriedade de tenacidade do polímero (MERNARD, 2008) e, portanto, em muitas resinas tenacificadas é possível encontrar esta transição. No trabalho de Terekhina *et al.* (2010) foi visto que os valores de transição  $\beta$  ocorrem em temperaturas sub-zero para a resina epóxi RTM6. Esses autores associaram este comportamento à movimentação de pequenas cadeias dos grupos hidróxidoéter e de difenilpropano. A faixa que ocorre a  $T_{\beta}$  para a frequência de 1 Hz é de -65 °C a 89 °C isso garante que os materiais com essa resina tenham aplicações em temperaturas sub-zero e que é possível garantir que o material tenha aplicações nessa temperatura.

As Figuras 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 apresentam o comportamento dinâmico mecânico dos compósitos de FC, híbrido 1, híbrido 2 e de FV, respectivamente.

**Figura 4.12** – Comportamento dinâmico-mecânico do compósito FC/epóxi: (a) módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  (b) módulo de perda



**Fonte:** Autoria própria

A redução no valor do módulo  $E'$  (Fig. 4.12-a) indica o início em que a região amorfa da matriz do compósito ganha mobilidade, pois recebe energia suficiente, que é a  $T_g$ , ou seja, a transição do estado vítreo para o borrachoso, fenômeno associado aos movimentos microbrownianos das macromoléculas (BROCKS; CIOFFI; VOORWARLD, 2013; FENG; GOU, 2016; MERNAD, 2008).

As propriedades viscoelásticas dos compósitos poliméricos dependem diretamente da frequência e da temperatura. Este comportamento é atingido ao menor tempo de relaxação com o aumento da frequência (FENG; GOU, 2016; ROULEAU *et al.*, 2013; MERNAD, 2008; CASSU; FELISBERTI, 2005), como se observa na Fig. 4.12. Esta Figura mostra a influência do aumento da frequência causando um aumento no valor do módulo  $E'$ , na  $\tan \delta$  e no módulo  $E''$ .

A  $\tan \delta$  (Fig. 4.12- a) é também conhecida como amortecimento (*damping*) e está relacionada ao equilíbrio da região elástica com a região viscosa nos materiais poliméricos. Além disso, fornece parâmetros muito importantes sobre o material, como: a interface (BROCKS; CIOFFI; VOORWARLD, 2013; CHANDRA; SINGH; GUPTA, 1999) e a capacidade do material absorver energia (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016).

A adição de fibras altera esse fenômeno (BROCKS; CIOFFI; VOORWARLD, 2013; CHANDRA; SINGH; GUPTA, 1999) e comparando, por exemplo, os valores da  $\tan \delta$  do polímero (Fig. 4.11-c) com do laminado de FC/epóxi (Fig. 4.12-a), pode-se observar que a adição de fibra diminui esse valor em três vezes. Observa-se ainda na Fig. 4.12-a que as curvas de  $E'$  e da  $\tan \delta$  possuem um ponto em que se encontram, associado “aos movimentos brownianos e de relaxação de tensão” (BROCKS; CIOFFI; VOORWARLD, 2013).

O movimento microbrowniano das cadeias dos polímeros está associado ao seguinte fenômeno: quando as cadeias poliméricas começam se movimentar existe alguns segmentos que estão sem movimento, assim, tem-se segmentos que estão parados no estado vítreo. Estes podem armazenar mais energia para uma eventual deformação do que um segmento no estado borrachoso, que pode se mover mais livremente. Na região de transição, cada vez que um segmento congelado sob tensão se torna livre para se mover, seu excesso de energia é dissipado. Portanto, o movimento microbrowniano está relacionado com o movimento cooperativo de difusão dos segmentos da cadeia molecular (HAMEED *et al.*, 2007; GOERTZEN; KESSLER, 2007).

O módulo de  $E''$  (Fig. 4.12 -b) representa a resposta viscosa e tem correlação com a energia dissipada em forma de calor (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016). Nota-se que com a adição da FC este valor aumenta quando comparado com a resina sem reforço (4.11-b).

A Tabela 4.7 apresenta temperaturas de transição vítrea obtidas na curva do módulo de armazenamento, na do módulo de perda e da  $\tan \delta$  em função da frequência, para o laminado de FC/epóxi.

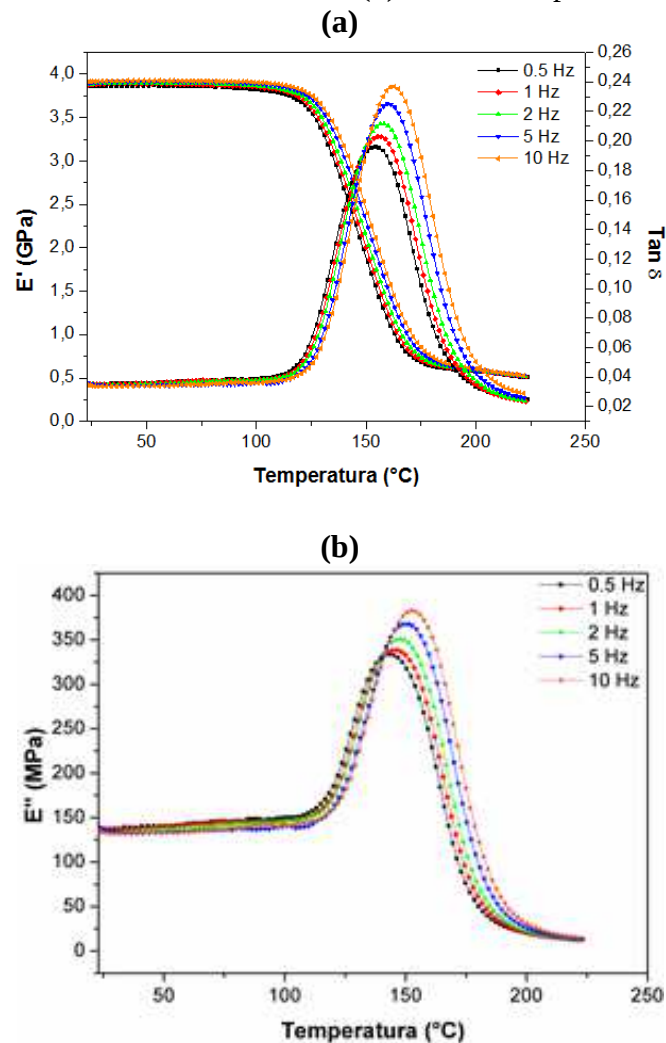
**Tabela 4.7** – Temperaturas de transição vítrea obtidas nas curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  para a frequência a que o laminado de FC/epóxi foi submetido

| Frequência (Hz) | $E'$ (°C) | $E''$ (°C) | $\tan \delta$ |
|-----------------|-----------|------------|---------------|
| 0,5             | 130,9     | 144,5      | 155,1         |
| 1               | 132,7     | 145,7      | 156,9         |
| 2               | 134,6     | 147,0      | 159,4         |
| 5               | 137,3     | 150,3      | 160,8         |
| 10              | 139,7     | 151,3      | 164,0         |

**Fonte:** Autoria própria

A análise da Tabela 4.7 mostra que a frequência tem forte influência na Tg dos laminados, pois o seu aumento desloca o valor da transição vítrea para maiores temperaturas. Com a variação da frequência, as cadeias da resina absorvem energia de maneira diferente modificando, assim, o tempo de relaxação que é uma medida da mobilidade das cadeias (FENG; GOU, 2016; ROULEAU *et al.*, 2013; MERNAD, 2008; CASSU; FELISBERTI, 2005).

**Figura 4.13** – Comportamento dinâmico-mecânico do híbrido 1: (a) Módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  (b) Módulo de perda



**Fonte:** Autoria própria

Assim, como já discutido, foi possível observar na Figura 4.12 que para o híbrido 1 a variação da frequência também causou mudança nos valores dos módulos de  $E'$ ,  $E''$  e da Tg. Ao se comparar o comportamento do híbrido 1 com do compósito de FC/epóxi nota-se que a adição da fibra de vidro aumenta o valor da  $\tan \delta$ , isto acontece devido a adição de outra fibra.

A Tabela 4.8 apresenta a temperatura de transição vítrea obtida a partir da curva do módulo de armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  em função da frequência aplicada ao

híbrido 1. Pode-se observar como a frequência influencia no deslocando do valor da transição vítrea, de maneira similar ao observado para o laminado de FC/epóxi, devido aos fenômenos associados ao tempo de relaxação.

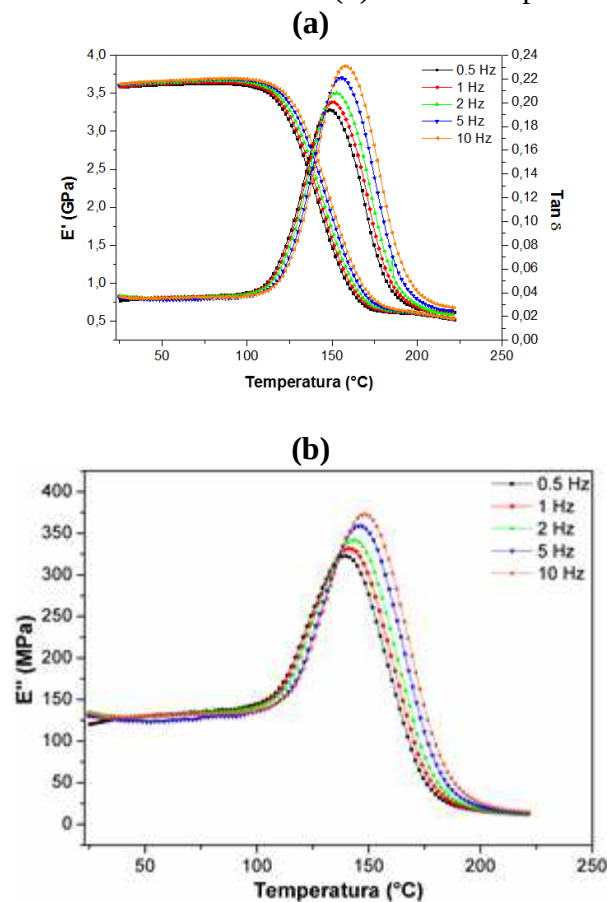
**Tabela 4.8** – Temperaturas de transição vítrea obtidas a partir do módulo de armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  em relação à frequência do híbrido 1

| Frequência (Hz) | E' (°C) | E'' (°C) | $\tan \delta$ |
|-----------------|---------|----------|---------------|
| 0,5             | 137,3   | 143,3    | 154,0         |
| 1               | 138,3   | 144,6    | 155,2         |
| 2               | 139,6   | 147,7    | 158,2         |
| 5               | 141,2   | 151,0    | 159,6         |
| 10              | 142,2   | 152,5    | 162,8         |

Fonte: Autoria própria

A Figura 4.14 apresenta o comportamento dinâmico-mecânico observado para o compósito híbrido 2.

**Figura 4.14**– Comportamento dinâmico-mecânico do híbrido 2:(a) módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  (b) módulo de perda



Fonte: Autoria própria

Do mesmo modo que as propriedades viscoelásticas dos compósitos de FC/epóxi e do híbrido 1 variaram em função dos aumentos da frequência e da temperatura, para o híbrido 2 há também uma variação. Além disso, foi observado que os valores do módulo de armazenamento foram menores apenas em relação ao compósito de FC. Este comportamento está associado à adição de FV que influencia no valor do módulo, modificando, assim, a rigidez do material. Comparando-se os valores de módulo de armazenamento do híbrido 1 com o do híbrido 2, este último tem valor menor. Este comportamento tem correlação com a arquitetura do laminado, pois o híbrido 1 é constituído de camadas alternada de FC e FV e o híbrido 2 de duas regiões de FC (4 camadas) e no meio delas 6 camadas de FV.

A Tabela 4.9 apresenta as temperaturas de transição vítrea obtidas a partir das curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  em função da frequência para o híbrido 2.

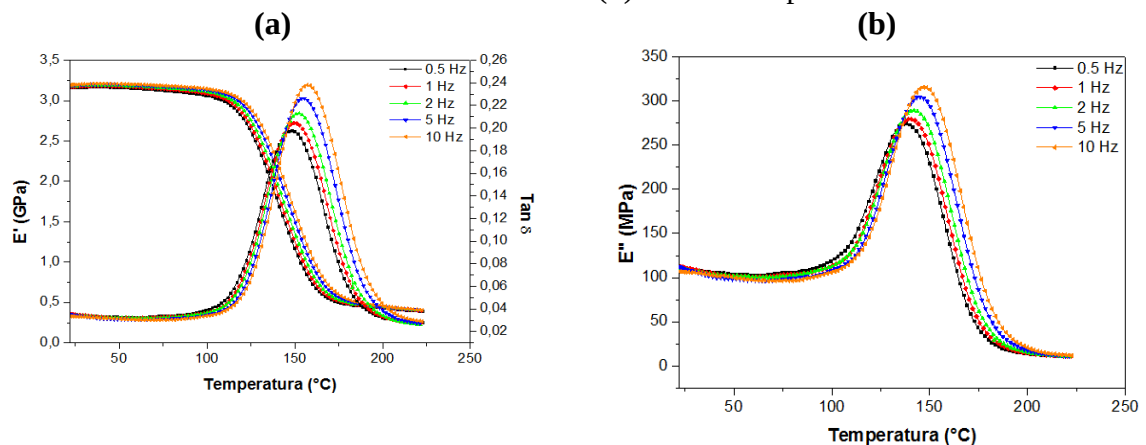
**Tabela 4.9** – Temperaturas de transição vítrea obtidas das curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  em função da frequência para o híbrido 2

| Frequência (Hz) | E' (°C) | E''(°C) | Tan $\delta$ |
|-----------------|---------|---------|--------------|
| 0,5             | 130,2   | 139,8   | 148,4        |
| 1               | 131,6   | 141,0   | 149,6        |
| 2               | 132,9   | 144,0   | 152,6        |
| 5               | 134,8   | 145,4   | 155,7        |
| 10              | 136,1   | 146,9   | 157,2        |

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar na Tabela 4.9 como aumento da frequência desloca o valor da transição vítrea para maiores temperaturas, como já observado para os laminados de FC/epóxi e híbrido 1.

**Figura 4.15** – Comportamento dinâmico-mecânico do laminado FV/epóxi: (a) módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  (b) módulo de perda



Fonte: Autoria própria

Do mesmo modo que as propriedades viscoelásticas dos compósitos de FC/epóxi, do híbrido 1 e híbrido 2 variaram em função da frequência e da temperatura, tem-se também estas variações para o laminado de FV/epóxi (Fig. 4.15), devido ao fenômeno do tempo de relaxação (FENG; GOU, 2016; ROULEAU *et al.*, 2013; MERNAD, 2008; CASSU; FELISBERTI, 2005). A Tabela 4.10 apresenta a temperatura de transição vítrea para o módulo de armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  em relação à frequência do laminado de FV/epóxi.

**Tabela 4.10** – Temperaturas de transição vítrea obtidas a partir das curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  em relação a frequência para o laminado FV/epóxi

| Frequência (Hz) | E' (°C) | E'' (°C) | Tan $\delta$ |
|-----------------|---------|----------|--------------|
| 0,5             | 130,6   | 137,7    | 148,2        |
| 1               | 131,3   | 140,7    | 150,7        |
| 2               | 133,0   | 142,0    | 151,1        |
| 5               | 134,9   | 145,2    | 153,8        |
| 10              | 135,9   | 146,7    | 157,0        |

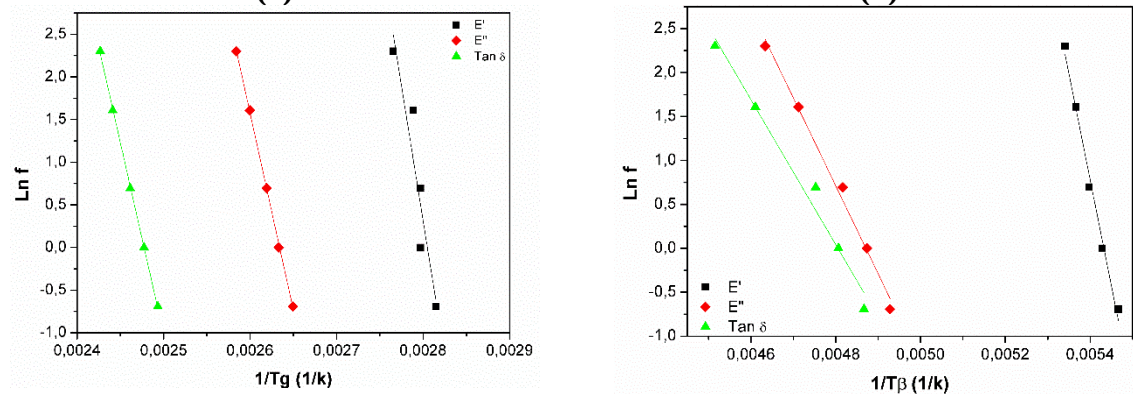
**Fonte:** Autoria própria

A Tabela 4.10 mostra como a frequência influencia o valor da transição vítrea, deslocando-a para maiores temperaturas, como já observado para os laminados de FC/epóxi, híbrido 1 e híbrido 2. Observa-se nas Tabelas 4.7 a 4.10 que os valores da Tg para cada compósito apresentaram uma pequena diferença. Isto ocorre porque as fibras possuem naturezas diferentes, por tanto se comportam de maneira diferente, e além disso, a fibra tem influência no volume livre das cadeias poliméricas (HAMEED *et al.*, 2007), a mudança da fibra e sua configuração faz com que ocorra essa variação.

Com os valores apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6 pode-se realizar o cálculo da energia de ativação da epóxi sem reforço, sendo o valor obtido a partir da inclinação da reta gerada no gráfico, no qual as abscissas representam o inverso da Tg ou  $T_{\beta}$  e as ordenadas o logaritmo da frequência (FENG; GUO, 2016).

As Figuras 4.16-a e 4.16-b apresentam a relação de  $\ln f$  vs  $1/T_g$  e a relação de  $\ln f$  vs  $1/T_{\beta}$ , respectivamente, através deste gráfico é possível obter a energia de ativação da epóxi sem reforço, que está apresentada na Tabela 4.11.

**Figura 4.16** – Relação entre  $\ln f$  vs  $1/T_g$  para epóxi sem reforço: (a)  $T_g$ , (b)  $T_\beta$



Fonte: Autoria própria

Na Tabela 4.11 observa-se que, a  $E_a$  obtida pelo módulo de armazenamento (7,6 kJ/mol) é maior que a obtida pelo módulo de perda (5,5 kJ/mol) e pela  $\tan \delta$  (5,4 KJ/mol). Isto indica que quando o material está no regime elástico, para que ocorra qualquer movimentação na molécula (Lorandi; Cioffi; Ornaghi, 2016), é requerida uma maior energia do que quando está no regime viscoso. E na transição  $\beta$  os valores de energia são menores. Isto indica que para ocorrer qualquer movimentação relacionada a esta transição é necessária uma menor energia do que para a  $T_g$ .

**Tabela 4.11** – Energia de Ativação da epóxi sem reforço

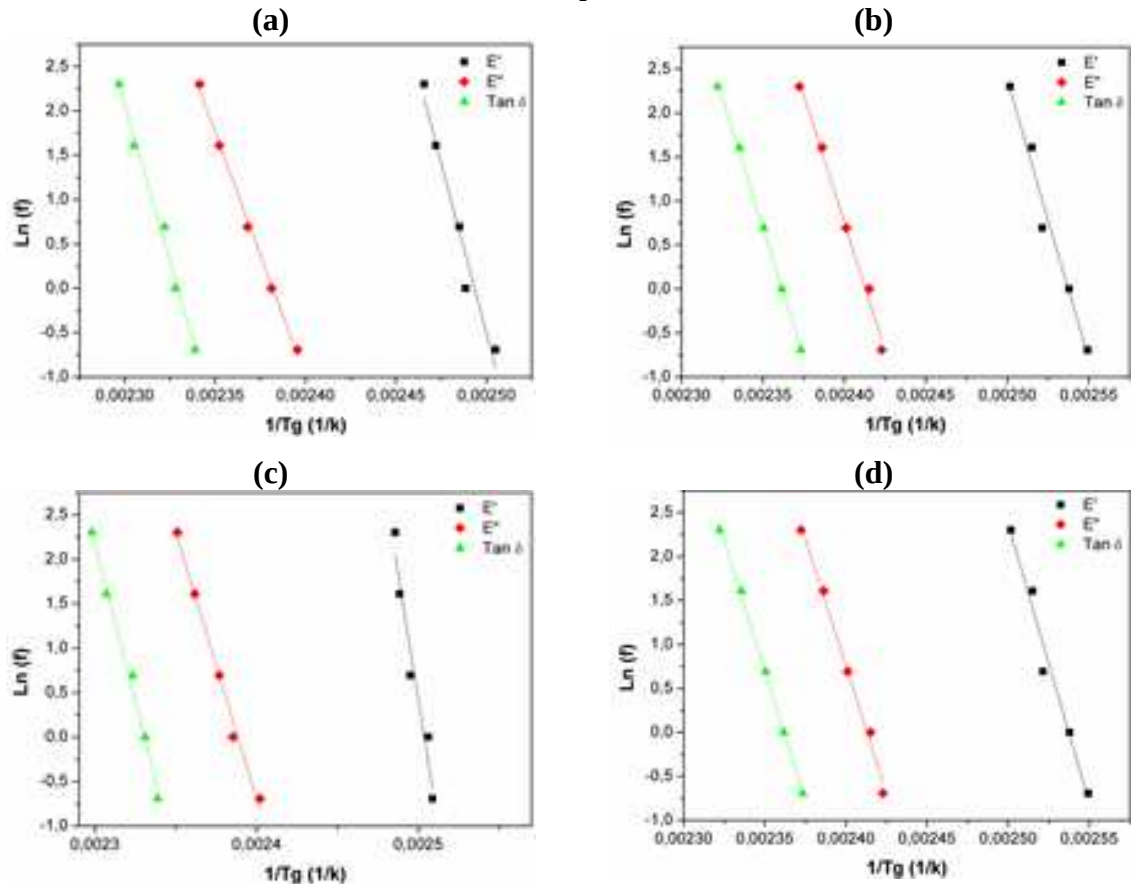
| Transição                           | Energia de Ativação (KJ/mol) |       |               |
|-------------------------------------|------------------------------|-------|---------------|
|                                     | $E'$                         | $E''$ | $\tan \delta$ |
| <b>Transição Vítrea</b>             | 7,61                         | 5,55  | 5,39          |
| <b>Transição <math>\beta</math></b> | 2,90                         | 1,21  | 0,99          |

Fonte: Autoria própria

Por meio das Tabela 4.7 a 4.10 pode-se realizar o cálculo da energia de ativação dos compósitos. A Figura 4.17, apresenta a relação de  $\ln f$  vs  $1/T_g$  e a Tabela 4.12 apresenta os valores da energia de ativação dos compósitos.



**Figura 4.17** – Relação entre  $\ln f$  vs  $1/T_g$  : (a) FC/epóxi, (b) híbrido 1, (c) híbrido 2, (d) FV/epóxi



**Fonte:** Autoria própria

Assim, através do valor da inclinação das retas, foi possível calcular a energia de ativação para atingir a  $T_g$  por meio do módulo de armazenamento, módulo de perda e de  $\tan \delta$  para todos os compósitos. Esses valores estão sendo apresentados na Tabela 4.12.

**Tabela 4.12** – Energia de Ativação dos compósitos para os módulos de  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$

| Compósitos | Energia de Ativação (kJ/mol) |       |               |
|------------|------------------------------|-------|---------------|
|            | $E'$                         | $E''$ | $\tan \delta$ |
| FC/epóxi   | 637,8                        | 459,9 | 582,3         |
| Híbrido 1  | 943,6                        | 497,3 | 590,7         |
| Híbrido 2  | 526,4                        | 482,4 | 491,5         |
| FV/epóxi   | 526,4                        | 483,4 | 491,5         |

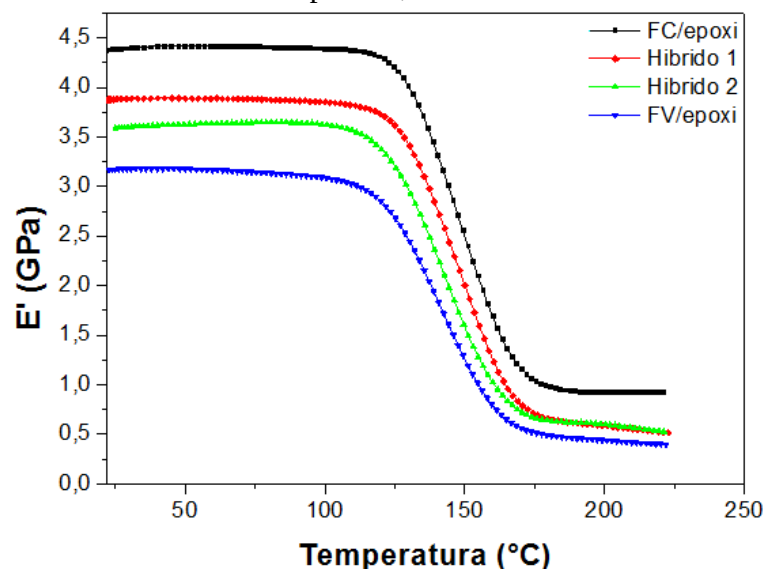
**Fonte:** Autoria própria

Pode-se notar que o híbrido 1 em relação a todos os outros compósitos tem maior energia de ativação, o que mostra que este tem maior restrição de mobilidade das cadeias, associada a uma ligação interfacial fibra/matriz mais forte (FENG, GUO, 2016; LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016). Além disso, quando se compara os valores da energia de ativação da epóxi

sem reforço (Tabela 4.7) com a dos compósitos observa-se um aumento de cem vezes ou mais, o que mostra que as fibras influenciam na mobilidade da cadeia polimérica, restringindo a sua mobilidade.

As Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 apresentam os gráficos de módulo de armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  para todos os compósitos na frequência de 1 Hz (esta frequência foi escolhida, porque ela é a referência para a maioria das análises de DMA), respectivamente. Os gráficos foram plotados com o objetivo de comparar o comportamento viscoelástico entre todos os compósitos.

**Figura 4.18** – Curva do módulo de armazenamento em função da temperatura dos compósitos, em 1 Hz



**Fonte:** Autoria própria

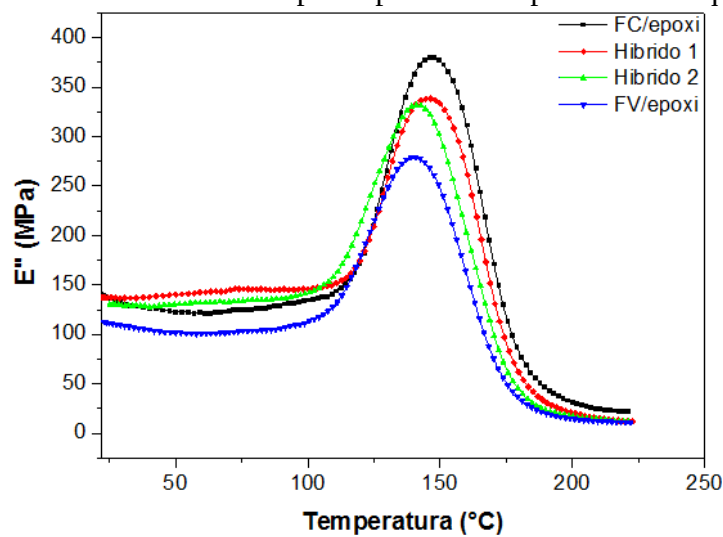
A Figura 4.18 mostra que o compósito de fibra de carbono apresentou um maior valor de módulo de armazenamento, quando comparado com os outros compósitos. Considerando-se que cada fibra tem valor de módulo diferente, de acordo com a literatura, fazendo com que seu comportamento seja diferente. Os compósitos híbridos apresentaram um efeito de sinergia híbrida positiva, pois os valores do módulo dos compósitos híbridos estão entre os valores associados ao dos laminados de apenas um reforço.

Além do efeito híbrido positivo, comparando-se os compósitos híbridos, é observada uma diminuição do módulo (Híbrido 1 > Híbrido 2), que pode estar associado à diferença na arquitetura desses compósitos híbridos. Fenômeno também observado no trabalho de Murugan; Ramesh; Padmanabhan (2014), sendo que nesse trabalho da literatura, o valor do módulo de armazenamento do híbrido foi ainda maior que o de todos os compósitos e os autores

associaram esse comportamento a mudança de arquitetura dos laminados.

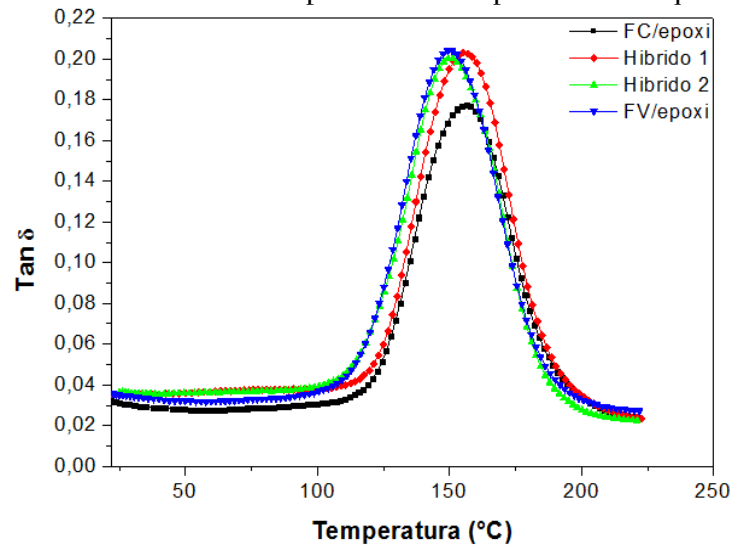
O módulo de armazenamento tem correlação com a rigidez do material (ASHORI; MENBARI; BAHRAMI, 2016). Assim, foi possível observar que o compósito de fibra de carbono apresentou maior rigidez do que os outros compósitos. Outro fato observado foi que os híbridos apresentaram maiores valores de módulo do que o compósito de FV, mostrando que a configuração dos híbridos teve influência neste valor. Portanto, a configuração modifica esta resposta.

**Figura 4.19** – Curvas do módulo de perda para os compósitos na frequência de 1 Hz



**Fonte:** Autoria própria

Na Figura 4.19 pode-se observar que o módulo de perda também apresentou o efeito positivo de hibridização, pois seus valores estão entre o valor do compósito de fibra de carbono e de vidro. Este fenômeno também foi observado por Murugan; Remesh; Padmanaghan, 2014, que correlacionaram este fenômeno com a influência da fibra sobre o volume livre do polímero (HAMEED *et al.*, 2007), assim, como com a relação ao tipo de fibra e arquitetura de laminado. A Figura 4.20 mostra as curvas do fator de perda para todos os compósitos analisados.

**Figura 4.20** – Curvas do fator de perda dos compósitos na frequência de 1 Hz

**Fonte:** Autoria própria

A partir da curva de  $\tan \delta$  pode-se calcular a adesão interfacial, por meio do valor da largura da metade do pico e à meia altura do pico. A Tabela 4.13 apresenta esses valores obtidos das curvas da  $\tan \delta$ .

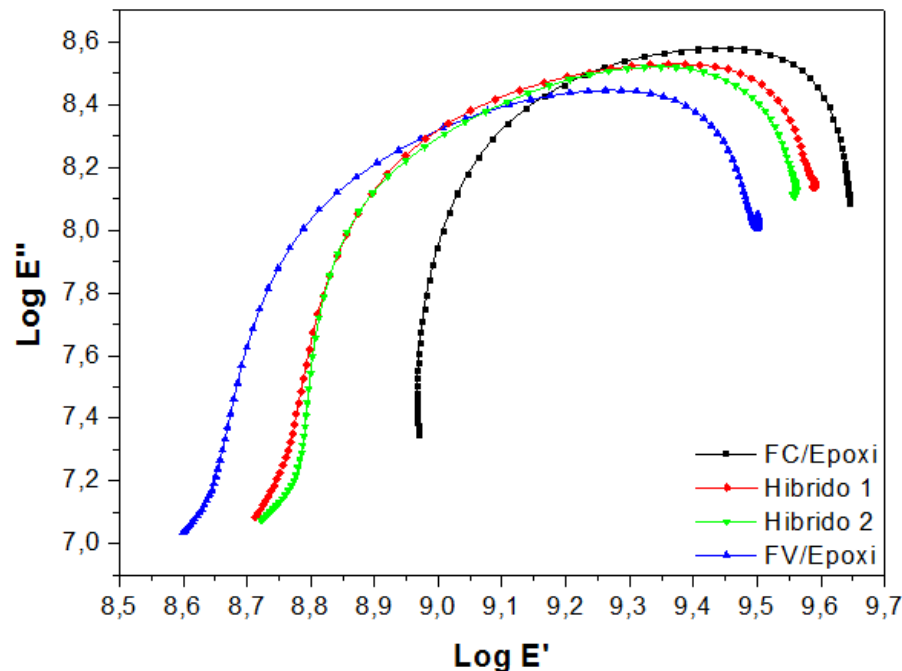
**Tabela 4.13** – Valores do pico de  $\tan \delta$ 

| Compósito | Altura do pico (mm) | Largura da meia altura (mm) |
|-----------|---------------------|-----------------------------|
| FC/Epóxi  | 59,2                | 25,0                        |
| Híbrido 1 | 70,7                | 26,7                        |
| Híbrido 2 | 70,0                | 26,0                        |
| FV/Epóxi  | 70,0                | 26,0                        |

**Fonte:** Autoria própria

Dessa forma, os dados sugerem que os compósitos híbridos e de vidro apresentam maiores valores de  $\tan \delta$ , melhor adesão interfacial em relação ao compósito de fibra de carbono e o híbrido 1 mostra um ligeiro aumento nesses dados que podem indicar uma melhor adesão quando comparado com os demais compósitos, este aumento do valor da  $\tan \delta$  pode estar correlacionada com a arquitetura dos compósitos, pois como esta resposta tem correlação com a capacidade do material de absorver energia. Assim, as diferentes das fibras e arquitetura dos laminados alteraram essa capacidade. Pode-se observar que efeito de hibridização positivo ocorreu.

A Figuras 4.21 apresenta a plotagem Cole-Cole, esta plotagem permite avaliar a homogeneidade dos compósitos, considerando a adição de fibras aumenta a tendência do material ser mais heterogêneo aumenta e, em se tratando de híbridos, há ainda um maior aumento da heterogeneidade.

**Figura 4.21 – Plotagem Cole-Cole**

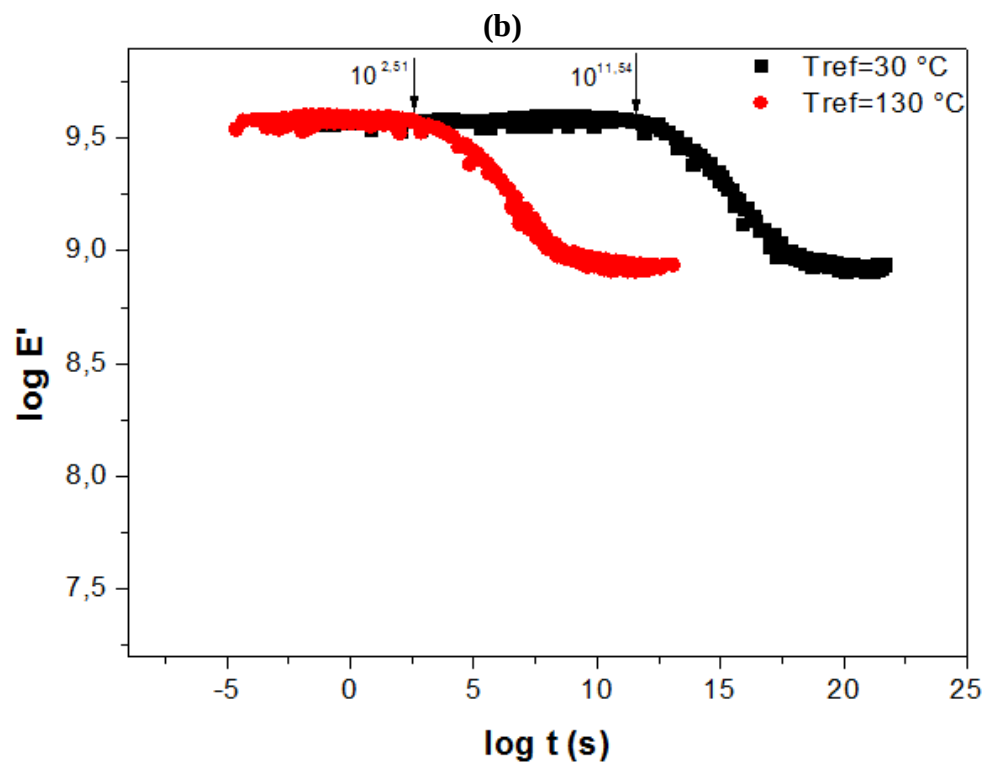
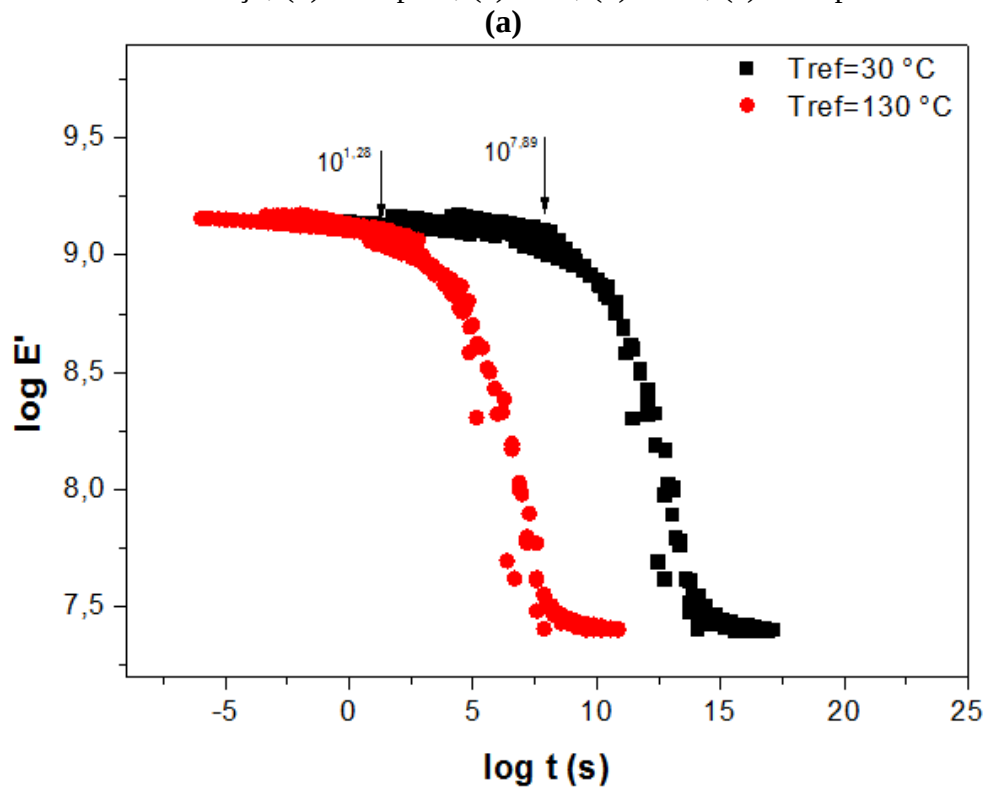
**Fonte:** Autoria própria

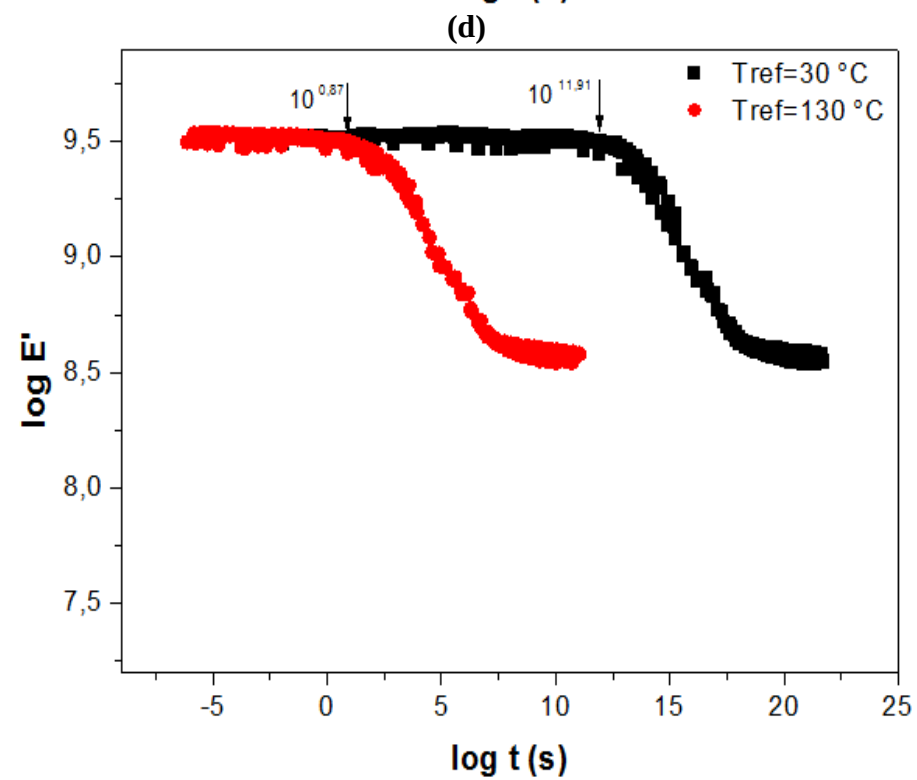
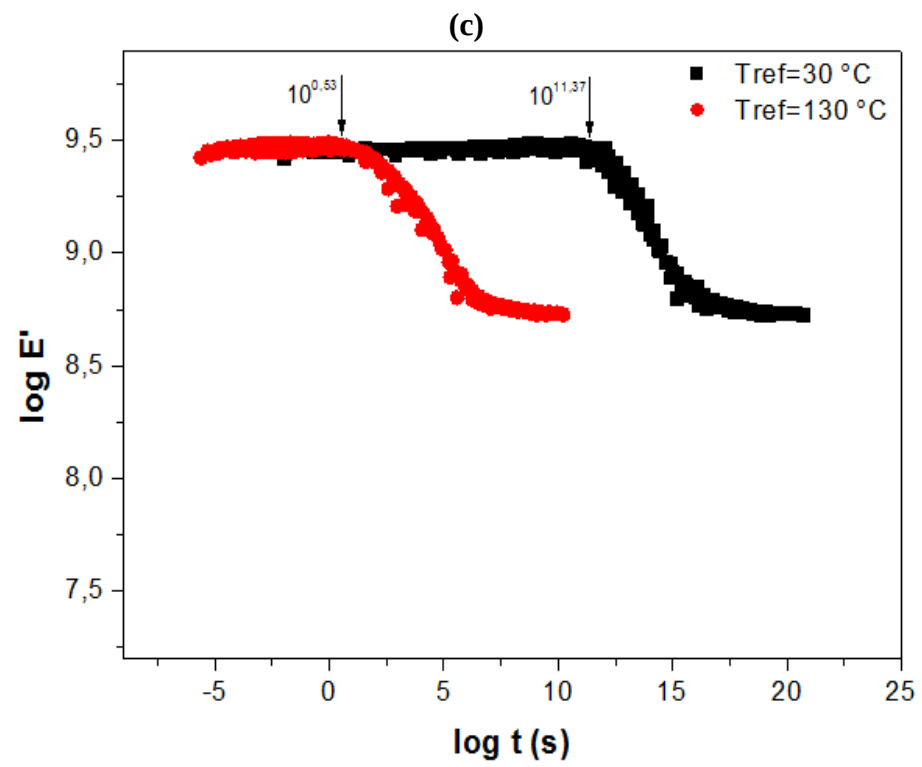
A partir da plotagem Cole-Cole a homogeneidade pode ser avaliada pelo diâmetro do semicírculo observado nas curvas. Para o laminado FC/epóxi o valor do diâmetro foi de 5,14 mm, para o híbrido 1 de 6,81 mm, para o híbrido 2 de 6,37 mm e para o FV/epóxi de 6,65 mm. Assim, foi possível observar que o compósito híbrido 1 foi o material mais heterogêneo, quando comparado com os outros compósitos. Além disso, as arquiteturas dos compósitos também alteraram a homogeneidade. Esse fenômeno é muito importante na fratura do material, pois esta pode mudar a propagação da trinca.

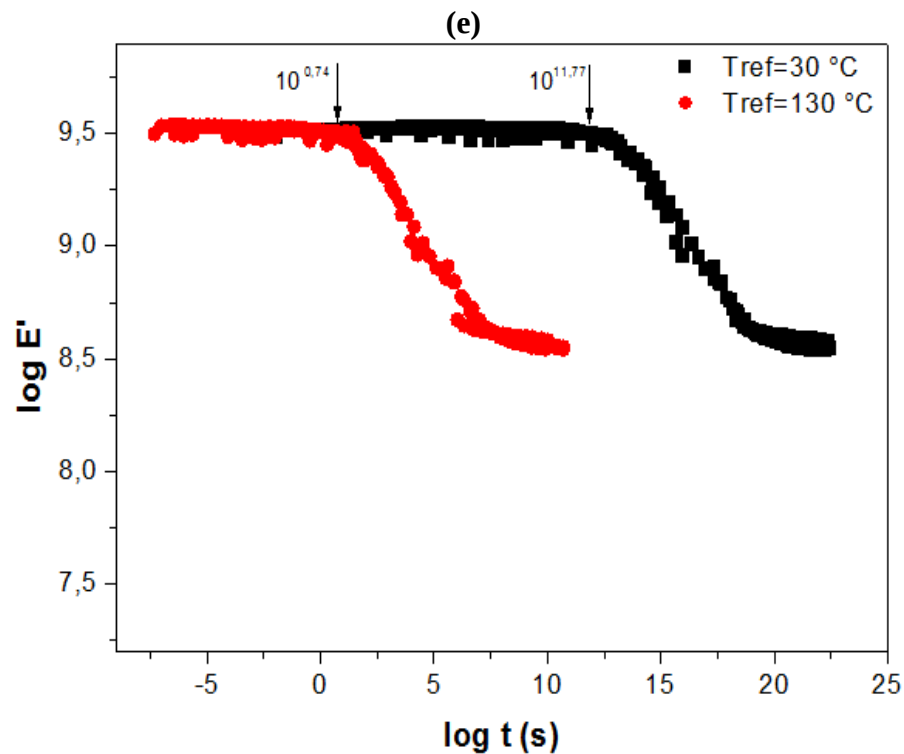
#### 4.7.2 Superposição de tempo-temperatura (tTS)

No estudo da relaxação dos polímeros e compósitos poliméricos, a literatura considera que o método mais apropriado é a superposição de tempo-temperatura (Menard, 2008), pois permite supor o tempo da relaxação, deste modo a tTs permite obter o tempo que o material leva para que ocorra a Tg. A Figura 4.22 apresenta a tTS para a epóxi sem reforço, FC/Epóxi, HC1, HC2 e FV/epóxi, respectivamente.

**Figura 4.22** - Superposição de Tempo-Temperatura (tTS) de todos os materiais: (a) epóxi sem reforço; (b) FC/Epóxi; (c) HC1; (d) HC 2; (e) FV/Epóxi







**Fonte:** Autoria própria

Na Figura 4.23-a observou-se que, para a temperatura de 30 °C, o tempo para que ocorresse a relaxação do polímero foi de  $10^{7,89}$  s, cerca de 2,5 anos, e que na de 130 °C foi de  $10^{1,28}$  s ( $\approx 19$  s), mostrando como a temperatura influencia no tempo de relaxação da epóxi curada. Na Figura 4.23-b o tempo de relaxação, para a temperatura de 30 °C, foi de  $10^{11,54}$  s ( $\approx 11$  mil anos) para  $t_{ref}$  de 130 °C foi de  $10^{2,51}$  s ( $\approx 5$  min) e para o híbrido 1 (Fig 4.23-c) na temperatura de 30 °C foi de  $10^{11,37}$  (7,4 mil anos) e para a 130 °C foi de  $10^{0,53}$  s (3,38 s). Para o Híbrido 2 (Fig 4.23-d), na temperatura de 30 °C, o tempo para atingir o patamar viscoso foi de  $10^{11,91}$  ( $\approx 25$  mil anos) e na temperatura de 130 °C, cerca de  $10^{0,87}$  s ( $\approx 7$  s) e para o laminado de vidro/epóxi (Fig 4.26-e) na temperatura de 30 °C  $10^{11,77}$  ( $\approx 18$  mil anos), para temperatura de 130 °C cerca de  $10^{0,74}$  s (5,49 s).

Deste modo, observa-se que a adição de fibra influencia na mobilidade da cadeia (FENG; GUO, 2016; LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016), modificando o tempo de relaxação; pode-se observar que a fibra restringe a movimentação das cadeias quando a temperatura de referência é 30°C em mais de mil anos, esse dado corrobora com os que foram obtidos na Tabela 4.11 a 4.12, que mostram que a energia de ativação dos compósitos foi maior que a do polímero sem reforço, demonstrando a influência da fibra.

O deslocamento da  $t_{TS}$  para a temperatura ambiente mostrou um aumento da vida útil de

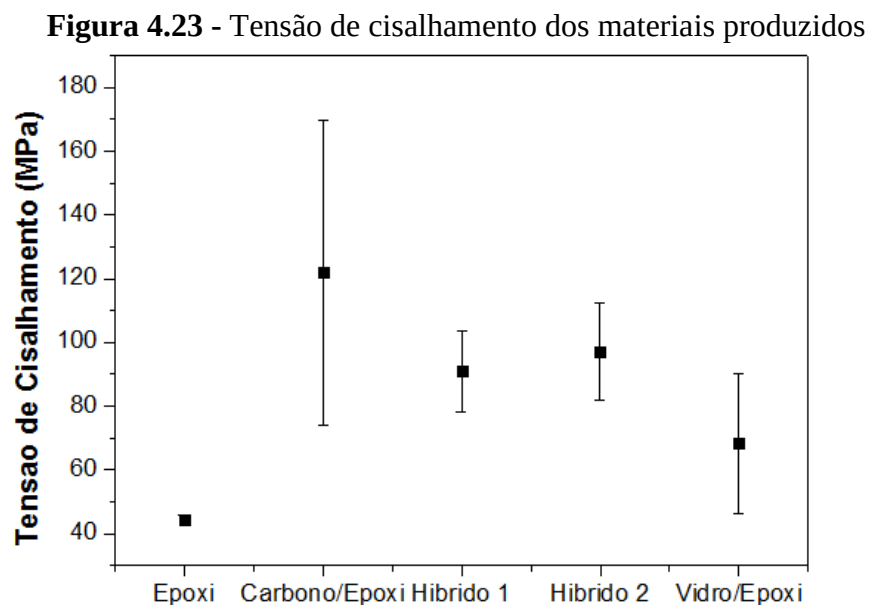


cerca de milhares de anos, (MENARD, 2008; NAYA *et al.*, 2013; LI, 2000; VAN GRUP; PALMEN, 1998). Assim, para realizar esta análise na temperatura ambiente demoraria mais de mil anos para que algo acontecesse com os compósitos.

#### 4.8 Ensaio de Cisalhamento Interlaminar

O ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar foi realizado com o objetivo de observar a resistência ao cisalhamento dos compósitos e o efeito híbrido a partir dessa propriedade. Pois, como trata-se de compósitos para aplicação aeronáutica, compreender a tensão de cisalhamento é importante.

Normalmente, este ensaio é utilizado para avaliar a adesão interfacial de compósitos, como nos trabalhos Jang; Yang, 2000; Park; Kim, 2000, nos quais fibras tratadas e não tratadas são utilizadas. Porém, nesses trabalhos não se alteravam os tipos de fibras, o que não ocorre no estudo atual. A Figura 4.23 apresenta o gráfico da tensão de cisalhamento *versus* materiais da resina e dos compósitos.



**Fonte:** Autoria própria

Foi possível notar que o laminado de fibra de carbono ( $139 \text{ MPa} \pm 32$ ) apresentou maior resistência ao cisalhamento quando comparado com o vidro/epóxi ( $69 \text{ MPa} \pm 21$ ). Para o híbrido 1 ( $90 \text{ MPa} \pm 12$ ) e híbrido 2 ( $96 \text{ MPa} \pm 15$ ) notou-se que os valores de resistência ao cisalhamento estão entre os dos compósitos com FC e FV, mostrando o efeito de hibridização positivo no comportamento de cisalhamento. Para que esse valor tenha sido positivo, os valores

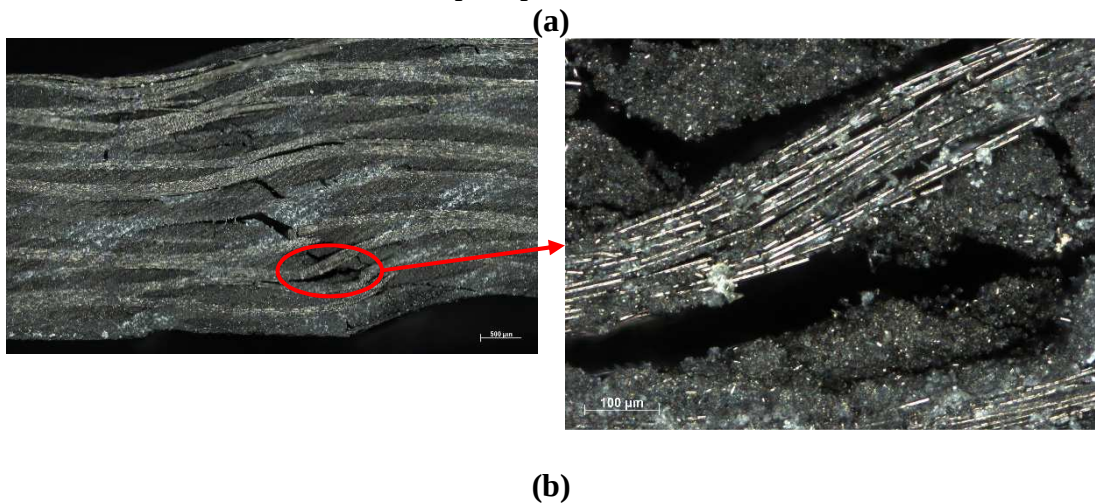
dos híbridos devem estar entre os valores dos laminados de só um reforço (YU *et al.*, 2015; GUERMAZI *et al.*, 2014; DONG; DAVIES, 2014; DONG, DAVIES, 2015), além de se obter compósitos com resistências mecânicas próximas à do compósito de FC com um menor custo, pois a FV é mais barata.

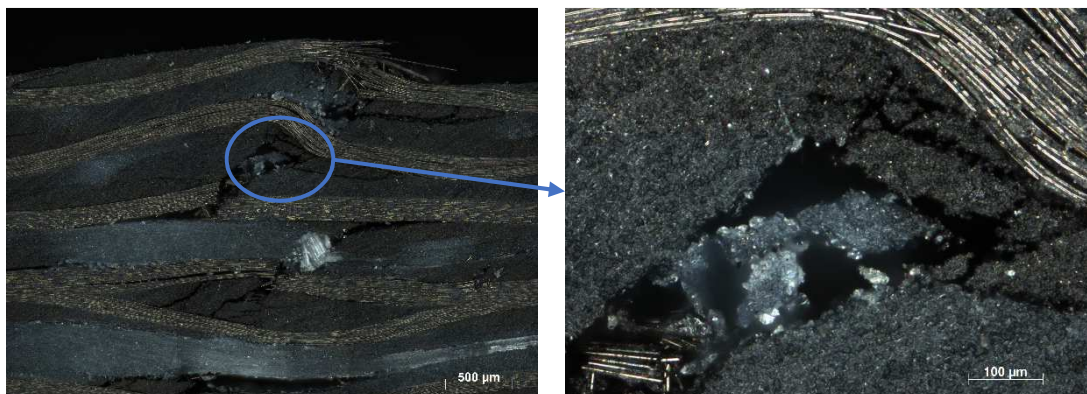
No mesmo gráfico, observou-se também que, para a epóxi curada, o desvio padrão não foi significativo como para os compósitos, confirmando a heterogeneidade causada pela adição de fibras na resina. Além disso, foi observado que o compósito de FC/epóxi apresentou maior desvio padrão, o que pode ter correlação com o maior volume de vazios apresentados no compósito.

#### 4.8.1 Análise Microscópica

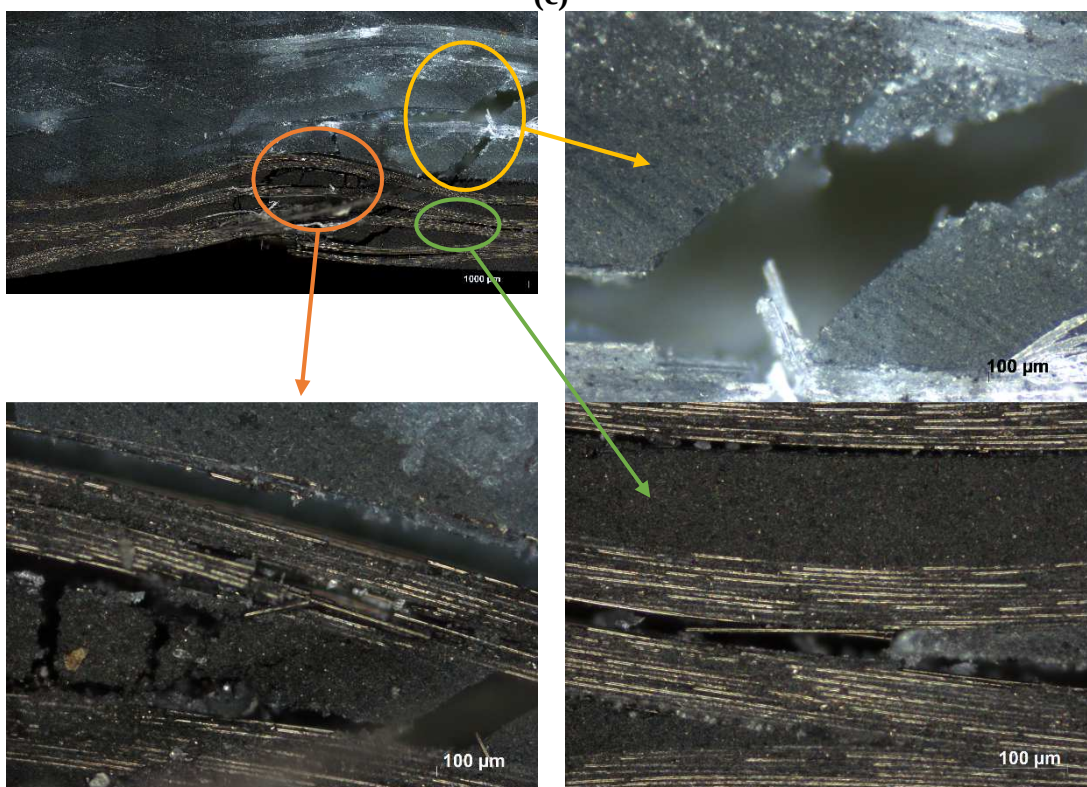
A Figura 4.24 apresenta a análise de microscopia dos compósitos após o ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar, esta análise foi realizada para promover a validação do ensaio e analisar a fratura por cisalhamento.

**Figura 4.24** – Microscopia ótica dos compósitos analisados por Ensaio de Cisalhamento Interlaminar: (a) FC/epóxi, (b) híbrido 1, (c) híbrido 2, (d) FV/epóxi parte superior, (e) FV/epóxi parte inferior.

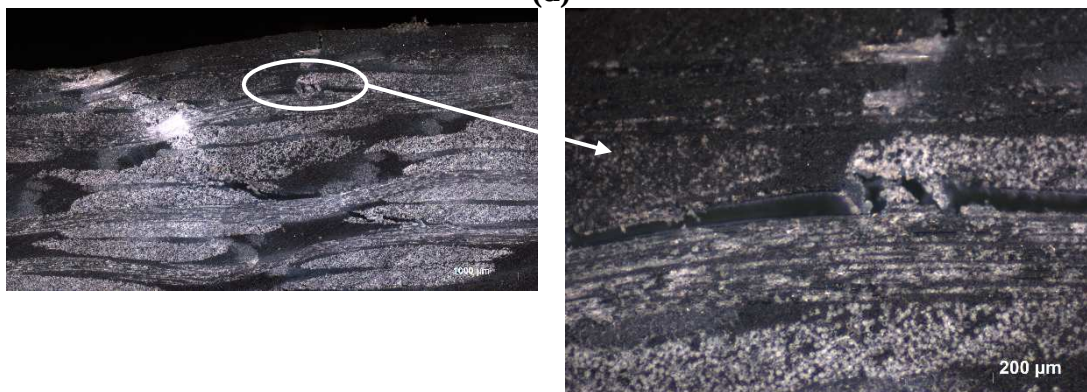




(c)

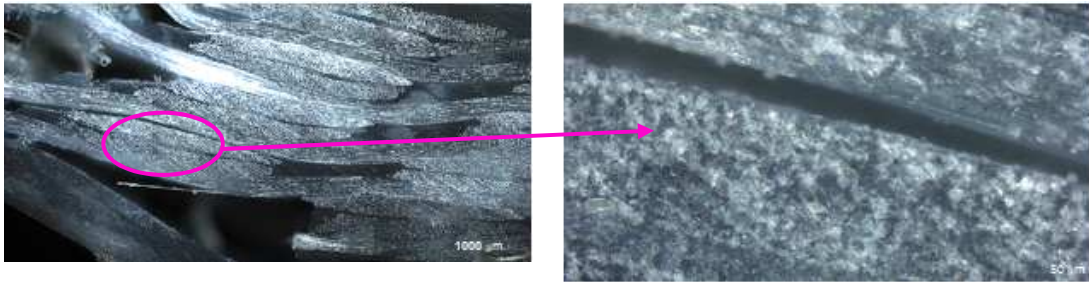


(d)



(f)





**Fonte:** Autoria própria

Nas imagens da Figura 4.24 pode-se observar que em todos os laminados ocorreu o cisalhamento interlaminar, comportamento semelhante foi reportado por Costa; Botelho; Pardini (2011), que fizeram ensaio de ILSS em compósitos condicionados e não condicionados de fibra de carbono.

Para a validação dos corpos de prova ensaio por cisalhamento, de acordo com Botelho; Rezende (2002) os modos de falha válidos são: cisalhamento simples, cisalhamento múltiplo, cisalhamento com flexão. E neste trabalho, o modo de falha apresentado foi o cisalhamento com flexão em todos os casos.

A forma como acontece a falha nos polímeros tem correlação com a sua estrutura molecular do polímero, a geometria da amostra, o método de processamento e o tipo de reforço (CIOFFI; *et al.*, 2010).

Portanto, como pode-se observar na Figura 4.24 para cada compósito, o modo de falha aconteceu de forma diferente. No compósito de FC/epóxi a trinca começa a propagar na região da matriz para fibra ela muda de direção, nos híbridos além de ocorrer a mudança de direção da trinca entre os reforços e a matriz, ocorreu também entre as fibras e no laminado de FV/epóxi entre as camadas  $0^{\circ}/90^{\circ}$ .

Por meio da Figura 4.24-a observa-se que quando a trinca passa através da interface fibra/matriz, ela muda de direção, como pode ser observado na ampliação do círculo vermelho.

No híbrido 1 (Fig. 4.24-b) observa-se que a trinca muda de direção quando está entre a região FC e FV, como indicado na ampliação correspondente ao círculo azul, também pode-se observar o cisalhamento na matriz. Este comportamento também foi observado por Li; Xie; Ma (2015); Fan; Santare; Advani (2008) que estudaram o cisalhamento interlaminar em compósitos híbridos de reforços naturais.

No híbrido 2 (Fig. 4.24-c) nota-se que o comportamento da trinca foi diferente quando comparado com o híbrido 1. Nas regiões que só compreende FV (ampliação correspondente ao círculo amarelo) observa-se o mesmo comportamento do laminado de FV/epóxi; do mesmo modo para a região apenas de FC (ampliação circulada de laranja e verde) houve o

comportamento semelhante ao laminado só de FC. No laminado de FV/epóxi (Fig. 4.24 – d e f) nota-se nas ampliações representadas pelos círculos branco e rosa o processo de cisalhamento nesse laminado.

As análises microscópicas dos híbridos 1 e 2 corroboram com os resultados de DMA, pois pode-se observar que no híbrido 1 existe uma dificuldade na propagação da trinca na região de interface fibra/matriz e das duas fibras com a matriz. No híbrido 2 tem-se regiões só de FC e só de FV, tendo só duas regiões de o encontro das duas fibras e nas regiões só de FC teve-se o mesmo comportamento que o laminado de FC e do mesmo modo que para região de FV, o que influenciou os valores de DMA.

Desta maneira, pode-se constatar que os híbridos têm o comportamento da fratura diferente dos compósitos de apenas um reforço, associado a adição de duas fibras, além disso o modo como o laminado é configurado também influencia como pode ser observado neste estudo.

## 5 CONCLUSÃO

Diante de todos os resultados pode-se concluir que os diferentes tipos de reforços influenciam as propriedades viscoelásticas e, com a variação de frequência nota-se que tanto para a epóxi sem reforço quanto os compósitos apresentam uma variação no valor da Tg. Além disso, com a adição da fibra, a mobilidade da cadeia é reduzida que pode ser confirmado pelo cálculo de Ea.

Cada híbrido teve comportamento diferente, o que pode ser associado a diferença na arquitetura. O híbrido 1 apresentou maior restrição na mobilidade das cadeias. O híbrido 2 teve um comportamento mais próximo que a do laminado de FV, isto pode ser explicado por meio da microscopia ótica dos laminados.

Para o híbrido 1 foi observado que a propagação da trinca além de encontrar um obstáculo na região fibra/matriz, tem também este obstáculo na região de transição de fibras diferentes e por sua vez, no híbrido 2 só existe duas regiões nas quais as duas fibras diferentes se encontram que são as regiões da FV com FC, o que proporcionou a modificação no seu comportamento em todas as análises.

Os compósitos apresentados nesse trabalho para utilização em aplicações estruturais verticais, tem uma vida útil muito atraente, pois a adição de reforço a matriz faz como que o material tenha sua vida útil prolongada em milhares de anos, isto é uma característica muito importante para garantir que o material que esteja em serviço não tenha ocorrido mudanças em suas propriedades mecânicas.

Além de que os híbridos combinaram as vantagens e diminuído as desvantagens, fazendo com que este material tenha viabilidade na utilização na indústria aeronáutica, e a diminuição do custo devido a FV ser mais barata que a FC.

## REFERÊNCIAS

- ASHORI, A.; MENBARI, S.; BAHRAMI, R. Mechanical and thermo-mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites using exfoliated graphene nanoplatelets coating. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 38, p. 37–42, 2016.
- BODAGHI, M.; CRISTÓVÃO, C.; GOMES, R.; CORREIA, N.C. Experimental characterization of voids in high fibre volume fraction composites processed by high injection pressure RTM. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 82, p. 88–99, 2016.
- BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. Caracterização mecânica de compósitos de poliamida/fibra de carbono via ensaios de cisalhamento interlaminar e de mecânica da fratura. **Polímeros**, v. 12, n. 3, p. 153-163, 2002.
- BROCKS, T.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Effect of fiber surface on flexural strength in carbon fabric reinforced epoxy composites. **Applied Surface Science**, v. 274, p. 210-216, 2013.
- CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química nova**, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.
- CHEN, L.; CHIU, T-C.; CHEN, T-C.; CHUNG, M-H.; YANG, □-F.; LAI, Y-S. Using DMA to simultaneously acquire Young's relaxation modulus and time-dependent Poisson's ratio of a viscoelastic material. **Procedia Engineering**, v. 79, p. 153 – 159, 2014.
- CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C.; CAMARGO, J. A. M.; REZENDE, M. C.; ORTIZ, E. C.; AMBROSIO, L. Fractography analysis and fatigue strength of carbon fiber/RTM6 laminates. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 15, p. 3609-3614, 2010.
- COSTA, A. □; BOTELHO, E. C.; □ARDINI, L. C. Efeito da degradação ambiental nas propriedades de cisalhamento de compósitos PPS/fibra de carbono. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 161-167, 2011.
- DENG, S.; HOU, M.; YE, L. Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data. **Polymer testing**, v. 26, p. 803-813, mai. 2007.
- DEVILLARD, M.; HSIAO, K-T.; GOKCE, A.; ADVANI, S. G. On-line Characterization of Bulk Permeability and Race-tracking During the Filling Stage in Resin Transfer Molding Process. **Journal of Composite Materials**, Vol. 37, No. 17/2003
- DONG, C.; DAVIES, I. J. Flexural and tensile moduli of unidirectional hybrid epoxy composites reinforced by S-2 glass and T700S carbon fibres. **Materials & Design**, v. 54, p. 893-899, 2014.
- DONG, Ch.; DAVIES, I. J. Flexural strength of bidirectional hybrid epoxy composites reinforced by E glass and T700S carbon fibres. **Composites Part B: Engineering**, v. 72, p. 65-71, 2015.

DONG, L.; KIM, B.; LOCQUET, A.; MCKEON, P.; DECLERCQ, N.; CITRIN, D.S. Nondestructive evaluation of forced delamination in glass fiber-reinforced composites by terahertz and ultrasonic waves. **Composites Part B: Engineering**, v. 79, pp. 667-675, 2015.

ENDRUWEIT, A.; ZENG, X.; LONG, A. C. Effect of specimen history on structure and in-plane permeability of woven fabrics. **Journal of Composite Materials**, v. 49, n. 13, p. 1563-1578, 2015.

FAN, Z.; SANTARE, M. H.; ADVANI, S. Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes. **Composites Part A**, v. 39, p.540-554, 2008.

FARIA, R.; DUNCAN, J. C.; BRERETON, R. G. Dynamic Mechanical analysis and chemometrics for polymer identification. **Polymer Testing**, v. 26, p. 402-412, 2007.

FENG, J.; GUO, Z. Temperature-frequency-dependent mechanical properties model of epoxy resin and its composites. **Composite Part B**, v. 85, p. 161-169, 2016.

GOERTZEN, W. K.; KESSLER, M. R. Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair. **Composites Part B: Engineering**, v. 38, n. 1, p. 1-9, 2007.

GRACIA-FERNÁNDEZ, C.A.; GÓMEZ-BARREIRO, S.; LÓPEZ-BECEIRO, J.; SAAVEDRA, J. T.; NAYA, S.; ARTIAGA, R. Comparative study of the dynamic glass transition temperature by DMA and TMDSC. **Polymer Testing**, v. 29, p. 1002-1006, set. 2010.

GRANDE, A. M.; DI LANDRO, L.; BETTINI, □; BALDI, A.; SALA, G. RTM process monitoring and strain acquisition by fibre optics. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 3497-3502, 2011.

GUERMAZI, N.; HADDAR, N.; ELLEUCH, K.; AYEDI, H.F. Investigations on the fabrication and the characterization of glass/epoxy, carbon/epoxy and hybrid composites used in the reinforcement and the repair of aeronautic structures. **Materials & Design**, v. 56, p.714-724, abr. 2014.

HAMEED, N.; SREEKUMAR, P. A.; FRANCIS, B.; YANG, W.; THOMAS, S. Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly (styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 12, p. 2422-2432, 2007.

HAN, S. H.; CHO, E. J.; LEE, H. C.; JEONG, K.; KIM, S. S. Study on high-speed RTM to reduce the impregnation time of carbon/epoxy composites. **Composite Structures**, v. 119, p. 50-58, 2015.

IDICULA, M.; MALHOTRA, S. K.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, n 7, p. 1077-1087, 2005.



JANG, J.; YANG, H. The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites. **Journal of materials science**, v. 35, n. 9, p. 2297-2303, 2000.

KATNAM, K. B.; DA SILVA, L. F. M.; YOUNG, T. M. Bonded repair of composite aircraft structures: A review of scientific challenges and opportunities. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 61, p. 26-42, 2013.

KAYNAK, C.; AKGUL,  $\square$ ; ISITMAN, N. A. Effects of RTM Mold Temperature and Vacuum on the Mechanical Properties of Epoxy/Glass Fiber Composite Plates. **JOURNAL OF COMPOSITE MATERIALS**, v. 42, p. 1505-1521, 2008.

KEUSCH, S.; HAESSLER, R. Influence of surface treatment of glass fibres on the dynamic mechanical properties of epoxy resin composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 8, p. 997-1002, 1999.

KHALIL, H. A., HANIDA, S., KANG, C. W., FUAAD, N. N.. Agro-hybrid composite: the effects on mechanical and physical properties of oil palm fiber (EFB)/glass hybrid reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 26, n. 2, p. 203-218, 2007.

KORICHO, E. G.; KHOMENKO, A.; HAQ, M.; DRZAL, L. T.; BELINGARDI, G.; MARTORANA, B. Effect of hybrid (micro- and nano-) fillers on impact response of GFRP composite. **Composite Structures**, v. 134, p.789-798, dec. 2015.

LAURENZI, S.; GRILLI, A.; PINNA, M.; DE NICOLA, F.; CATTANEO, G.; MARCHETTI, M. Process simulation for a large composite aeronautic beam by resin transfer molding. **Composites Part B: Engineering**, v. 57, p. 47-55, 2014.

LE, M. Q.; CAÑASAL, J-F.; LALLART, M.; HEBRARD, Y.; HAM, A. V. D.; REFFE, N.; GEYNET, L.; COTTINET,  $\square$ -J. Review on energy harvesting for structural health monitoring in aeronautical applications. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 79, p. 147-157, 2015.

LEVY NETO, F.;  $\square$ ARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgar Blücher, 1 ed., 2006.

LI, R. Time-temperature superposition method for glass transition temperature of plastic materials. **Materials Science and Engineering: A**, v. 278, n. 1, p. 36-45, 2000.

LI, Y.; XIE, L.; MA, H. Permeability and mechanical properties of plant fiber reinforced hybrid composites. **Materials & Design**, v. 86, p. 313-320, 2015.

LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI JR, H. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of Polymeric Composite Materials. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 1, p. 48-60, 2016.

LUO, W.; WANG, C.; HU, X.; YANG, T. Long-term creep assessment of viscoelastic polymer by time-temperature-stress superposition. **Acta Mechanica Solida Sinica**, v. 25, n. 6, p. 571-578, 2012.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**. CRC press, 2008.

MIYANO, Y.; NAKADA, M.; CAI, H. Formulation of long-term creep and fatigue strengths of polymer composites based on accelerated testing methodology. **Journal of composite materials**, v. 42, p. 1897 – 1919, 2008.

MOUTON, S.; TEISSANDIER, D.; SEBASTIAN, □; NADEAU, J. □ Manufacturing requirements in design: The RTM process in aeronautics. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 1, p. 125-130, 2010.

MURUGAN, R.; RAMESH, R.; □ADMANABHAN, K. Investigation on static and dynamic mechanical properties of epoxy based woven fabric glass/carbon hybrid composite laminates. **Procedia Engineering**, v. 97, p. 459-468, 2014.

NAIK, N.K.; SIRISHA, M.; INANI, A. □ermeability characterization of polymer matrix composites by RTM/VARTM. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 65, p. 22-40, 2014.

NAYA, S.; MENESES, A.; TARRÍO-SAAVEDRA, J.; ARTIAGA, R.; LÓPEZ-BECCEIRO, J.; GRACIA-FERNÁNDEZ, C. New method for estimating shift factors in time–temperature superposition models. **Journal of Thermal Analysis & Calorimetry**, v. 113, p. 453-460, 2013.

ORNAGHI JR., H.; SILVA, L. H. S. P. D.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Hybridization effect on the mechanical and dynamic mechanical properties of curaua composites, *Materials Science and Engineering: A*, 528, pp. 7285–7289, 2011

OSELI, A.; AULOVA, A.; GERGESOVA, M.; EMRI, I. Time-Temperature superposition in linear and non-linear domain. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, p. 1118 – 1123, 2016.

PARK, S-J.; KIM, M-H. Effect of acidic anode treatment on carbon fibers for increasing fiber-matrix adhesion and its relationship to interlaminar shear strength of composites. **Journal of materials science**, v. 35, n. 8, p. 1901-1905, 2000.

PAZOS-OSPINA, J.F.; EALO, J.L.; AMACHO, J. C. New dual-focalization ferroelectret-based array for air-coupled ultrasonic inspection of textiles. **NDT & E International**, v.74, pp. 50-57, 2015

POGANY, G.A. Gamma relaxation in epoxy resins and related polymers. *Polymer*, v.11, p. 66-78, 1970

POTHAN, L. A.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 283-293, 2003.

REZAEI, F.; YUNUS, R.; IBRAHIM, N. A. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Materials & Design**, v. 30, n. 2, p. 260-263, 2009.

ROULEAU, L.; DEÜ, J. F.; LEGAY, A.; LE LAY, F. Application of Kramers–Kronig relations to time–temperature superposition for viscoelastic materials. **Mechanics of Materials**, v. 65, p. 66-75, 2013.

SABA, N. ; PARIDAH, M.T.; ABDAN, K.; IBRAHIM, N.A. Dynamic mechanical properties of oil palm nano filler/kenaf/epoxy hybrid nanocomposites. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 133–138, Oct. 2016.

SANCHIS, M.J.; DÍAZ-CALLEJA, R.; ELISSOU, O.; GARGALLO, L.; RADİÇ, D. Dynamic mechanical and dielectric relaxations in poly(di-n-chloroalkylitaconates). **Polymer**, v. 45, p. 1845-1855, 2004.

SCHMIDT, T. M., GOSS, T. M., AMICO, S. C., LEKAKOU, C. Permeability of hybrid reinforcements and mechanical properties of their composites molded by resin transfer molding. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, n. 23, p. 2839-2850, 2009.

SETHI, S.; RAY, B. C.. Environmental effects on fibre reinforced polymeric composites: Evolving reasons and remarks on interfacial strength and stability. **Advances in colloid and interface science**, v. 217, p. 43-67, 2015.

SHARMA, M.; GAO, S.; MÄDER, E.; SHARMA, H.; WEI, L. Y.; BIJWE, J. Carbon fiber surfaces and composite interphases. **Composites Science and Technology**, v. 102, p. 35-50, 2014.

SHIINO, M. Y.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Evaluation of stitched fabric composite processed by RTM in quasi-static test. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 2603-2608, 2011..

SHOJAEI, A.; GHAFARIAN, S. R.; KARIMIAN, S. M-H. Modeling and simulation approaches in the resin transfer molding process: a review. **Polymer Composites**, v. 24, n. 4, p. 525-544, 2003.

SIMAR, A.; GIGLIOTTI, M.; GRANDIDIER, J. C.; AMMAR-KHODJA, I. Evidence of thermo-oxidation phenomena occurring during hygrothermal aging of thermosetting resins for RTM composite applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 66, p. 175-182, 2014.

SONG, J. H. Pairing effect and tensile properties of laminated high-performance hybrid composites prepared using carbon/glass and carbon/aramid fibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 79, p. 61-66, 2015.

SORRENTINO, L.; SIMEOLI, G.; IANNACE, S.; RUSSO, □ Mechanical performance optimization through interface strength gradation in PP/glass fibre reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 76, p. 201-208, 2015.

SOUTIS, C. Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction. **Materials Science and Engineering: A**, v. 412, n. 1, p. 171-176, 2005a.

SOUTIS, C. Fibre reinforced composites in aircraft construction. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 41, n. 2, p. 143-151, 2005b.

STARK, W. Investigation of the curing behavior of carbon fibre epoxy prepreg by Dynamic Mechanical Analysis DMA. **Polymer Testing**, v. 32, p. 231-239, nov. 2013.

STARK, W.; JAUNICH, M.; MCHUGH, J. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of epoxy carbon-fibre prepregs partially cured in a discontinued autoclave analogue process. *Polymer Testing*, v. 41, p. 140148, 2015.

SWOLFS, Y.; GORBATIKH, L.; VERPOEST, I. Fibre hybridisation in polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 67, pp. 181-200, 2014.

SWOLFS, Y.; MEERTEN, Y.; HINE, J.; WARD, I.; VERPOEST, I.; GORBATIKH, L. Introducing ductility in hybrid carbon fibre/self-reinforced composites through control of the damage mechanisms. **Composite Structures**, 131, 259-265, 2015.

TEREKHINA, S.; FOUVRY, S.; SALVIA, M.; BULANOV, I. An indirect method based on fretting tests to characterize the elastic properties of materials: Application to an epoxy resin RTM6 under variable temperature conditions. **Wear**, v. 269, n.7, p. 632-637, 2010.

VAIDYANATHAN, T. K.; VAIDYANATHAN, J.; CHERIAN, Z. Extended creep behavior of dental composites using time-temperature superposition principle. **Dental Materials**, v. 19, n. 1, p. 46-53, 2003.

VAN GURP, M.; PALMEN, J.. Time-temperature superposition for polymeric blends. **Rheol. Bull**, v. 67, n. 1, p. 5-8, 1998.

VERNET, N.; TROCHU, F. Analysis and modeling of 3D Interlock fabric compaction behavior. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 80, p. 182-193, 2016.

WAN, Y. Z.; CHEN, G. C.; HUANG, Y.; LI, Q. Y.; ZHOU, F. G.; XIN, J. Y.; WANG, Y. L. Characterization of three-dimensional braided carbon/Kevlar hybrid composites for orthopedic usage. **Materials Science and Engineering: A**, v. 398, n.1, p. 227-232, 2005.

WISNOM, M. R.; CZÉL, G.; SWOLFS, Y.; JALALVAND, M.; GORBATIKH, L.; VERPOEST, I. Hybrid effects in thin ply carbon/glass unidirectional laminates: accurate experimental determination and prediction. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 88, p. 131-139, 2016.

XIE M.; ZHANG, Z.; GU, Y.; SU, M. L. Y. A new method to characterize the cure state of epoxy prepregg by dynamic mechanical analysis. **Thermochimica Acta**, v. 487, p. 8-17, jan. 2009.

YANG, B.; *et al.* Influence of fabric shear and flow direction on void formation during resin transfer molding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 68, p. 10-18, 2015.

YU, H., LONGANA, M. L.; JALALVAND, M.; WISNOM, M. R.; POTTER, K. D. Pseudoductility in intermingled carbon/glass hybrid composites with highly aligned discontinuous fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 73, p. 35-44, jun. 2015.

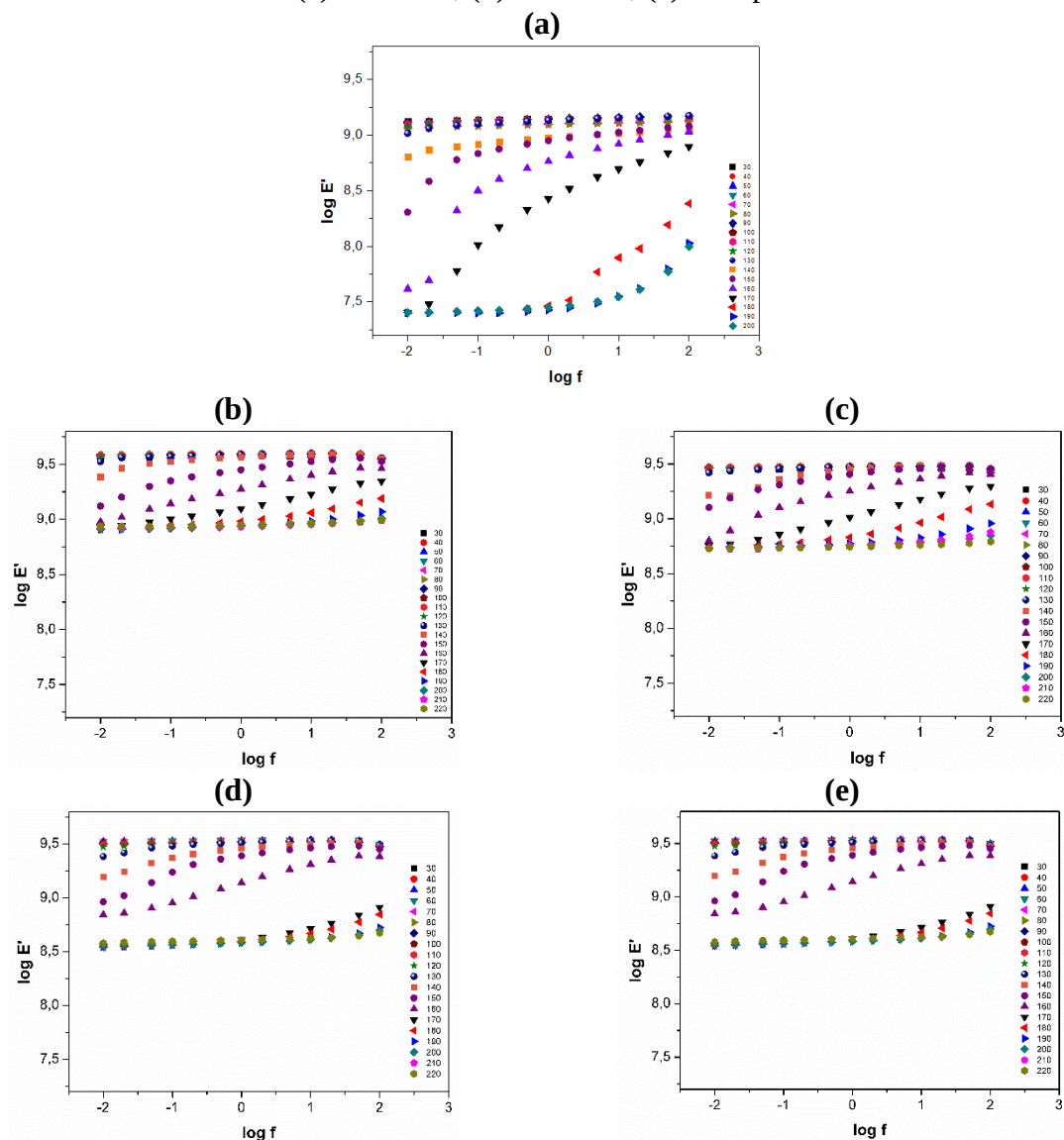
ZAMAN, I.; NOR, F. M.; MANSHOOR, B.; KHALID, A.; ARABY, S. Influence of interface on epoxy/clay nanocomposites: 2. mechanical and thermal dynamic properties. **Procedia Manufacturing**, v. 2, p. 23 – 27, Fev. 2015.

ZHENG, Y., SUN, Y., LI, J., LIMIN, L., CHEN, L., LIU, J., TIAN, S. Tensile response of carbon-aramid hybrid 3D braided composites. **Materials & Design**, v. 116, p. 246-252, 2017.

## Apêndice A – Realização do deslocamento das curvas para a plotagem da tTS

Como já foi dito no item 3.2.4.5.2 para a plotagem da tTS deve-se realizar o ensaio de maneira isotérmica, deste modo obtêm-se os valores de módulo de armazenamento em função do logaritmo da frequência em cada faixa de temperatura, que é a janela do ensaio, a Figura 1A apresenta  $\log E'$  versus  $\log f$  para todas as isothermas de todos os materiais ensaiados.

**Figura 1A** –  $\log E'$  versus  $\log f$  para todas as isothermas: (a) epóxi sem reforço, (b) FC/epóxi, (c) híbrido 1, (d) híbrido 2, (e) FV/epóxi



Fonte: Autoria própria

Através da Figura 1A observa-se que para uma temperatura fixa, ocorre uma alteração de valor do  $\log E'$  quando a frequência é alterada, este fenômeno ocorre porque a temperatura e a frequência influenciam no valor do módulo de armazenamento do polímero. A ação da

temperatura para a mudança do valor do módulo tem correlação com as propriedades viscoelásticas do material, pois quando o material atinge temperaturas próximo da  $T_g$  há uma diminuição do valor do módulo de armazenamento, isso é a transição do estado vítreo para o borrachoso. Também, é possível notar que existe valores de módulo que coincidem em frequência e temperaturas de ensaio diferente, assim, para realizar a superposição é feito o deslocamento horizontal ( $a_t$ ), conforme a Eq. (2.9) e para realizar a superposição são realizadas 4 etapas.

A primeira etapa consiste em calcular o  $\log a_t$ , que é feito através da observação dos dados, a Figura 2A apresenta um exemplo desses dados.

**Figura 2A – Imagem da tabela dos dados**

| $\log f$ | $\log E'$ | $\log f$ | $\log E'$ | $\log f$ | $\log E'$ | $\log f$ | $\log E'$ |
|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| T1       | T1        | Tref     | Tref      | T2       | T2        | T3       | T3        |
| 2        | 9,148025  | 2        | 9,1288251 | 2        | 9,126395  | 2        | 9,168117  |
| 1,69897  | 9,147389  | 1,69897  | 9,124078  | 1,69897  | 9,121938  | 1,69897  | 9,16701   |
| 1,30103  | 9,142653  | 1,30103  | 9,1182401 | 1,30103  | 9,115075  | 1,30103  | 9,161478  |
| 1        | 9,139702  | 1        | 9,1142219 | 1        | 9,110817  | 1        | 9,158119  |
| 0,69897  | 9,136434  | 0,69897  | 9,1106001 | 0,69897  | 9,107659  | 0,69897  | 9,154284  |
| 0,30103  | 9,131849  | 0,30103  | 9,1058976 | 0,30103  | 9,102222  | 0,30103  | 9,148902  |
| 0        | 9,128065  | 0        | 9,1019832 | 0        | 9,097967  | 0        | 9,144692  |
| -0,30103 | 9,124385  | -0,30103 | 9,0983969 | -0,30103 | 9,093388  | -0,30103 | 9,140346  |
| -0,69897 | 9,118721  | -0,69897 | 9,0923198 | -0,69897 | 9,08791   | -0,69897 | 9,134414  |
| -1       | 9,113486  | -1       | 9,0879195 | -1       | 9,083672  | -1       | 9,129917  |
| -1,30103 | 9,10646   | -1,30103 | 9,0831393 | -1,30103 | 9,078244  | -1,30103 | 9,125675  |
| -1,69897 | 9,090942  | -1,69897 | 9,070465  | -1,69897 | 9,065839  | -1,69897 | 9,11894   |
| -2       | 9,08441   | -2       | 9,0639277 | -2       | 9,059659  | -2       | 9,113423  |

**Fonte:** Autoria própria

Observa-se que na  $T_{ref}$ , que no caso para este cálculo é utilizado a  $T_g$ , em relação a temperatura  $T_1$  existe um valor de módulos de armazenamento similares, porém, em frequência diferentes, para calcular o  $\log a_t$  deve-se subtrair o valor de  $\log f$  da  $T_{ref}$  com o valor de  $\log f$  da  $T_1$ , que no caso deste exemplo seria  $1,69897 - (-0,30103)$ , desse modo o valor de  $\log a_t$  para a  $T_1$  seria 2 é feito para todas as temperaturas.

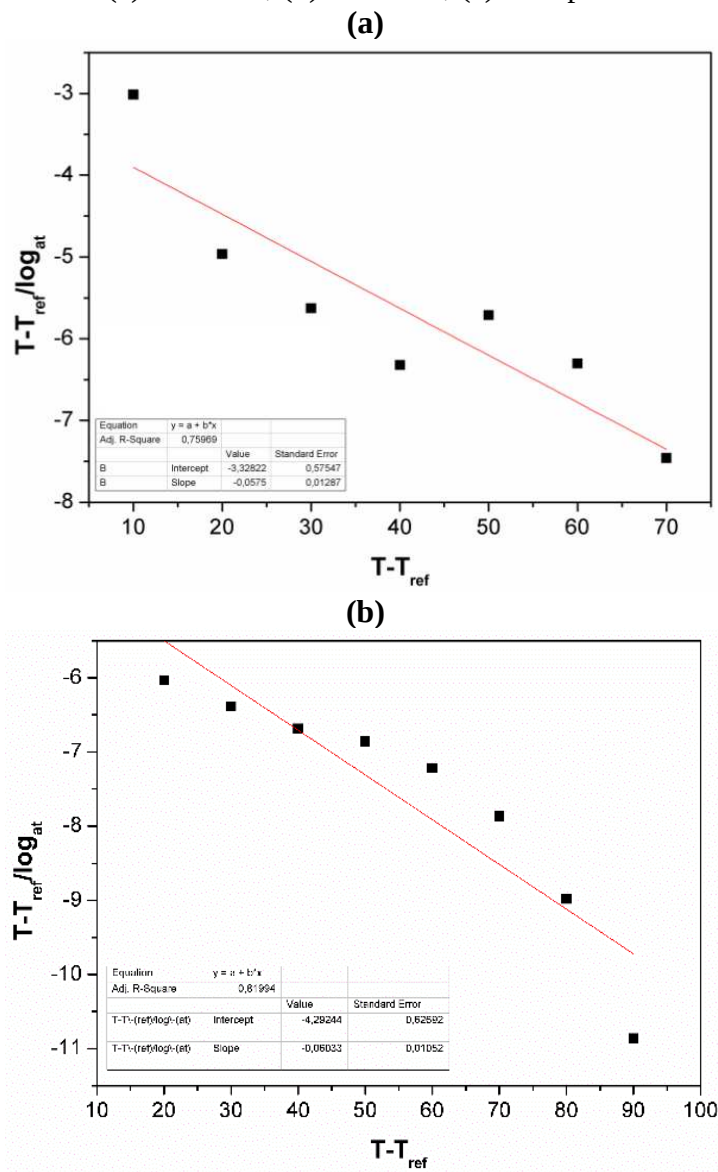
A segunda etapa consiste em calcular  $C_1$  e  $C_2$ , que são dados do fator de deslocamento como função da WLF, normalmente os valores de  $C_1$  e  $C_2$  são 17,4 e 51,6, respectivamente. Esses valores apesar de serem conhecidos na literatura, eles dependem do tipo de material e baseiam-se na teoria do volume livre (Naya *et al.*, 2013; Li, 2000; Van Gurp; Palmen, 1998), e como a adição de fibra altera o volume livre (Hameed *et al.*, 2007), deste modo, é importante calcular o  $C_1$  e  $C_2$  para cada material para realizar a superposição. Para a realização do cálculo de  $C_1$  e  $C_2$  deve-se realizar a plotagem de  $T - T_{ref} / \log a_t$  versus  $T - T_{ref}$ , pois através dos valores

do coeficiente angular e linear obtêm-se os valores de  $C_1$  e  $C_2$  conforme as Equações (1A) e (2A). A Figura 3A apresenta o gráfico de  $T-T_{ref}/\log a_t$  versus  $T-T_{ref}$

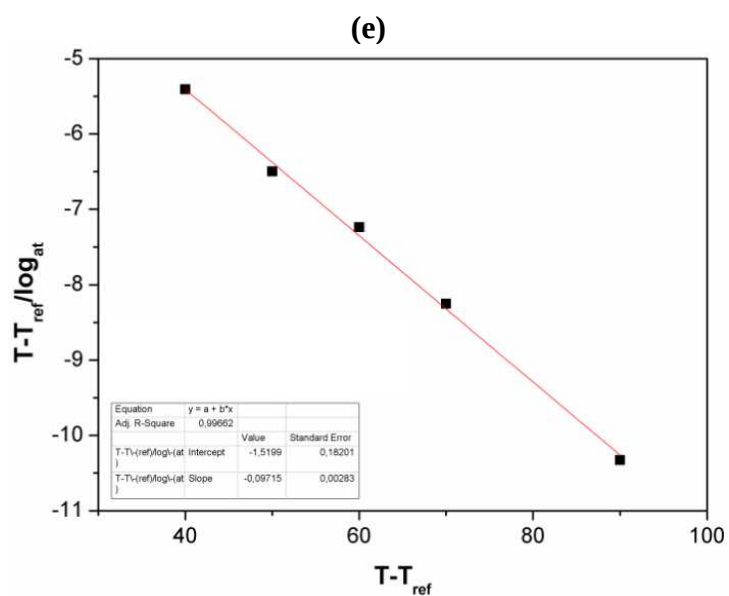
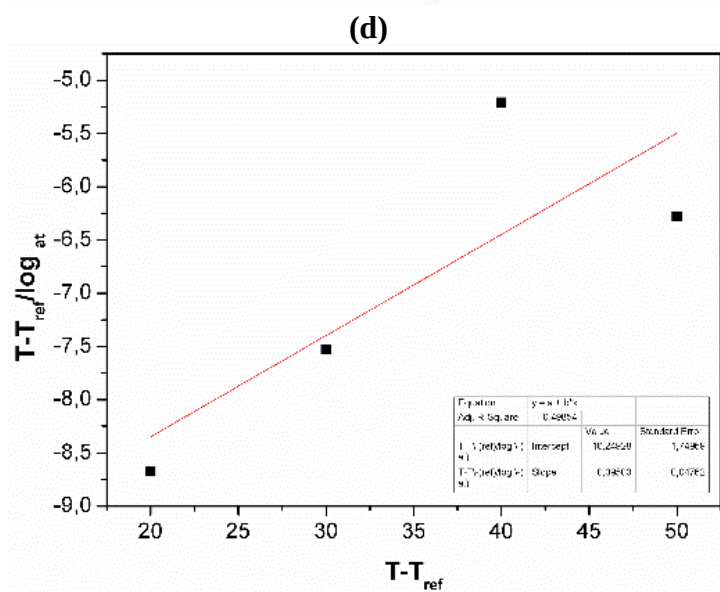
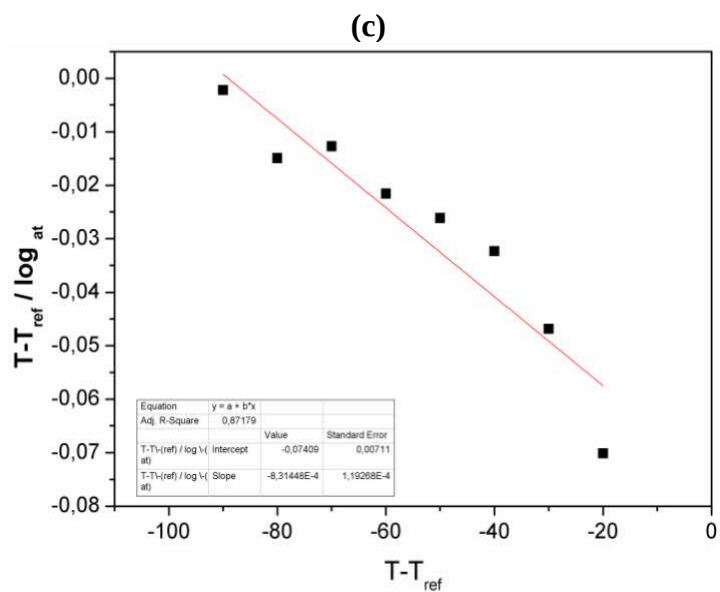
$$C_1 = \frac{-1}{\text{Coeficiente Angular}} \quad (1A)$$

$$C_2 = \frac{-\text{Coeficiente Linear}}{\text{Coeficiente Angular}} \quad (2A)$$

Figura 3 A – Curvas de  $T-T_{ref}/\log a_t$  versus  $T-T_{ref}$ : (a) Epóxi sem reforço, (b) FC/epóxi, (c) híbrido 1, (d) híbrido 2, (e) FV/epóxi







Fonte: Autoria própria

Deste modo, realizando através do programa *OriginPro* 8.0 utilizando o comando de *fit linear*, foi possível obter os valores do coeficiente linear e angular e calculou-se os valores de  $C_1$  e  $C_2$  para cada material, conforme a Tabela 1A.

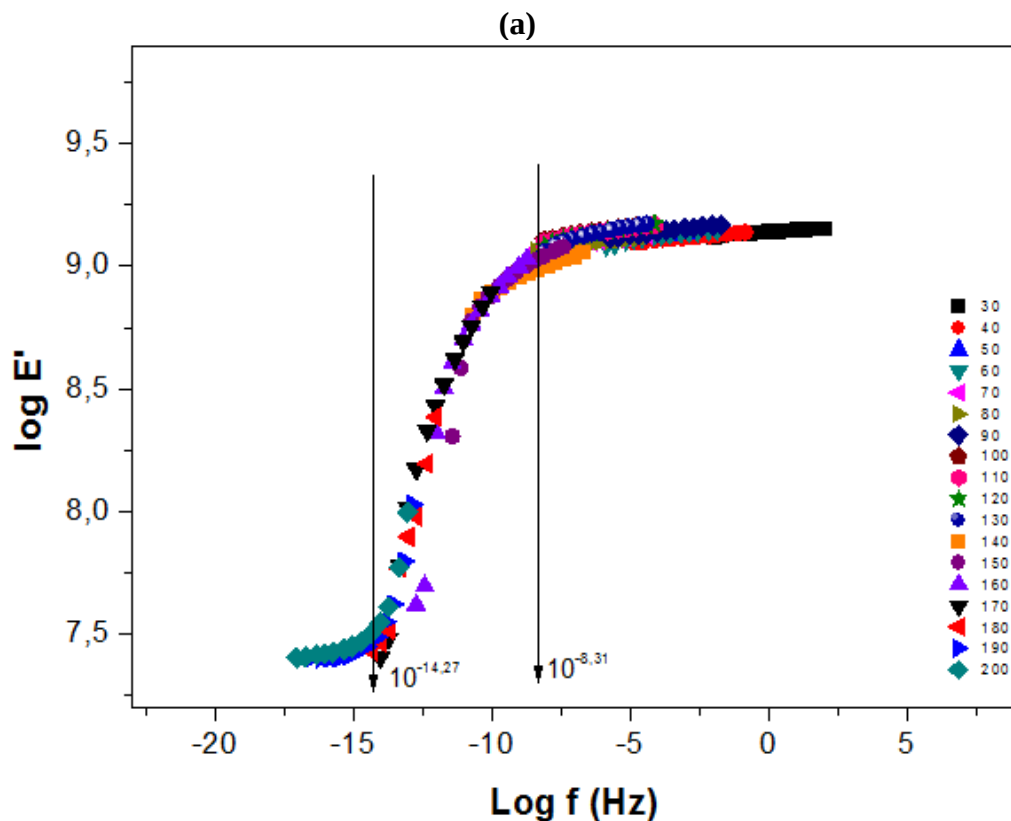
**Tabela 1A** – Valores de  $C_1$  e  $C_2$  para os materiais analisados

| <b>Materiais</b>  | <b><math>C_1</math></b> | <b><math>C_2</math></b> |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|
| Epóxi sem reforço | 17,4                    | - 57,9                  |
| FC/epóxi          | 16,6                    | -71,1                   |
| Híbrido 1         | 1202,7                  | -89,1                   |
| Híbrido 2         | -10,5                   | 107,8                   |
| FV/epóxi          | 10,3                    | -15,5                   |

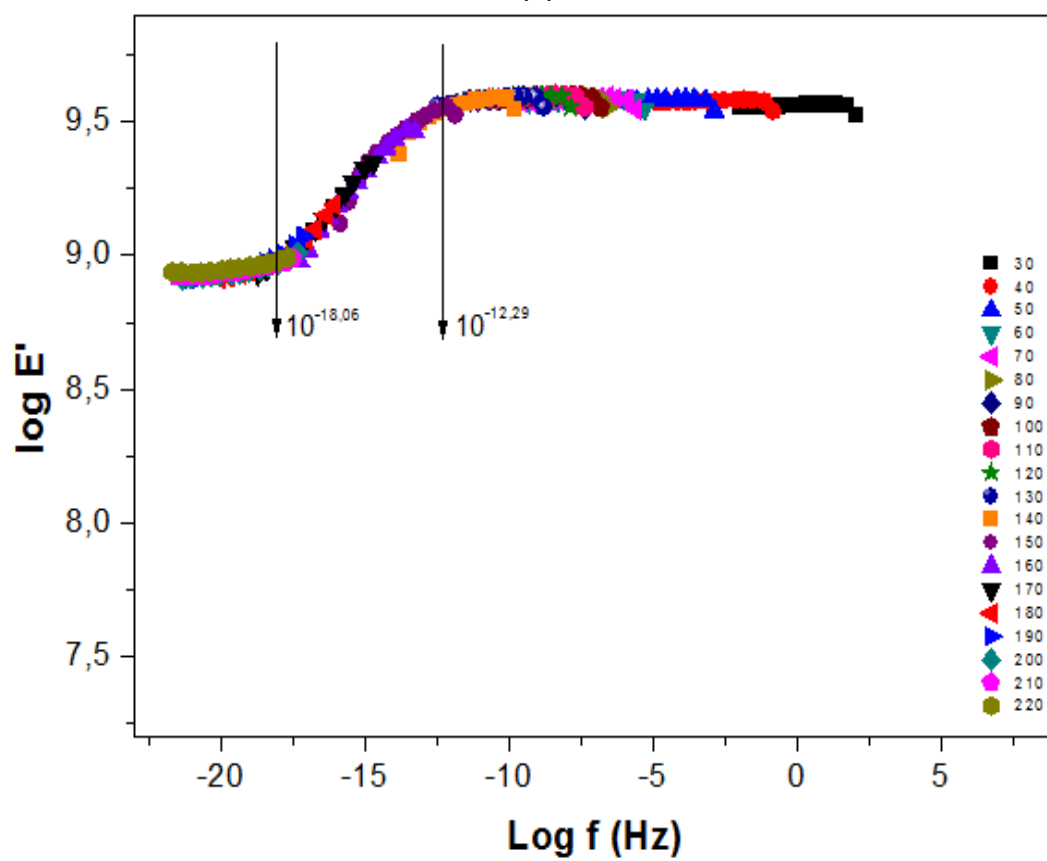
**Fonte:** Própria Autora

Desta forma, com os valores de  $C_1$  e  $C_2$ , foram feitos os deslocamentos das curvas utilizando a Eq. (2.9). Assim, foram escolhidas duas temperaturas de referência ( $T_{ref}$ ), a primeira temperatura utilizada como referência foi 30 °C, pois, segundo a literatura (Li; et al., 2017), a faixa da temperatura de serviço dos compósitos aeronáuticos está entre 15 °C e 40 °C. A segunda temperatura foi 130 °C, que é o valor da  $T_g$  de quase todos os materiais ensaiados.

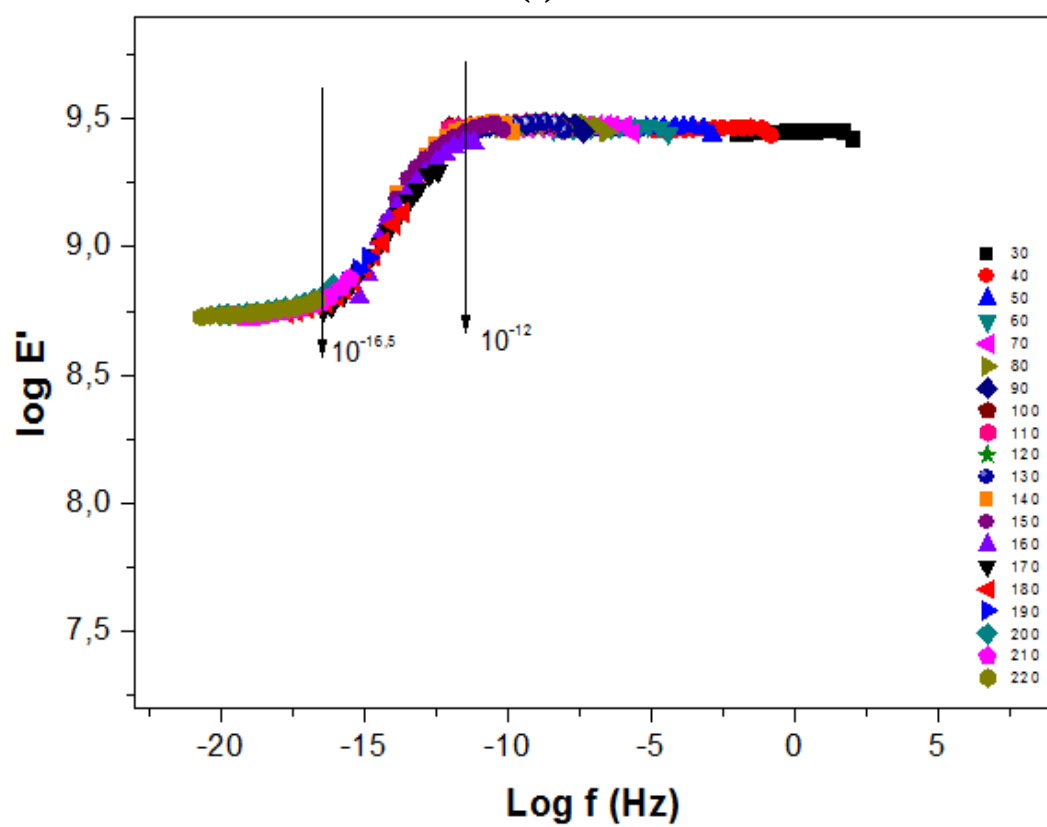
**Figura 4 A** - faixa de transição vítrea  $T_{ref}$  de 30 °C: (a) epóxi sem reforço, (b) FC/epóxi, (c) híbrido 1, (d) híbrido 2, (e) FV/epóxi

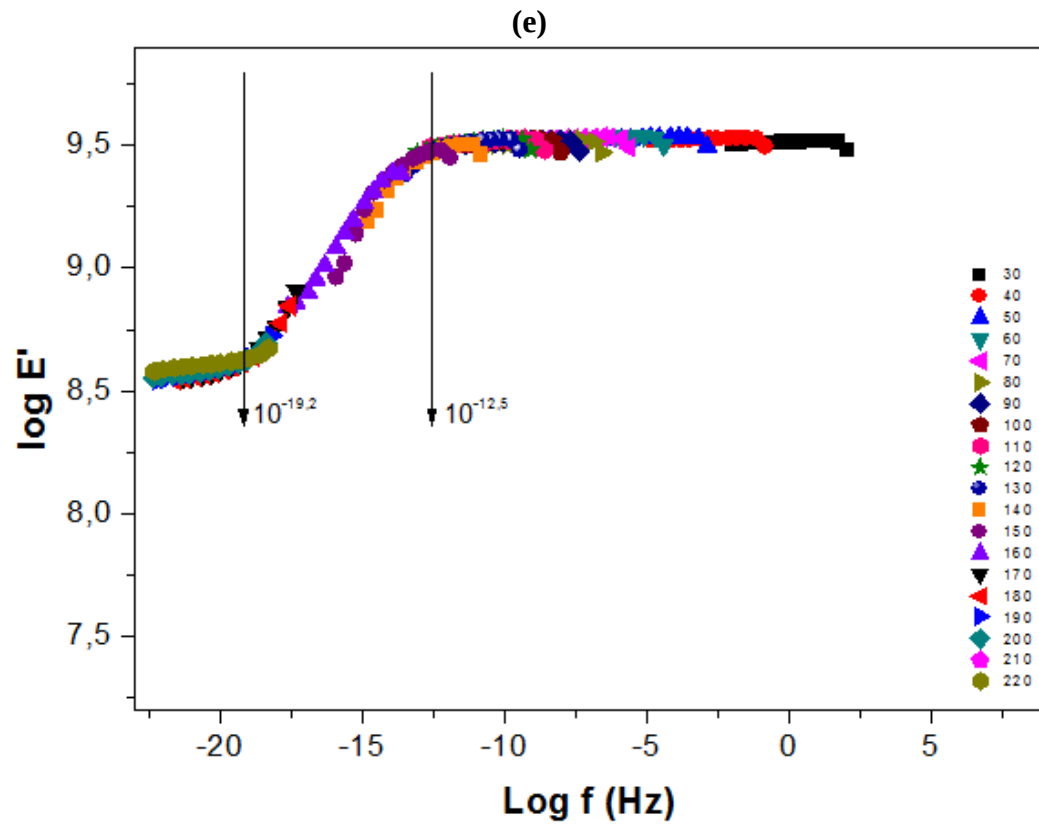
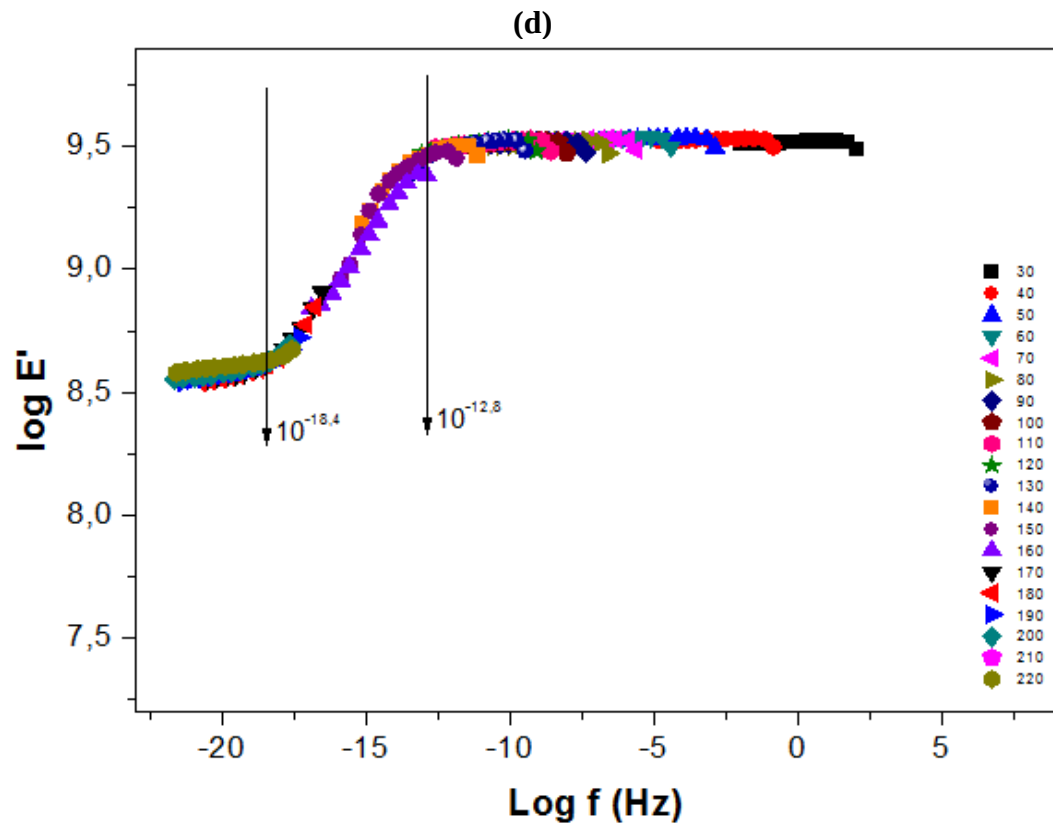


(b)



(c)





**Fonte:** Própria Autora

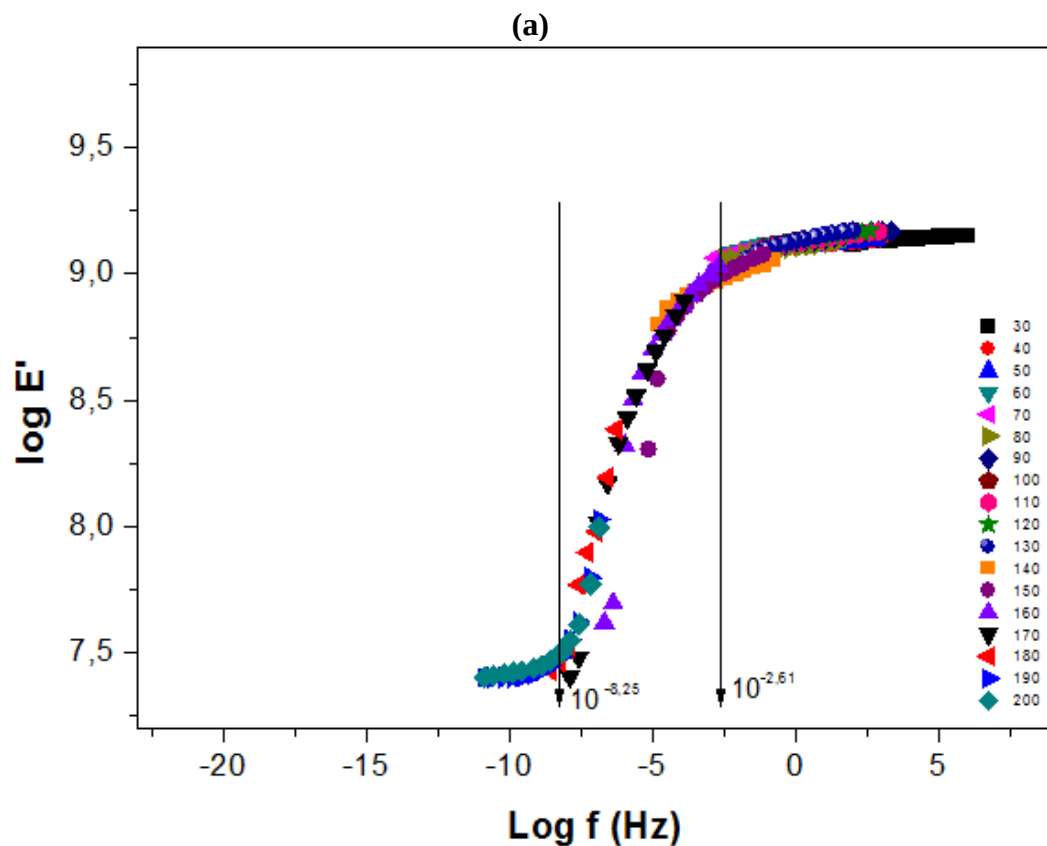
Por meio da Figura 4A nota-se que todas as temperaturas acima da Tref são deslocadas

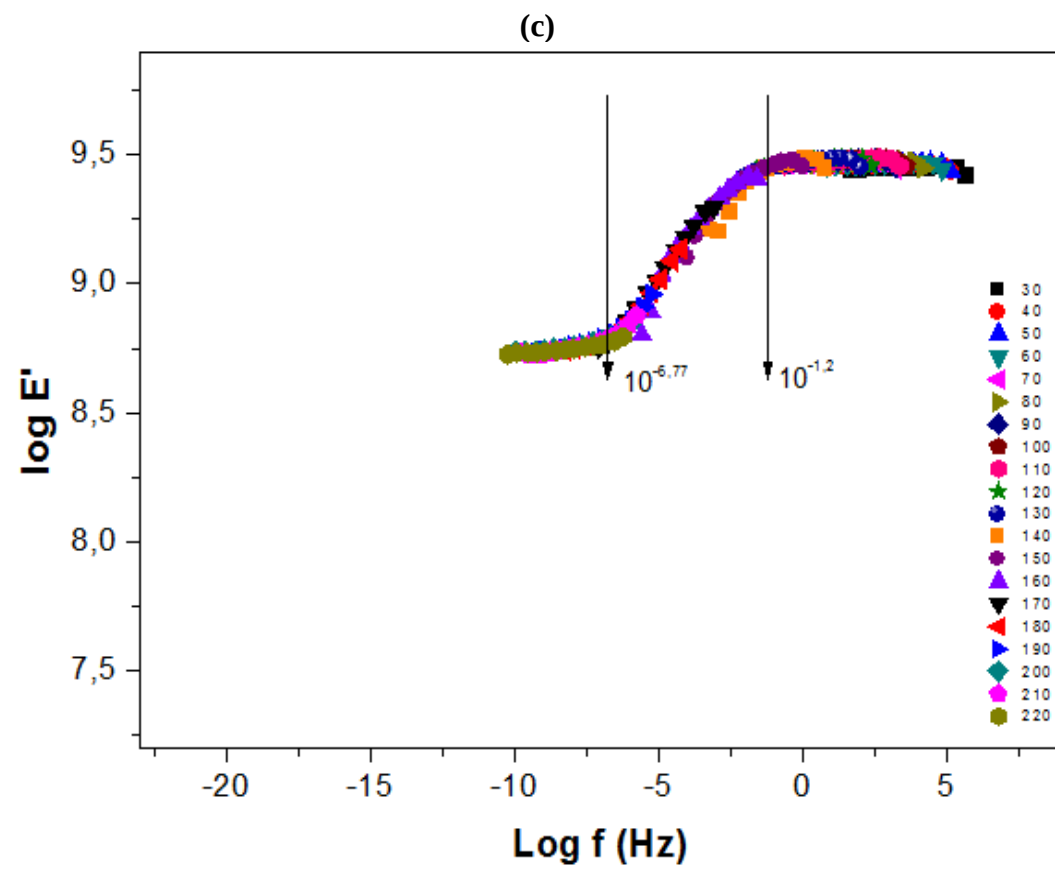
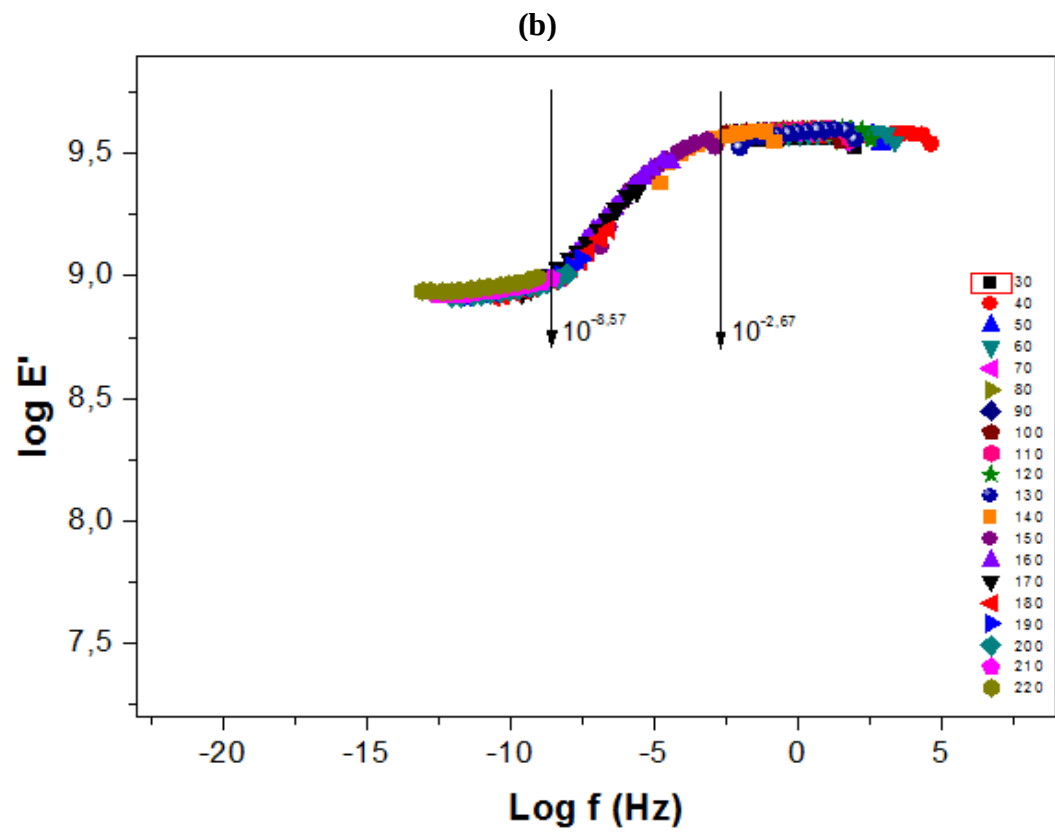
para esquerda, isto é, uma característica da superposição no momento do deslocamento, como pode ser observado no item 2.4.2 na Fig. 2.11.

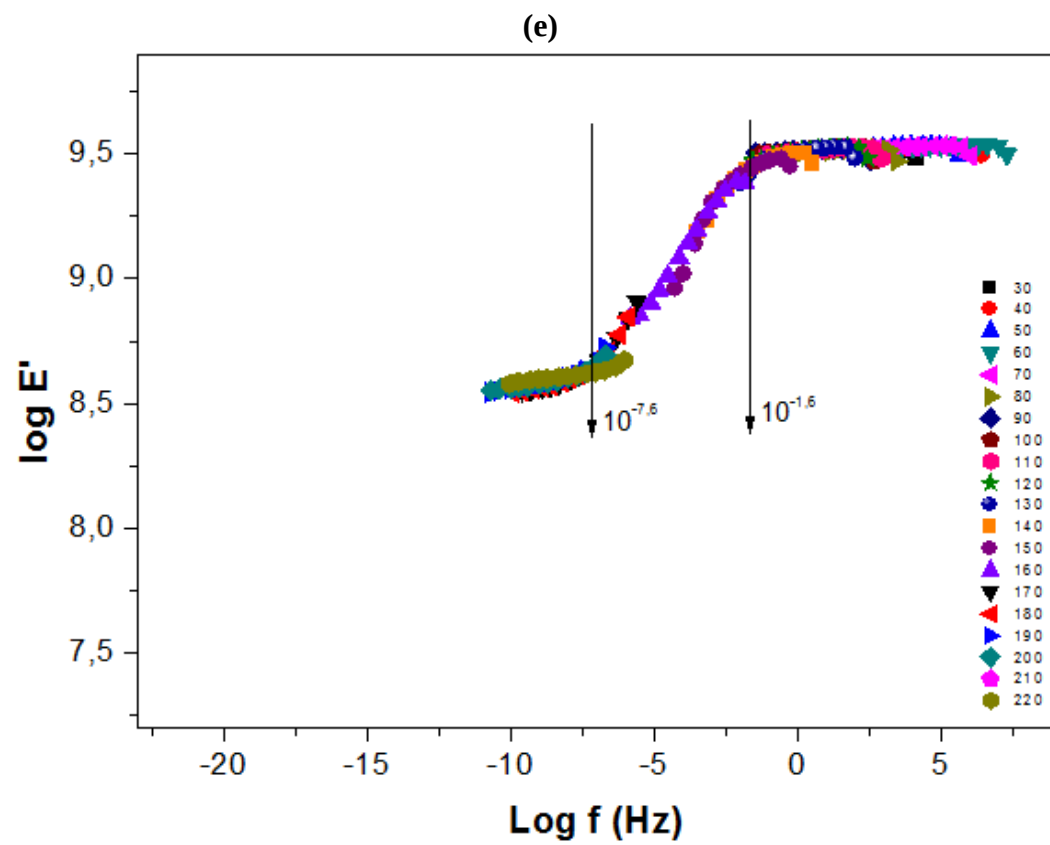
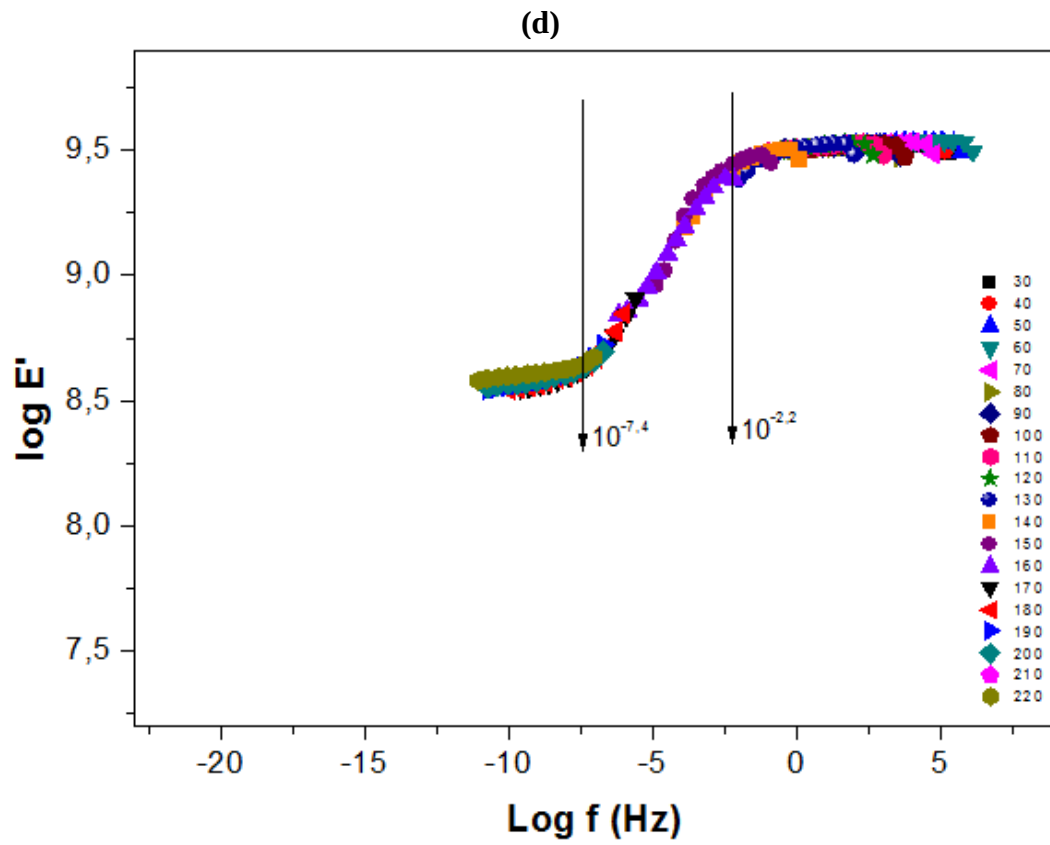
Observa-se que para a epóxi sem reforço os valores da faixa de frequência que ocorre a Tg foi de  $10^{-14,3}$  Hz a  $10^{-8,3}$  Hz, para o compósito de FC/epóxi foi de  $10^{-18,1}$  Hz a  $10^{-12,3}$  Hz, para o híbrido 1 foi de  $10^{-16,5}$  Hz a  $10^{-12}$  Hz para o híbrido 2 foi de  $10^{-18,4}$  Hz a  $10^{-12,5}$  Hz e para o compósito de FV/epóxi foi de  $10^{-19,2}$  Hz a  $10^{-12,5}$  Hz, através desses resultados observa-se que a adição de fibra influencia no deslocamento da frequência, isto ocorre porque a fibra restringe a mobilidade das cadeias (Feng; Guo, 2016), como pode ser visto na Tabela 4.7 e 4.12, que os compósitos necessitam de uma energia de ativação mais elevada que a da epóxi sem reforço.

A Figura 5A apresenta o gráfico da faixa da temperatura de transição vítrea para a temperatura de referência de 130 °C para todos os materiais. E a Tabela 2A apresenta todos os valores da faixa de transição vítrea com a Tref de 30 °C e 130 °C.

**Figura 5A** – faixa de transição vítrea para  $T_{ref}$  de 130 °C: (a) epóxi sem reforço, (b) FC/epóxi, (c) híbrido 1, (d) híbrido 2, (e) FV/epóxi







Fonte: Próprio Autor

**Tabela 2A** – Valores da Faixa da Tg em função da frequência para todos os materiais ensaiados

| <b>Faixa da transição vítrea em função da frequência (Hz)</b> |                                             |                                           |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>Material</b>                                               | <b>T<sub>ref</sub> = 30 °C</b>              | <b>T<sub>ref</sub> = 130 °C</b>           |
| Epóxi sem reforço                                             | 10 <sup>-14,27</sup> a 10 <sup>-8,32</sup>  | 10 <sup>-8,25</sup> a 10 <sup>-2,61</sup> |
| FC/epóxi                                                      | 10 <sup>-18,06</sup> a 10 <sup>-12,29</sup> | 10 <sup>-8,57</sup> a 10 <sup>-2,67</sup> |
| Híbrido 1                                                     | 10 <sup>-16,50</sup> a 10 <sup>-12,00</sup> | 10 <sup>-6,77</sup> a 10 <sup>-1,20</sup> |
| Híbrido 2                                                     | 10 <sup>-18,40</sup> a 10 <sup>-12,80</sup> | 10 <sup>-7,40</sup> a 10 <sup>-2,20</sup> |
| FV/epóxi                                                      | 10 <sup>-19,20</sup> a 10 <sup>-12,50</sup> | 10 <sup>-7,5</sup> a 10 <sup>-1,50</sup>  |

**Fonte:** *Próprio Autor*

Na Tabela 2A pode-se observar que os valores da faixa de frequência são alterados quando mudamos de T<sub>ref</sub> este fenômeno ocorre, porque ao escolher uma temperatura de referência, as temperaturas antes desta têm seus valores de módulo deslocado para direita e os valores das temperaturas mais elevadas são deslocadas para esquerda. Assim, quando realiza-se a superposição tem-se deslocamento diferentes para temperaturas de referência diferentes, sendo esta menor que a Tg tem-se uma ideia do que ocorreria com o material em temperaturas de serviço. Assim, com a diferença de temperatura de referência a faixa de frequência que ocorre a transição foi alterada, isto acontece devido ao comportamento *long term* (Mernad, 2008), que supõe como o material se comportaria em um longo período de tempo, com o aumento da temperatura e da faixa de frequência até à transição.

Deste modo, pode-se compreender o comportamento do material influenciado pela frequência. A tTS pode ser feita com o eixo das abcissas sendo a frequência ou o tempo, pois sabe-se que a relação de tempo e frequência de acordo com Eq. (3A) é:

$$f = \frac{1}{t} \quad (3A)$$

Assim, aplicando a função logarítmica na Eq. (3A), tem-se:

$$\log f = \log\left(\frac{1}{t}\right) = \log 1 - \log t = 0 - \log t = - \log t \quad (4A)$$

Portanto, para se construir a tTS foi feito o cálculo do logaritmo do tempo, de acordo com a Eq. (4A), utilizando os valores das frequências obtidas nas Figuras 4A a 5A. Foi feito o deslocamento das curvas de acordo com a Eq. (2.11) com a temperatura de referência de 30 °C e 130 °C e os resultados estão apresentados no item 4.7.2.