

NATASSIA LONA BATISTA

**ESTUDO DO EFEITO DA CRISTALINIDADE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS
DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS COM APLICAÇÕES AERONÁUTICAS**

NATASSIA LONA BATISTA

ESTUDO DO EFEITO DA CRISTALINIDADE NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS COM APLICAÇÕES
AERONÁUTICAS

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Co-orientadora: Prof^a Dr^a Mirabel Cerqueira Rezende

Guaratinguetá
2015

Batista, Natassia Lona
B333e Estudo do efeito da cristalinidade nas propriedades mecânicas de
compósitos termoplásticos com aplicações aeronáuticas / Natassia Lona
Batista - Guaratinguetá, 2015.
180 f. : il.
Bibliografia: f. 169-180

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Coorientador: Prof^ª. Dr^ª. Mirabel Cerqueira Rezende

1. Termoplásticos 2. Compósitos poliméricos - Propriedades
mecânicas 3. Cristalização Título

CDU 678.073(043)

NATASSIA LONA BATISTA

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO
Orientador / UNESP-FEG


Prof. Dr. MICHELLE LEALI COSTA
UNESP/FEG


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


Prof. Dr. GERALDO MAURÍCIO CÂNDIDO
UNIFESP/SJC


Prof. Dr. ANTONIO CARLOS ANCELOTTI JUNIOR
UNIFEI

Novembro de 2015

DADOS CURRICULARES

NATASSIA LONA BATISTA

NASCIMENTO	29.11.1986 – CAMPINAS / SP
FILIAÇÃO	Liliane Maria Ferrareso Lona Joinvile Batista Júnior
2006/2010	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2011/2012	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, nível de Mestrado, no Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

À Erika C. A. Santana.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, *Prof. Dr. Edson C. Botelho* e *Prof.^a. Dr.^a. Mirabel C. Rezende*, pelos incentivos, pela amizade e por todo o conhecimento transmitido.

Aos meus pais *Liliane e Joinvile*, por tudo que me ajudaram a construir, pelo apoio e pelos exemplos.

À minha querida irmã *Alessandra*, por me inspirar com sua busca constante pelo aprimoramento, profissional e pessoal.

À *Erika C. A. Santana*, por ter me acompanhado nessa jornada, pelos incentivos e por toda ajuda.

Aos meus amigos e familiares, pelos momentos de descontração e pela amizade.

Aos colegas do grupo de compósitos, *Ana Beatriz, Luíza, Samia, Alberto, Bruno e Luiz Felipe*, pela companhia no dia a dia e pelas ajudas.

Aos pesquisadores do Institut Clément Ader, *Prof. Dr. Philippe Olivier* e *Prof. Dr. Gérard Bernhart*, pela orientação durante o doutorado sanduíche, na Universidade de Toulouse III.

À Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá e aos seus funcionários, pelo suporte acadêmico e auxílio prestado.

À FAPESP e à CAPES pelo suporte financeiro.

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

Este trabalho contou com o apoio das seguintes entidades:

- FAPESP – por meio do projeto n° 2012/12207-6

- CAPES – por meio do projeto n° 12357-13-8

“Dar o exemplo não é a melhor maneira de influenciar os outros. É a única.”

Albert Schweitzer

BATISTA, N. B. **Estudo do efeito da cristalinidade nas propriedades mecânicas de compósitos termoplásticos com aplicações aeronáuticas**. 2015. 180 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

O grau de cristalinidade de termoplásticos semicristalinos desempenha um papel importante na determinação das propriedades finais de materiais compósitos estruturais, por exemplo: tenacidade e rigidez, e de suas resistências às intempéries climáticas. O principal objetivo deste trabalho é estudar a influência do grau de cristalinidade em compósitos de FC/PEEK e FC/PPS, processados por moldagem por compressão a quente com três diferentes taxas de resfriamento. Neste estudo, a morfologia e as propriedades térmicas e mecânicas dos laminados processados foram analisadas e comparadas. Assim como, as suas resistências à umidade, salinidade e radiação ultravioleta. Os resultados apresentaram um aumento na resistência mecânica dos compósitos processados com menores taxas de resfriamento. Evidências de melhora na interface fibra/matriz e nucleação de cristalitos na superfície da fibra também foram identificadas. Os compósitos com maior grau de cristalinidade apresentaram maior resistência à umidade e à salinidade. No entanto, aqueles com menor grau de cristalinidade apresentaram maior resistência aos efeitos da radiação ultravioleta.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos. Cristalinidade. Propriedades mecânicas. Intempéries climáticas.

BATISTA, N. L. **Study of the crystallinity degree effect on the mechanical properties of thermoplastic composites with aeronautical application**. 2015. 180 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

The crystallization degree of semi-crystalline thermoplastics plays an important role in determining the final properties of structural composite materials, e.g. toughness and stiffness, and their weather resistance. The main purpose of this work is to study different induced crystallinity degrees in CF/PEEK and CF/PPS composites processed by hot compression molding at three different cooling rates. In this study, the morphology, thermal and mechanical properties of the processed laminates were investigated and compared. As well as their resistance to humidity, salinity and ultraviolet radiation. The results showed an increase in mechanical strength for the composites processed with lower cooling rates. Evidences of fiber/matrix interface improvement and crystallites nucleation on the fiber surface were also identified. The composites with higher crystalline degree showed to be more resistant to humidity and salinity. However, those with lower crystalline degree were more resistant to the effects of the ultraviolet radiation.

KEYWORDS: Composites. Crystallinity. Mechanical properties. Weather resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma das atividades realizadas.	29
Figura 2. Materiais empregados na aeronave Boeing 787.	33
Figura 3. Cadeias poliméricas do polietileno alinhadas próximas umas das outras.	34
Figura 4. Regiões cristalinas e amorfas de um polímero termoplástico semicristalino.	36
Figura 5. Esquema apresentando a estrutura do esferulito, geralmente observada por microscopia óptica de luz polarizada, que é composto por cadeias empilhadas em estruturas bem ordenadas de lamelas cristalinas e conexões interlaminares amorfas.	37
Figura 6. Imagem representativa da “cruz de Malta” de um filme fino de poli(tereftalato de butileno), obtida em microscópio óptico de luz polarizada.	38
Figura 7. Dependência da taxa de cristalização com a temperatura.	39
Figura 8. Determinação das entalpias dos picos de cristalização (ΔH_c) e fusão (ΔH_f).	40
Figura 9. Estrutura química do poli(sulfeto de fenileno).	42
Figura 10. Estrutura química do poli(éter-éter-cetona).	43
Figura 11. Ilustração do processo de moldagem por compressão a quente.	46
Figura 12. Etapas do processamento de compósitos termoplásticos.	47
Figura 13. Representação esquemática das diversas estruturas cristalinas possíveis de serem formadas sobre fibras de carbono.	50
Figura 14. Efeito da cristalinidade na curva do módulo de elasticidade em função da temperatura. As porcentagens nas curvas são valores aproximados do teor de cristalinidade.	52
Figura 15. Vista do molde projetado e construído para a execução deste trabalho: (a) tampa; (b) base e tiras laterais.	71

Figura 16. Desenho do molde projetado e usinado para a execução deste trabalho: (a) base; (b) tampa e (c) tiras laterais.	72
Figura 17. Prensa de moldagem por compressão a quente com resfriamento controlado: (a) Vista geral e (b) Placas abertas.	73
Figura 18. Ciclos de processamento utilizados para a obtenção dos laminados de: (a) PEEK e (b) PPS reforçados com fibras de carbono.	75
Figura 19. Equipamento de vibração via excitação por impulso da Sonelastic®, utilizado neste trabalho.	80
Figura 20. Esquema de um ensaio de ILSS.	82
Figura 21. Dispositivo utilizado para o ensaio de compressão (a); detalhe do dispositivo apresentando o corpo de prova fraturado (b).	83
Figura 22. Câmara de climatização Marconi, modelo MA 835/UR, utilizada neste trabalho.	84
Figura 23. Câmara <i>salt spray</i> da marca Equilam, utilizada neste trabalho.	85
Figura 24. Câmara de climatização UV, da marca Q-Lab, modelo QUV/spray utilizada.	86
Figura 25. Curva termogravimétrica da amostra de PEEK, em atmosfera inerte.	88
Figura 26. Curva termogravimétrica da amostra de PPS, em atmosfera inerte.	89
Figura 27. Curvas de DSC das amostras de PEEK, com resfriamentos a: (a) 10 °C/min e (b) 1 °C/min.	91
Figura 28. Curvas de DSC das amostras de PPS, com resfriamentos a: (a) 10 °C/min e (b) 1 °C/min.	93
Figura 29. MOLP do PEEK na presença de um monofilamento de FC com <i>sizing</i> de resina epóxi, com resfriamento a 0,5 °C/min, nas temperaturas de: (a) 327°C; (b) 325°C; (c) 324°C; (d) 323°C; e (e) 322°C.	96

Figura 30. MOLP do PEEK na presença de um monofilamento de FC com <i>sizing</i> de resina epóxi, com resfriamento a 1 °C/min, nas temperaturas de: (a) 330°C; (b) 325°C; (c) 323°C; (d) 322°C; e (e) 320°C.....	97
Figura 31. MOLP do PEEK na presença de um monofilamento de FC com <i>sizing</i> de resina epóxi, com resfriamento a 3 °C/min, nas temperaturas de: (a) 330°C; (b) 325°C; (c) 320°C; (d) 319°C; e (e) 318°C.....	98
Figura 32. MOLP do PEEK na presença de um monofilamento de FC sem <i>sizing</i> de resina epóxi, com resfriamento a 3°C/min, nas temperaturas de: (a) 330°C; (b) 325°C; (c) 323°C; (d) 322°C; e (e) 320°C.....	99
Figura 33. MOLP do PPS na presença de um monofilamento de FC com <i>sizing</i> de resina epóxi, com resfriamento a 0,5 °C/min, nas temperaturas de: (a) 277°C; (b) 276°C e (c) 275°C.....	100
Figura 34. MOLP do PPS na presença de um monofilamento de FC com <i>sizing</i> de resina epóxi, com resfriamento a 3 °C/min, nas temperaturas de: (a) 261°C; (b) 262°C e (c) 263°C.....	100
Figura 35. MOLP do PPS na presença de um monofilamento de FC com <i>sizing</i> de resina epóxi, rodeado por uma bolha, com resfriamento a 5 °C/min, nas temperaturas de: (a) 250 °C; (b) 235 °C; (c) 230 °C e (d) 225 °C.....	101
Figura 36. MOLP do PPS resfriado a 5 °C/min, evidenciando a formação de transcristalinidade na superfície da fibra de carbono (a) e o limite superior da bolha gerada (b).....	102
Figura 37. Laminados processados de: (a) FC/PEEK e de (b) FC/PPS.....	103
Figura 38. Curvas de DSC mostrando o efeito da velocidade de resfriamento no comportamento térmico das matrizes nos laminados de (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.....	106

Figura 39. Inspeção ultrassônica indicando a porcentagem de transmissão do sinal pelos laminados de (a) FC/PEEK, com resfriamento rápido; (b) FC/PEEK-lento; (c) FC/PEEK-ao ar; (d) FC/PPS-rápido; (e) FC/PPS-lento; e (f) FC/PPS-ao ar.	108
Figura 40. Micrografias ópticas representativas dos laminados de (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.....	110
Figura 41. Efeito da taxa de resfriamento no comportamento dinâmico-mecânico dos laminados de FC/PEEK: (a) módulo de armazenamento; (b) módulo de perda; e (c) $\tan \delta$..	113
Figura 42. Efeito da taxa de resfriamento no comportamento dinâmico-mecânico dos laminados de FC/PPS: (a) módulo de armazenamento; (b) módulo de perda; e (c) $\tan \delta$	116
Figura 43. Estereoscopia óptica de corpos de prova de compósitos FC/PEEK, ensaiados em cisalhamento interlaminar, obtidos em diferentes taxas de resfriamento: (a) rápido; (b) lento; e (c) ao ar.	119
Figura 44. Estereoscopia de corpos de prova ensaiados em cisalhamento interlaminar de compósitos FC/PPS obtidos por resfriamento: (a) rápido; (b) lento; e (c) ao ar.....	121
Figura 45. Estereoscopia de corpos de prova de FC/PEEK ensaiados em compressão, obtidos em diferentes taxas de resfriamento: (a) rápido; (b) lento; e (c) ao ar.	124
Figura 46. Estereoscopia de corpos de prova de FC/PPS ensaiados em compressão, obtidos em diferentes taxas de resfriamento: (a) rápido; (b) lento; e (c) ao ar.	124
Figura 47. Dados experimentais da absorção de umidade em função da raiz quadrada do tempo de exposição, durante o condicionamento higrotérmico dos compósitos: (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.	126
Figura 48. Efeito do condicionamento higrotérmico nas curvas de DSC dos laminados de (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.	128
Figura 49. Módulo de armazenamento por DMA do laminado de FC/PEEK com resfriamento rápido, após condicionamento higrotérmico.....	131

Figura 50. Módulo de armazenamento por DMA do laminado de FC/PPS com resfriamento rápido, após o condicionamento higrotérmico.....	133
Figura 51. Dados experimentais do ganho de massa em função do tempo de exposição durante o condicionamento salino dos compósitos: (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.....	136
Figura 52. Efeito do condicionamento salino nas curvas de DSC do laminado de FC/PEEK.	139
Figura 53. Curvas de DSC indicando a presença de sódio nos laminados de (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS, após o condicionamento salino.....	141
Figura 54. Estereoscopia das laterais dos laminados de: (a) FC/PEEK, com resfriamento rápido; (b) FC/PEEK lento; (c) FC/PEEK ao ar; (d) FC/PPS rápido; (e) FC/PPS lento; e (f) FC/PPS ao ar, após condicionamento salino.....	142
Figura 55. Módulo de armazenamento do PEEK/FC processado com resfriamento rápido obtido por DMA após condicionamento salino.	145
Figura 56. Módulo de armazenamento do PPS/FC processado com resfriamento rápido obtido por DMA após condicionamento salino.	145
Figura 57. Tan δ do PPS/FC rápido e lento obtido por DMA após condicionamento salino.	146
Figura 58. Estereoscopia de corpos de prova ensaiados em cisalhamento interlaminar de compósitos: (a) PPS/FC e (b) PPS/FC após condicionamento salino.....	149
Figura 59. Dados experimentais da variação de massa em função do tempo de exposição ao condicionamento ultravioleta dos compósitos: (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.	151
Figura 60. Estereoscopia da superfície dos laminados: (a) FC/PEEK sem condicionamento; (b) FC/PEEK rápido, após condicionamento UV; (c) FC/PEEK lento, após condicionamento UV; (d) FC/PEEK ao ar, após condicionamento UV.	153

Figura 61. Estereoscopia da superfície dos laminados: (a) FC/PPS sem condicionamento; (b) FC/PPS rápido, após condicionamento UV; (c) FC/PPS lento, após condicionamento UV; (d) FC/PPS ao ar, após condicionamento UV.	154
Figura 62. Efeito do condicionamento UV nas curvas de DSC do (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.	157
Figura 63. Módulo de armazenamento do FC/PEEK rápido, obtido por DMA, após condicionamento UV.	159
Figura 64. Valores de $\tan \delta$ do laminado de FC/PEEK, com resfriamentos lento e ao ar, obtido por DMA, após o condicionamento UV.	159
Figura 65. Módulo de armazenamento do laminado de FC/PPS, com resfriamento rápido, obtido por DMA, após condicionamento UV.	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores médios das taxas de resfriamento a cada intervalo de 50 min: (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.	74
Tabela 2. Janela de processamento dos laminados de FC/PEEK e FC/PPS via moldagem por compressão a quente.	94
Tabela 3. Efeito da taxa de resfriamento na porcentagem de cristalinidade dos compósitos de FC/PPS e de FC/PEEK processados por moldagem por compressão a quente.	104
Tabela 4. Efeito da taxa de resfriamento nas temperaturas de transição vítrea dos compósitos de FC/PPS e de FC/PEEK, obtidas por TMA.	107
Tabela 5. Porcentagem de fibras de carbono em volume nos laminados de FC/PEEK e PPS/FC.	111
Tabela 6. Porcentagem de vazios em volume nos laminados de PEEK/FC e PPS/FC.	112
Tabela 7. DMA dos laminados de FC/PEEK evidenciado o efeito da taxa de resfriamento dos laminados.	112
Tabela 8. DMA dos laminados de FC/PPS evidenciado o efeito da taxa de resfriamento dos laminados.	115
Tabela 9. Efeito da taxa de resfriamento nos módulos de elasticidade dos laminados de FC/PPS e FC/PEEK, obtidos em ensaio de vibração via excitação por impulso.	118
Tabela 10. Efeito da taxa de resfriamento na resistência ao cisalhamento interlaminar dos laminados de FC/PEEK e FC/PPS.	118
Tabela 11. Efeito da taxa de resfriamento na resistência à compressão dos laminados de FC/PEEK e FC/PPS.	123
Tabela 12. Efeito do condicionamento higrotérmico na porcentagem de cristalinidade dos compósitos de FC/PPS e FC/PEEK.	127

Tabela 13. Resultados de DMA do laminado de FC/PEEK, após o condicionamento higrotérmico.....	130
Tabela 14. Resultados de DMA do laminado de FC/PPS, após o condicionamento higrotérmico.....	132
Tabela 15. Efeito do condicionamento higrotérmico no módulo de elasticidade (E), obtido no ensaio de vibração via excitação por impulso, dos compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS..	134
Tabela 16. Resultados de ILSS após condicionamento higrotérmico dos compósitos de FC/PEEK e FC/PPS.....	135
Tabela 17. Efeito do condicionamento salino na porcentagem de cristalinidade dos compósitos de FC/PPS e de FC/PEEK.	138
Tabela 18. Entalpias e temperaturas de fusão do sódio encontradas pela técnica de DSC para os compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS, expostos ao condicionamento salino.....	140
Tabela 19. Resultados de DMA para o laminado de FC/PEEK, após o condicionamento salino.....	143
Tabela 20. Resultados de DMA do laminado de FC/PPS, após o condicionamento salino. .	144
Tabela 21. Efeito do condicionamento salino no módulo de elasticidade (E) dos compósitos PEEK/FC e PPS/FC.....	146
Tabela 22. Resultado de ILSS dos compósitos de FC/PEEK e FC/PPS, após o condicionamento salino.	148
Tabela 23. Efeito do condicionamento ultravioleta na porcentagem de cristalinidade dos compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS.	156
Tabela 24. Resultados de DMA do laminado de FC/PEEK, após o condicionamento UV...	158
Tabela 25. Resultados de DMA do laminado de FC/PPS, após o condicionamento UV.....	160

Tabela 26. Efeito do condicionamento por radiação UV no módulo de elasticidade (E) dos compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS, por meio de ensaio de vibração via excitação por impulso.....	161
Tabela 27. Resultados de ILSS após o condicionamento UV dos compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS.	162

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
1.1. Considerações iniciais	25
1.2. Objetivo	27
1.3. Motivação	28
1.4. Metodologia	29
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1. Compósitos estruturais	31
2.2. Compósitos termoplásticos	33
2.3. Matriz termoplástica semicristalina	36
2.3.1. Cristalização dos polímeros semicristalinos	38
2.3.2. Determinação do grau de cristalinidade	40
2.4. Compósitos de matriz de poli(sulfeto de fenileno)	41
2.5. Compósitos de matriz de poli(éter-éter-cetona)	43
2.6. Moldagem por compressão a quente	45
2.7. Influência do processamento na cristalinidade	48
2.7.1. Influência da cristalinidade nos desempenhos mecânico e térmico de compósitos ...	51
2.8. Influência do intemperismo	56
2.8.1. Umidade	57
2.8.2. Salinidade	60
2.8.3. Radiação ultravioleta	63

3. MATERIAIS E MÉTODOS	68
3.1. Materiais	68
3.2. Caracterização da matriz polimérica	68
3.2.1. Análise termogravimétrica	68
3.2.2. Calorimetria exploratória diferencial	69
3.3. Estudo da cristalinidade	70
3.4. Processamento do material compósito	71
3.5. Avaliação do processamento	76
3.5.1. Análise por Ultrassom	76
3.5.2. Digestão ácida	76
3.5.3. Microscopia óptica	78
3.5.4. Análise termomecânica	78
3.5.5. Calorimetria exploratória diferencial	78
3.6. Ensaio Mecânicos	79
3.6.1. Ensaio de vibração via excitação por impulso	79
3.6.2. Análise dinâmico-mecânica	81
3.6.3. Resistência ao cisalhamento interlaminar	81
3.6.4. Ensaio de compressão	82
3.7. Condicionamentos ambientais	83
3.7.1. Higrotérmico	83
3.7.2. Névoa salina	85

3.7.3. Ultravioleta.....	85
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
4.1. Caracterização das matrizes poliméricas.....	87
4.1.1. Análise termogravimétrica.....	87
4.1.2. Calorimetria exploratória diferencial.....	89
4.2. Estudo da cristalinidade por MOLP.....	94
4.3. Avaliação do processamento.....	102
4.3.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	104
4.3.2. Análise termomecânica.....	107
4.3.3. Análise por ultrassom (<i>C-scan</i>).....	107
4.3.4. Microscopia óptica.....	109
4.3.5. Digestão ácida.....	111
4.4. Avaliação mecânica dos laminados.....	112
4.4.1. Análise dinâmico-mecânica.....	112
4.4.2. Ensaio de vibração via excitação por impulso.....	117
4.4.3. Resistência ao cisalhamento interlaminar.....	118
4.4.4. Resistência à compressão.....	122
4.5. Avaliação dos laminados após condicionamentos ambientais.....	125
4.5.1. Condicionamento higrotérmico.....	125
4.5.1.1. Calorimetria exploratória diferencial.....	127
4.5.1.2. Análise dinâmico-mecânica.....	129

4.5.1.3. Ensaio de vibração via excitação por impulso	133
4.5.1.4. Resistência ao cisalhamento interlaminar	134
4.5.2. Condicionamento salino	135
4.5.2.1. Calorimetria exploratória diferencial	138
4.5.2.2. Análise dinâmico-mecânica	143
4.5.2.3. Ensaio de vibração via excitação por impulso	146
4.5.2.4. Resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)	147
4.5.3. Condicionamento ultravioleta	150
4.5.3.1. Calorimetria exploratória diferencial	155
4.5.3.2. Análise dinâmico-mecânica	158
4.5.3.3. Ensaio de vibração via excitação por impulso	161
4.5.3.4. Resistência ao cisalhamento interlaminar	162
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	164
5.1. Conclusões	164
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	165
5.3. Produção técnico-científica gerada durante o desenvolvimento da tese	166
6. REFERÊNCIAS.....	169

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

Os compósitos termorrígidos reforçados com fibras contínuas têm sido utilizados extensivamente em aplicações aeroespaciais nos últimos 30 anos. Apesar das diversas vantagens que essa classe de materiais apresenta, principalmente no atendimento dos rígidos requisitos de uso no setor aeroespacial, esses materiais apresentam algumas desvantagens. Podendo-se citar a necessidade de armazenagem a baixas temperaturas (abaixo de -10°C), difícil controle de seu processo de cura, e a necessidade de um preparo com muitas etapas essencialmente manuais, geralmente responsáveis por causar a maioria dos defeitos irreversíveis de fabricação (VIEILLE et al., 2012; VIEILLE e TALEB, 2011).

Os polímeros termoplásticos de desempenho elevado, como o poli(éter-éter-cetona) (PEEK) e o poli(sulfeto de fenileno) (PPS), apresentam-se como uma alternativa promissora às resinas termorrígidas, como as epóxis, oferecendo elevada resistência química, excelentes resistências ao dano e ao impacto, além de poderem ser utilizados em uma larga faixa de temperaturas (~ -30 a 200°C) (VIEILLE et al., 2013; VIEILLE e TALEB, 2011). A partir da seleção do tipo de reforço apropriado, as propriedades desses polímeros podem ser adequadas para atender a específicos requisitos de projeto em diversos setores, tais como o aeronáutico e o espacial (DÍEZ-PASCUAL, 2012a).

Tanto a matriz termoplástica de PEEK quanto a de PPS são caracterizadas por apresentarem elevados valores de temperaturas de fusão e de transição vítrea (T_g). Somado a isto, suas morfologias parcialmente cristalinas conferem elevadas resistências química, à radiação ultravioleta e à oxidação térmica. O PPS, apesar de possuir temperatura de transição vítrea inferior à determinada para a matriz termoplástica de PEEK, este tem sido mais

extensivamente utilizado, em função da sua menor temperatura de fusão e de seu comportamento reológico, que facilitam o seu processamento. Somado ao fato desta matriz apresentar menor custo, possuir propriedades retardantes de chama e alcançar elevados graus de cristalinidade (quase 60%), o que lhe confere maior resistência a diversos solventes orgânicos e inorgânicos (VIEILLE et al., 2012; VIEILLE e TALEB, 2011).

Apesar desse promissor panorama, o emprego de matrizes termoplásticas no setor aeroespacial ainda é limitado, em sua maior parte, às aplicações secundárias e semiestruturais. Para tornar os compósitos termoplásticos mais atraentes para o uso em estruturas primárias de aeronaves, a razão desempenho/custo precisa ser melhorada. Desta forma, a busca pelo aprimoramento dessa relação para os compósitos termoplásticos pode ser interpretada como um aumento significativo nas propriedades, sem um custo adicional (EL-DESSOUKY e LAWRENCE, 2013).

Dentro deste cenário, o grau de cristalinidade de polímeros termoplásticos de elevado desempenho é de grande importância, pois sua estrutura pode influenciar significativamente as propriedades químicas, térmicas e mecânicas do compósito final obtido. Teoricamente, a fase cristalina tende a aumentar a rigidez e a resistência à tração, enquanto que a fase amorfa é mais eficaz na absorção da energia de impacto. O grau de cristalinidade é definido por diversos fatores, que incluem a estrutura do polímero e as condições utilizadas no seu processamento (VIEILLE et al., 2013; VIEILLE et al., 2012).

Além das propriedades químicas, térmicas e mecânicas, o grau de cristalinidade pode também afetar a resposta do material às intempéries climáticas, como por exemplo, a umidade, a temperatura, a radiação solar e o efeito proveniente da maresia. Estudos anteriores mostram que compósitos de matriz de PPS, que não foi adequadamente cristalizada, quando expostos à umidade e a altas temperaturas tiveram suas propriedades mecânicas diminuídas (VIEILLE et al., 2013). Resultados semelhantes foram encontrados para compósitos de

PEEK, nos quais a matriz com característica amorfa apresentou um processo de relaxação, ao ser exposta à umidade (GODARA et al., 2007).

A radiação ultravioleta (UV) pode também afetar a matriz de PEEK. Neste caso, a exposição do material a baixas doses de radiação pode promover a reticulação da matriz termoplástica, simultaneamente à quebra das cadeias, preferencialmente na fase amorfa e nas superfícies de dobramento dos cristais. Quando o PEEK é submetido a elevadas doses de radiação, a quebra das ligações pode se tornar um processo significativamente competitivo em relação à formação de ligações cruzadas. Ainda, de acordo com a literatura, tais quebras de ligações podem levar a um aumento da cristalinidade pelo rompimento de ligações intramoleculares, associadas às regiões cristalinas, aumentando a cristalinidade da matriz termoplástica (GODARA et al., 2007).

Desta forma, o estudo da cristalinidade de matrizes termoplásticas de desempenho elevado, como o PEEK e o PPS, é de grande importância. Não apenas para avaliar os melhores parâmetros a serem utilizados no processamento desses materiais, mas também, para ampliar a compreensão da relação entre os diferentes graus de cristalinidade da matriz polimérica com a sua adequação a determinadas exigências mecânicas e climáticas, previstas em projetos estruturais.

1.2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo principal induzir diferentes graus de cristalinidade em compósitos de PEEK e PPS reforçados com fibra de carbono a fim de avaliar a influência do grau de cristalinidade nas propriedades mecânicas e térmicas, e na resistência às intempéries climáticas. Para tanto, algumas metas a serem alcançadas são:

a) determinar os melhores parâmetros para o processamento dos compósitos via moldagem por compressão a quente;

b) obter laminados FC/PEEK e FC/PPS com três diferentes graus de cristalinidade pela utilização de diferentes taxas de resfriamento durante o processamento;

c) avaliar a influência da cristalinidade nos desempenhos mecânico (vibração, compressão e cisalhamento) e térmico (termomecânico e dinâmico-mecânico) dos compósitos como processados e após exposição a diferentes condicionamentos ambientais (higrotérmico, névoa salina e UV).

1.3. Motivação

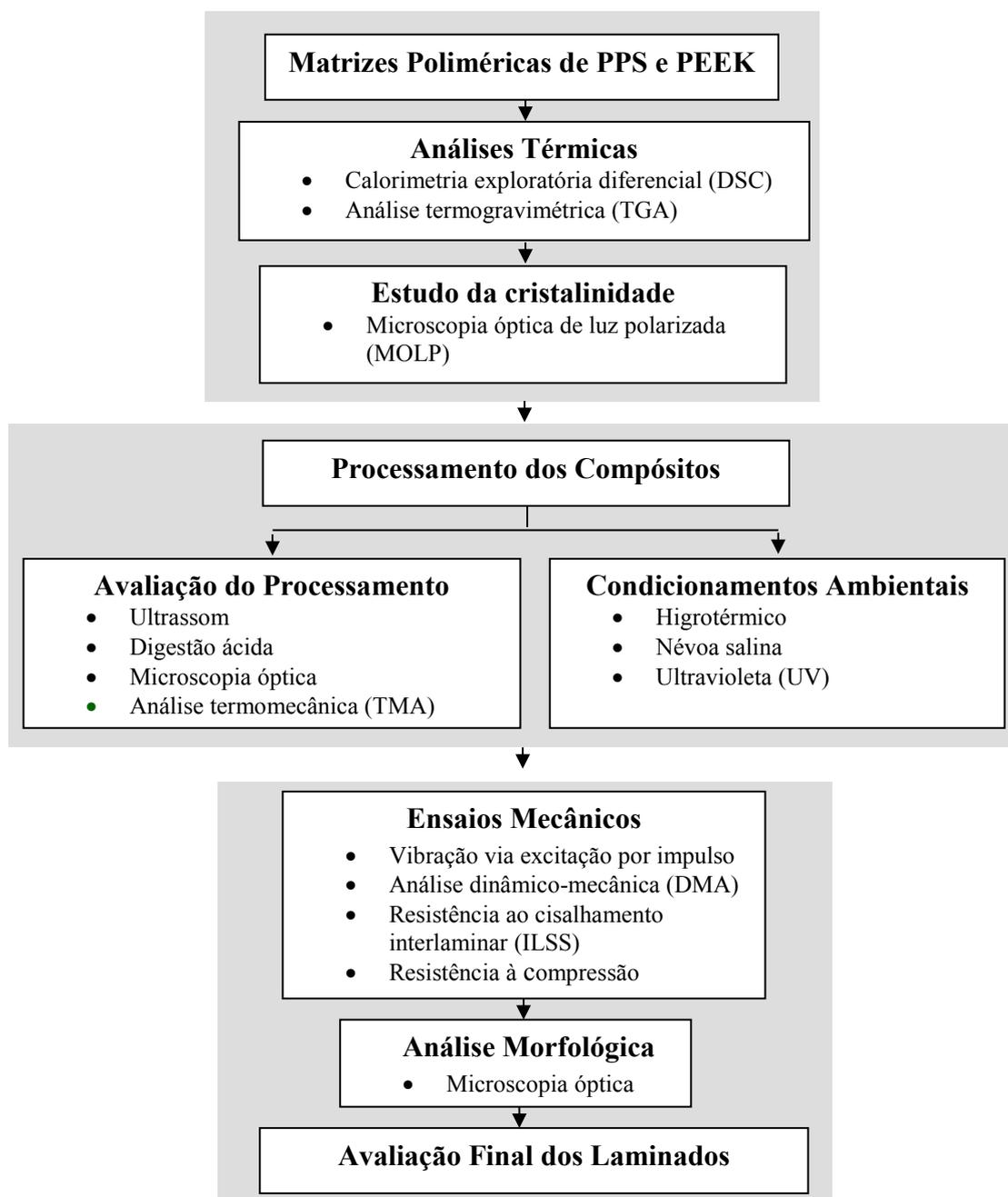
Dentre as muitas razões que justificam a execução do presente trabalho, destacam-se:

- contribuir para o desenvolvimento da tecnologia de fabricação de compósitos termoplásticos semicristalinos, pela técnica de moldagem por compressão a quente;
- ampliar o entendimento do processo de cristalização de compósitos termoplásticos semicristalinos reforçados com fibra de carbono, obtidos sob resfriamento controlado;
- obter um conjunto de dados da avaliação das propriedades mecânicas de laminados de FC/PPS e FC/PEEK com diferentes graus de cristalinidade, submetidos a diferentes condicionamentos ambientais;
- realizar um estudo inédito no Brasil, avaliando o impacto da cristalinidade de matrizes termoplásticas nos desempenhos mecânico e térmico de compósitos, visando aplicações aeroespaciais.

1.4. Metodologia

O presente trabalho foi desenvolvido de forma sistemática, adotando as etapas relacionadas na Figura 1.

Figura 1. Fluxograma das atividades realizadas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Além deste **Capítulo 1 - Introdução**, o conteúdo deste trabalho encontra-se estruturado em outros seis capítulos.

No **Capítulo 2, Revisão da Literatura**, é apresentada uma revisão sobre o estado da arte em polímeros termoplásticos semicristalinos, compósitos de matriz de PPS, compósitos de matriz de PEEK, moldagem por compressão a quente, influência do processamento na cristalinidade e influência do condicionamento ambiental nas propriedades mecânicas e térmicas de compósitos estruturais.

O **Capítulo 3, Materiais e Métodos**, apresenta os materiais e toda a parte experimental utilizada para o desenvolvimento deste trabalho, sendo esta: caracterização das matrizes poliméricas por análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial; estudo da cristalinidade dos polímeros semicristalinos pela técnica de MOLP; processamento do material compósito; avaliação do processamento por inspeção ultrassônica; digestão ácida; microscopia óptica e análise termomecânica; realização dos condicionamentos ambientais higrotérmico, salino e por UV; avaliação mecânica dos laminados, antes e após os condicionamentos, via ensaios DMA, ILSS e vibração via excitação por impulso.

No **Capítulo 4, Resultados e Discussões**, encontra-se uma discussão criteriosa dos resultados obtidos, sendo estes provenientes: da caracterização da matriz, do estudo da cristalinidade por MOLP, da avaliação do processamento e da avaliação dos laminados após os condicionamentos ambientais.

No **Capítulo 5, Considerações Finais**, encontram-se as conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros.

Por fim, no **Capítulo 6**, são apresentadas todas as referências consultadas em ordem alfabética.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Compósitos estruturais

Os materiais compósitos podem ser definidos como uma combinação de dois ou mais constituintes distintos, onde se pode identificar uma interface entre eles. Cada um dos constituintes preserva suas propriedades físicas e químicas originais, embora o material formado apresente propriedades superiores às de seus constituintes individuais (NOGUEIRA, 2004; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; BATISTA, 2012).

Considerando-se os compósitos poliméricos estruturais, fibras contínuas em diferentes arranjos são utilizadas para reforçar uma matriz polimérica. Esse reforço contínuo é geralmente disposto na forma de fibras unidirecionais, cabos ou tecidos. As fibras são envolvidas pela matriz, que as mantém na posição e orientação desejada, e são as principais responsáveis pela resistência à aplicação de uma carga. As matrizes, por sua vez, atuam como meio de transferência dessa carga, sendo as principais responsáveis pela ductilidade e tenacidade do conjunto (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; SCHWARTZ, 1997; BATISTA, 2012).

Os compósitos estruturais tiveram seu surgimento após a 2ª Guerra Mundial. Porém, a nova tecnologia só foi considerada como uma escolha viável nos anos 60, quando passou a ser utilizada em aeronaves militares, como o Boeing B52. Atualmente, o seu emprego em estruturas de diversos tipos vem sendo ampliado rapidamente, sendo identificado um aumento de 12% ao ano. As diversas aplicações desses materiais incluem, por exemplo, produtos para as indústrias automotiva (peças de automóveis esportivos e convencionais), aeronáutica (componentes de aviões e helicópteros), energética (dutos petroquímicos e pás de geradores de energia eólica) e naval (casco de navios e tubulações). No entanto, o maior

impacto desse crescimento tem sido sentido nas indústrias aeronáutica e espacial, que buscam constantemente componentes com massas específicas cada vez menores e que atendam aos requisitos de elevada resistência mecânica em serviço (QUINLAN, 2011; DANIEL e ISHAI, 1994; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; BATISTA, 2012; NOGUEIRA, 2004).

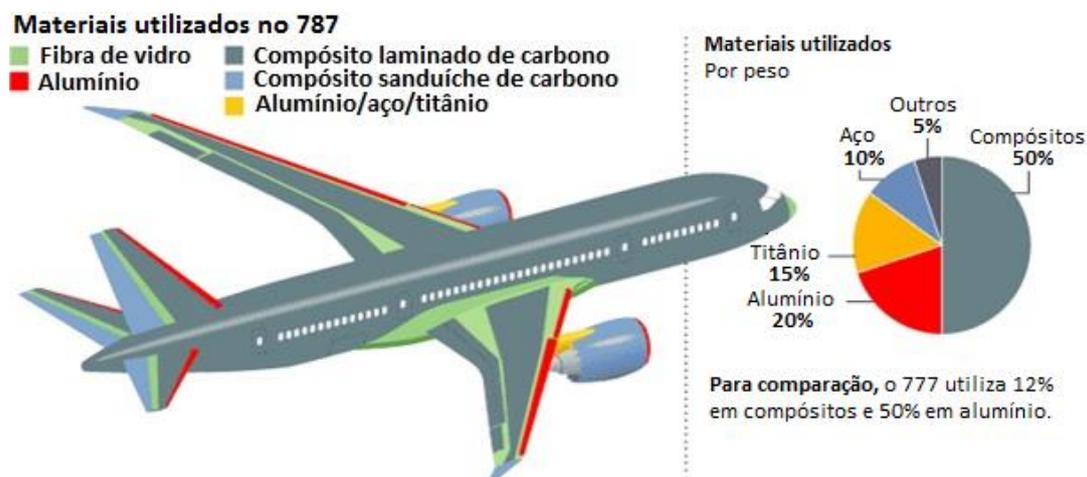
As principais vantagens de estruturas em compósitos poliméricos de alto desempenho incluem baixa massa específica ($0,9$ a $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$), elevados módulo e resistência em relação ao seu peso, boa tolerância a danos por fadiga e elevada resistência à corrosão. Além disso, esses materiais possibilitam uma maior flexibilidade no projeto de peças complexas, com propriedades locais específicas. Dentre as principais desvantagens, encontram-se o maior custo da matéria-prima e a degradação ambiental da matriz. No entanto, a substituição do alumínio por compósitos poliméricos estruturais permite, em média, uma redução de 25% do custo final das peças, além da redução no peso estrutural (PETERS, 1998; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; BATISTA, 2012; GAY, HOA e TSAI, 2003).

A fibra de carbono, mais que qualquer outro reforço fibroso, vem sendo muito empregada para o desenvolvimento de compósitos poliméricos como materiais de engenharia estruturalmente avançados. Propriedades como elevada rigidez, excelente estabilidade térmica em elevadas temperaturas, baixa massa específica e baixo coeficiente de expansão térmica ao longo da direção das fibras vêm destacando as fibras de carbono dentre as demais, que atualmente vêm sendo utilizadas (BATISTA, 2012; BURAKOWSKI, 2001).

O Brasil tem ampliado a sua experiência na aplicação dos compósitos estruturais, principalmente no setor aeronáutico, utilizando este tipo de material em componentes externos e internos de aeronaves e, em menor escala, na estrutura de foguetes. Em 2010, as quatro principais produtoras de aeronaves, Boeing, Airbus, Bombardier e Embraer, começaram a intensificar a implementação de materiais compósitos nos modelos de suas mais novas aeronaves, com o intuito de reduzir o peso. Atualmente, cerca de 20% da área de uma

aeronave brasileira é constituída de compósitos poliméricos estruturais à base de fibras de carbono ou vidro. No entanto, já existe a intenção de construção de novas aeronaves nacionais com até 50% do peso estrutural de materiais compósitos. Empresas como a Boeing e a Airbus já atingiram, recentemente, esse objetivo, com o Boeing 787 Dreamliner (Figura 2), que possui 50% do peso estrutural em materiais compósitos e o A350 XWB, com 53% (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; BATISTA, 2012; QUINLAN, 2011; AIRBUS, 2015; MODERAIRLINES, 2015).

Figura 2. Materiais empregados na aeronave Boeing 787.



Fonte: Adaptado de (MODERAIRLINES, 2015).

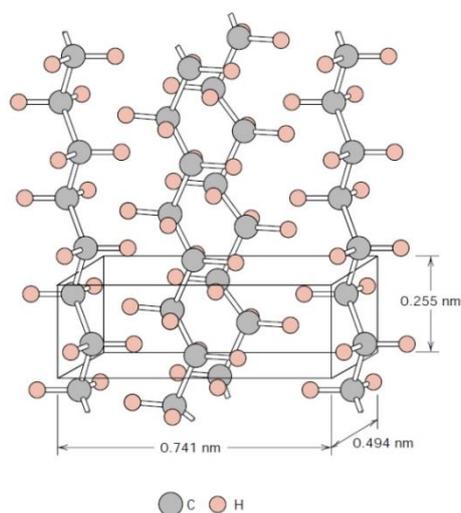
2.2. Compósitos termoplásticos

Existem dois diferentes tipos de sistemas poliméricos aplicados como matriz de compósitos estruturais reforçados com fibras de carbono ou de vidro, quais sejam, o termoplástico e o termorrígido, sendo este último o mais tradicionalmente empregado no setor aeronáutico. Os processos de obtenção desses polímeros são diferentes e com eles suas propriedades finais. A solidificação de um polímero termorrígido se inicia, usualmente, a

partir da mistura ou não da resina com um agente de cura, na presença de catalisadores químicos ou térmicos, que leva à formação de ligações cruzadas, as denominadas reticulações entre as moléculas, processo esse denominado de cura. Essas reticulações são ligações covalentes entre as cadeias poliméricas, que impedem a fusão do material após o mesmo ter sido solidificado e curado. Caso o material seja novamente aquecido, utilizando temperaturas elevadas, suas propriedades poderão ser degradadas (QUINLAN, 2011).

Diferentemente dos termorrígidos, os termoplásticos são polímeros formados por cadeias poliméricas de elevada massa molar, que apresentam estruturas lineares ou ramificadas, sem a formação de estruturas reticuladas e rígidas. As cadeias poliméricas dos termoplásticos são unidas e alinhadas por forças secundárias, como as interações de van der Waals e ligações de hidrogênio (Figura 3). Assim, garante-se a característica de tenacidade atribuída a esses materiais, sua facilidade de plasticização em temperaturas elevadas e a capacidade de fusão ou amolecimento, devido à possibilidade das moléculas se deslizarem umas sobre as outras (BATISTA, 2012; MATTHEWS e RAWLINGS, 1999; SHACKELFORD, 2008).

Figura 3. Cadeias poliméricas do polietileno alinhadas próximas umas das outras.



Fonte: (CALLISTER, 2001).

Os compósitos termoplásticos surgiram como uma alternativa de substituição dos compósitos termorrígidos na década de 80. Dentre as diversas vantagens dessa substituição encontram-se os maiores valores de tenacidade à fratura, de resistência ao impacto e de tolerância a danos. Além de menores valores de absorção de umidade, de custos de processamento em grande escala, de transporte e de estocagem, somado ao fato de não enrijecerem permanentemente, facilitando a execução de reparos e a reciclagem de rejeitos (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; PARDINI e LEVY NETO, 2006).

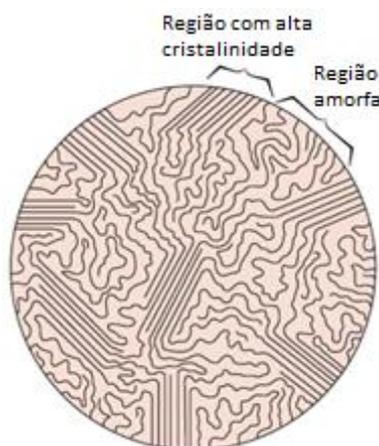
Atualmente, os compósitos termorrígidos são os mais aplicados na indústria aeronáutica, quando comparados com os termoplásticos. No entanto, o advento dos polímeros termoplásticos de alto desempenho tem permitido um crescente aumento em seu emprego nesse setor. Dentre os polímeros termoplásticos de alto desempenho, aplicados em compósitos para uso aeronáutico, pode-se citar o poli(éter-éter-cetona) (PEEK), o poli(sulfeto de fenileno) (PPS) e o poli(éter-imida) (PEI). Esses três polímeros se diferem entre si não apenas na sua estrutura química, mas também na sua morfologia (QUINLAN, 2011; HARRIS, 2011).

A morfologia da matriz termoplástica pode ser amorfa (desordenada) ou semicristalina (parcialmente ordenada). Na amorfa, a cadeia do polímero está presente em um emaranhado, sem qualquer grau de ordem local, ao contrário de um polímero semicristalino, que apresenta certa ordenação cristalográfica (BATISTA, 2012). O PEI é um exemplo de polímero termoplástico amorfo, enquanto que o PEEK e o PPS são exemplos de polímeros semicristalinos.

2.3. Matriz termoplástica semicristalina

Polímeros semicristalinos são formados tanto por uma fase cristalina, quanto por uma amorfa (JIA, MAO e RAABE, 2008; PANDIYAN e ROUSSEAU, 2013). De acordo com os atuais conceitos envolvendo cristalinidade de materiais poliméricos, no domínio cristalino, as cadeias moleculares se encontram dobradas de maneira regular e ordenadas formando as lamelas cristalinas (ROZANSKI e GALESKI, 2013; BÉDOUI, SANZOZ e MURTHY, 2009). Enquanto que, na fase amorfa, as cadeias se encontram desordenadas, adotando uma conformação de novelo aleatório, a qual é morfologicamente limitada pelas lamelas cristalinas vizinhas (PANDIYAN e ROUSSEAU, 2013; VAN DOMMELEN et al., 2003), como pode ser observado na Figura 4. Porém, a maior parte das cadeias macromoleculares interpenetram em ambas as fases (JIA, MAO e RAABE, 2008).

Figura 4. Regiões cristalinas e amorfas de um polímero termoplástico semicristalino.

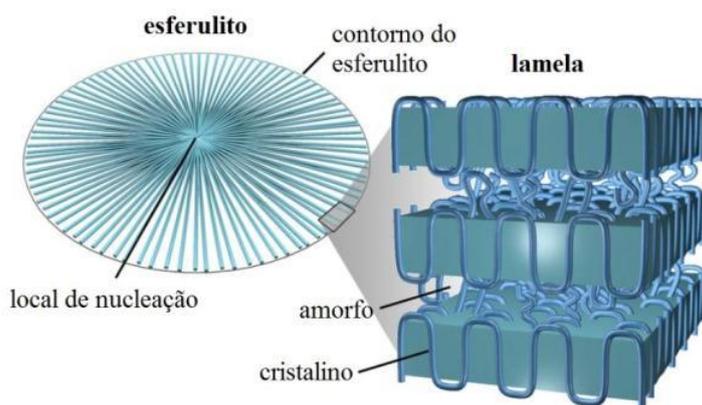


Fonte: Adaptada de (CALLISTER, 2001).

A formação dessa estrutura semicristalina é dependente do processo de cristalização, a partir da fase fundida, e pode ser dividida em duas etapas principais, sendo estas: nucleação primária e crescimento do cristal. A nucleação primária é o processo no qual o núcleo

cristalino é formado no fundido. O núcleo pode ser formado homoganeamente por meio de flutuação estatística na fase fundida, ou heterogeneamente, quando catalisada pela presença de heterogeneidades. Muito frequentemente, a nucleação de polímeros é heterogênea e se inicia em superfícies, cavidades ou trincas de impurezas insolúveis. Após o núcleo formado, lamelas cristalinas se desenvolvem e formam estruturas tridimensionais. A morfologia mais comumente encontrada é o esferulito (Figura 5), porém, outras estruturas, como os dentritos, também podem ser formadas (DI LORENZO, 2003; JIA, MAO e RAABE, 2008).

Figura 5. Esquema apresentando a estrutura do esferulito, geralmente observada por microscopia óptica de luz polarizada, que é composto por cadeias empilhadas em estruturas bem ordenadas de lamelas cristalinas e conexões interlaminares amorfas.

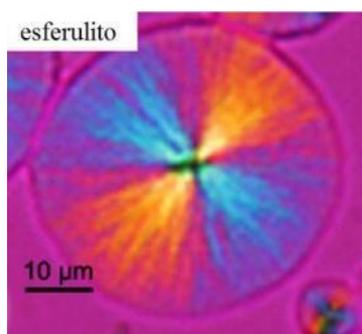


Fonte: Adaptada de (RAMANATHAN e DARLING, 2011).

Os esferulitos são estruturas radiais tridimensionais, formadas por lamelas cristalinas circundadas por camadas amorfas (LAY MA et al., 2011; JIA, MAO e RAABE, 2008; VAN DOMMELEN et al., 2003). As dimensões desses esferulitos variam de micrometros a milímetros, dependendo da estrutura da cadeia polimérica e condições de cristalização, tais como taxa de resfriamento, temperatura de cristalização e dos agentes envolvidos na nucleação. A estrutura do esferulito é semelhante, independentemente do seu tamanho, sendo

considerado como um agregado de cristalitos (LI, 2001). Quando essas estruturas são observadas em microscópios ópticos de luz polarizada, essas exibem um padrão de formação característico, denominado como “cruz de Malta”, como representado na Figura 6 (LAY MA et al., 2011; RAMANATHAN e DARLING, 2011).

Figura 6. Imagem representativa da “cruz de Malta” de um filme fino de poli(tereftalato de butileno), obtida em microscópio óptico de luz polarizada.



Fonte: Adaptada de (RAMANATHAN e DARLING, 2011).

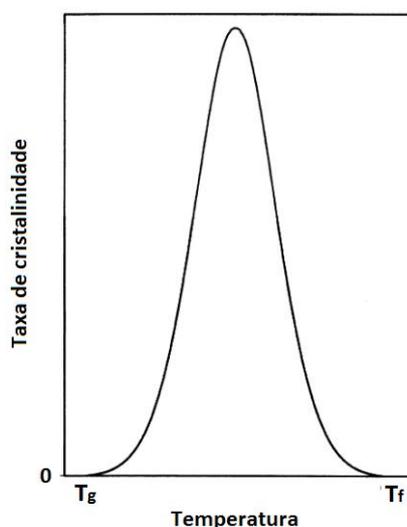
2.3.1. Cristalização dos polímeros semicristalinos

A cristalização e a fusão dos polímeros semicristalinos são controladas termodinamicamente, e para que a transformação de fase ocorra é necessário que haja uma mudança favorável de energia no sistema. Na cristalização, ao resfriar o polímero fundido, para que a mudança de temperatura seja acomodada, é favorável que a desordenada região amorfa, com elevada mobilidade molecular, se rearranje em uma condição mais ordenada e com menor energia, resultando em uma contribuição de energia negativa (cristalização - processo exotérmico). Ao aquecer essa estrutura cristalina até a fusão, o aumento na energia do sistema não mais favorece estruturas ordenadas, e a absorção da energia resulta na fusão

dos cristais e na mobilização para a fase amorfa (fusão – processo endotérmico) (TOFT, 2011; HARRIS, 2011).

A taxa com que a cristalização de polímeros semicristalinos ocorre é fortemente dependente da temperatura, e se restringe a uma faixa entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_f), como pode ser observado na Figura 7.

Figura 7. Dependência da taxa de cristalização com a temperatura.



Fonte: Adaptada de (TOFT, 2011).

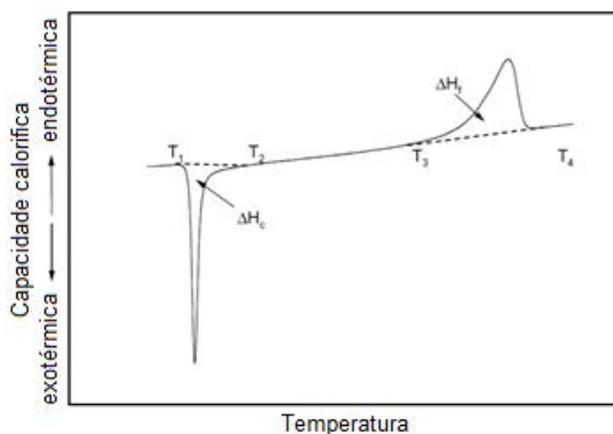
Em temperaturas acima da T_f , o sistema possui muita energia e a movimentação das cadeias poliméricas é muito elevada para que uma nucleação se forme e para que o crescimento da fase cristalina ocorra. Porém, conforme a temperatura é reduzida para valores abaixo da T_f , ocorre um aumento da viscosidade do polímero e, por conseguinte, um aumento na possibilidade de uma nucleação se estabelecer, permitindo o crescimento de poucas microestruturas, que formam grandes cristais. Conforme a temperatura continua a ser reduzida e a viscosidade aumentada, a taxa de cristalização atinge seu ápice, no qual as condições favorecem tanto a nucleação quanto o crescimento de cristalitos (TOFT, 2011).

Ao se aproximar da T_g , há muito menos energia no sistema e a movimentação molecular das cadeias poliméricas é bastante reduzida. Na fase viscosa existe uma barreira muito menor para a nucleação. No entanto, devido à baixa mobilidade molecular, o transporte das cadeias para as regiões onde ocorreria o crescimento do cristal é prejudicado. Isso gera uma microestrutura com maior número de cristalitos, mas que são consideravelmente menores em tamanho. Abaixo da T_g , a mobilidade das cadeias poliméricas é praticamente zero, impossibilitando a cristalização (TOFT, 2011).

2.3.2. Determinação do grau de cristalinidade

O grau de cristalinidade de um polímero semicristalino pode ser determinado pela técnica de calorimetria exploratória diferencial, por meio da medição da quantidade de calor liberado ou absorvido pela amostra. Quando os cristalitos fundem, calor é absorvido pelo sistema e uma reação endotérmica ($\Delta H > 0$) ocorre, e quando cristalitos são formados, há uma liberação de energia na forma de calor, ocorrendo uma reação exotérmica ($\Delta H < 0$), como mostrado na Figura 8.

Figura 8. Determinação das entalpias dos picos de cristalização (ΔH_c) e fusão (ΔH_f).



Fonte: Adaptada de (TOFT, 2011).

A medição da variação de entalpia envolvida nessas trocas de calor é utilizada para se obter a quantidade de cristais formados durante o processo de cristalização (QUINLAN, 2011). Para se calcular o grau de cristalinidade de um polímero semicristalino, a área sob o pico de fusão, ou entalpia de fusão (ΔH_f), é medida e o valor obtido dividido pela entalpia teórica desse polímero 100% cristalino (TOFT, 2011), como mostrado na Equação 1.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100\%, \quad (1)$$

onde: X_c é o grau de cristalinidade, ΔH_f é obtido a partir da área do pico de fusão e ΔH_f° é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino.

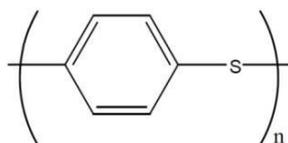
2.4. Compósitos de matriz de poli(sulfeto de fenileno)

O poli(sulfeto de fenileno) é um polímero termoplástico e semicristalino de alto desempenho, que possui excelentes propriedades mecânicas e térmicas (DÍEZ-PASCUAL et al., 2012a; DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012a; DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012b). Anéis alternados para-substituídos de fenileno e átomos de enxofre formam a sua estrutura química linear e rígida (Figura 9), a qual confere suas características particulares (DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012c; DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012d), como por exemplo, suas elevadas temperaturas de fusão, sendo esta em torno de 285°C e de transição vítrea, de aproximadamente 90°C (DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012a).

As propriedades mecânicas de maior destaque do PPS são sua elevada rigidez e elevado módulo de elasticidade específico (DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012c; DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012a), elevada resistência à fadiga (DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012a; DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012c), baixa fluência (ZHOU et al., 2013) e excelentes propriedades de fricção (DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012d; DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012b). Dentre suas boas propriedades térmicas podem ser citadas

sua inerente resistência à chama (YANG et al., 2013), resistência a altas temperaturas (KIM et al., 2012) e, por consequência, excelente estabilidade térmica (DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012a) e elevada temperatura de serviço (ZHOU et al., 2013).

Figura 9. Estrutura química do poli(sulfeto de fenileno).



Fonte: (GARDNER, 1998).

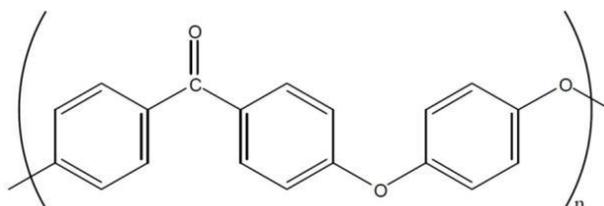
O PPS também possui outras propriedades notáveis, como boa estabilidade dimensional (KIM et al., 2012), destacadas resistências química (ZHOU et al., 2013) e a solventes abaixo de 200°C (KIM et al., 2012), baixa absorção de água (ZHOU et al., 2013) e fácil processabilidade (DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012c).

Devido à sua baixa viscosidade (~200 Pa.s), o PPS pode ser moldado com elevados teores de reforço (60%) (YILMAZ e SINMAZÇELIK, 2007). Compósitos de PPS são aplicados especialmente nos setores automotivo (EL-DESSOUKY e LAWRENCE, 2013; DÍEZ-PASCUAL, 2012) e aeroespacial (DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012c; DÍEZ-PASCUAL, 2013), sendo também empregados no setor químico (DÍEZ-PASCUAL et al., 2012a), de detectores de calor (ZHAO et al., 2007) e eletrônico (DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH 2012c; HALLMANN et al., 2012). Contudo, compósitos de PPS reforçado com fibras de carbono (FC/PPS) são utilizados, principalmente, em aplicações estruturais de aeronaves, tais como nas subestruturas do bordo de ataque da asa do Airbus A340-500/600 (KAR, PANDEY e RANA, 2014).

2.5. Compósitos de matriz de poli(éter-éter-cetona)

O poli(éter-éter-cetona) é um polímero termoplástico, semicristalino, de elevado desempenho, que apresenta excelentes propriedades decorrentes da sua estável estrutura química linear aromática (Figura 10), interconectada por grupamentos éter e cetona (NISA et al., 2008; HALLMANN et al., 2012; PATEL et al., 2012; PATEL et al., 2010). Este material possui temperatura de transição vítrea em torno de 143°C e temperatura de fusão de, aproximadamente, 343°C (PATEL et al., 2012; PATEL et al., 2011). Além disso, pode ser usado continuamente à temperatura ambiente e não se decompõe termicamente antes dos 575°C (PATEL et al., 2012; PATEL et al., 2011).

Figura 10. Estrutura química do poli(éter-éter-cetona).



Fonte: (PATEL, 2012).

O PEEK é um importante material de engenharia, que tem recebido atenção significativa nos últimos anos (HUAIYUAN et al., 2013). Isso se deve às suas notáveis propriedades mecânicas, tais como elevados valores de módulo de elasticidade e de rigidez (CHU et al., 2010; HUAIYUAN et al., 2013), boa tenacidade à fratura (HALLMANN et al., 2012; ZHANG et al., 2008), elevada rigidez (HALLMANN et al., 2012), boa resistência à fadiga, à abrasão e à fluência (HALLMANN et al., 2012; PAN et al., 2009), juntamente com sua excelente estabilidade térmica (SHARMA et al., 2011). Este polímero também se destaca por suas inércias química e biológica (HUAIYUAN et al., 2013; MOLAZEMHOSSEINI et

al., 2013; HALLMANN et al., 2012), elevada resistência ao desgaste (MOLAZEMHOSSEINI et al., 2013; CHU et al., 2010), baixo coeficiente de fricção (HUAIYUAN et al., 2013), autolubrificação (PAN et al., 2009), boa durabilidade em ambientes externos (MATA et al., 2009; JAEKEL, MACDONALD e KURTZ, 2011) e por poder ser processado por métodos convencionais, como injeção, extrusão e moldagem por compressão a quente (GOYAL et al., 2007).

A matriz termoplástica de PEEK tem sido amplamente utilizada em compósitos poliméricos de elevado desempenho (MOLAZEMHOSSEINI et al., 2013), pois os laminados de FC/PEEK, por exemplo, apresentam maior tenacidade à fratura e melhor resistência ao desgaste, quando comparados com os obtidos a partir da utilização de resinas termorrígidas (ROMOLI et al., 2012). Além disso, os compósitos de FC/PEEK se sobressaem por apresentarem elevados valores de temperaturas de serviço (250°C) (ROMOLI et al., 2012), aliadas às excelentes resistências mecânica e química (STEINBERGN et al., 2013; ROMOLI et al., 2012), ser um retardante de chama, com baixa geração de fumaça e resistência à radiação gama (HANAFI et al., 2012), o que permite seu uso em uma variedade de aplicações industriais, particularmente como substituto de peças metálicas (PATEL et al., 2012).

Compósitos de PEEK são, portanto, adequados a diferentes setores industriais, tais como o automotivo (AVANZINI et al., 2013; MISHRA et al., 2012), aeroespacial (CHU et al., 2010; MISHRA et al., 2012), elétrico (AVANZINI et al., 2013), químico (CHU et al., 2010), biomédico (AVANZINI et al., 2013) e tribológico (MISHRA et al., 2012). Em aplicações aeroespaciais, o PEEK é empregado para substituir o alumínio, devido ao seu superior desempenho em altas temperaturas e suas elevadas propriedades específicas, quando comparado aos convencionais materiais metálicos (CHU et al., 2010; MATA et al., 2009).

2.6. Moldagem por compressão a quente

Apesar da predominância de uso de matrizes de resinas termorrígidas na obtenção de estruturas em materiais compósitos, observa-se uma tendência de maior utilização dos polímeros termoplásticos de alto desempenho no processamento de compósitos estruturais, em função das excelentes propriedades mecânicas e térmicas exibidas por esses materiais (ASHRAFI et al., 2012).

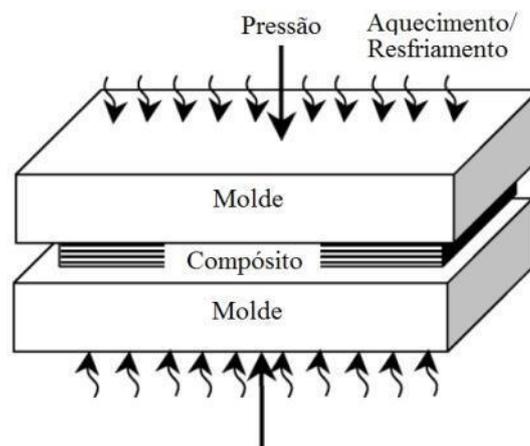
Assim, nas últimas décadas, incrementos nas propriedades e no controle dos parâmetros de fabricação de compósitos poliméricos termoplásticos reforçados com fibras contínuas têm levado a um aumento substancial do uso desses materiais em estruturas aeronáuticas primárias e secundárias. Diferentes rotas de fabricação de compósitos termoplásticos reforçados com fibras têm sido desenvolvidas, com o objetivo principal de alcançar a completa impregnação dos reforços de fibras contínuas. Uma vez que os polímeros termoplásticos possuem viscosidade relativamente elevada (100-400 Pa.s). E, assim, se obter boas propriedades finais do compósito termoplástico obtido (ASHRAFI et al., 2012; FUJIHARA et al., 2004).

Dentre os processos típicos mais utilizados no processamento de compósitos termoplásticos se encontram: (1) impregnação por moldagem por compressão a quente (filmes da matriz polimérica e tecidos de reforço são empilhados alternadamente e então prensados a quente); (2) mistura de fibras termoplásticas com as do reforço (fios da fibra polimérica são enrolados em torno de fios do reforço fibroso); e (3) impregnação de pó (matriz polimérica na forma de pó é combinada com as fibras do reforço) (FUJIHARA et al., 2004; DÍEZ-PASCUAL et al., 2012b; ASHRAFI et al., 2012).

A moldagem por compressão a quente é uma técnica amplamente utilizada para fabricar compósitos laminados com matriz termoplástica. Esta é geralmente realizada a partir

do empilhamento de camadas, com uma sequência pré-estabelecida, no interior da cavidade de um molde, que posteriormente é aquecido. Ao manter o material sob pressão controlada, a temperaturas acima do ponto de fusão/amolecimento do termoplástico, um íntimo contato entre as lâminas do compósito é alcançado e a difusão molecular entre as camadas individuais ocorre. Por fim, o compósito é resfriado até a temperatura ambiente (SONMEZ e EYOL 2002; FUJIHARA et al., 2004). Uma ilustração do processo de moldagem por compressão a quente pode ser observada na Figura 11.

Figura 11. Ilustração do processo de moldagem por compressão a quente.

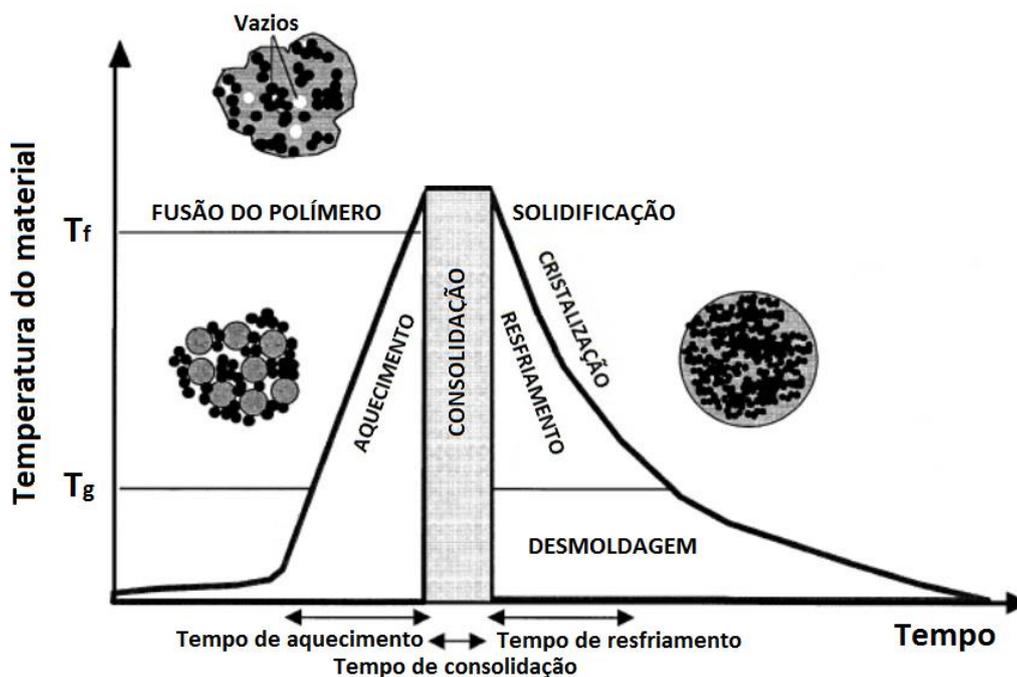


Fonte: Adaptada de (SONMEZ e EYOL, 2002).

O produto final do processamento dos compósitos termoplásticos depende de três etapas críticas: fusão-amolecimento/aquecimento, consolidação e solidificação/resfriamento (Figura 12). Cada etapa possui um papel essencial na fabricação do laminado. Primeiramente, o polímero sólido precisa ser aquecido e fundido/amolecido para que ele impregne as fibras. Em seguida, na consolidação, a combinação do aquecimento com a pressão faz com que as moléculas do polímero percolem pelas camadas de reforço. Nesta etapa, as fibras e a matriz ficam bem compactadas e o ar aprisionado no material é removido. Ao final do processo, o material é resfriado até uma temperatura abaixo da T_g , solidificando a matriz polimérica. O

resfriamento pode ser realizado naturalmente ou controlado. A taxa de resfriamento, a qual o material é submetido durante o processamento, afeta a cristalinidade da matriz polimérica e, como consequência, as propriedades mecânicas finais do compósito (QUINLAN, 2011).

Figura 12. Etapas do processamento de compósitos termoplásticos.



Fonte: Adaptada de (BOURBAN, 2001).

As propriedades mecânicas de polímeros termoplásticos semicristalinos dependem fortemente da técnica utilizada na consolidação do material e das condições de processamento. O mesmo compósito termoplástico pode ser processado de modo a gerar um produto macio e flexível ou um produto duro e rígido, dependendo das condições aplicadas na sua obtenção (LI et al., 2004).

2.7. Influência do processamento na cristalinidade

Compósitos termoplásticos possuem potencial para processamentos de curta duração e rendimentos elevados. A duração do ciclo pode ser reduzida significativamente pela utilização de processamentos com rápidos aquecimentos e resfriamentos. No entanto, as velocidades empregadas na consolidação de compósitos termoplásticos semicristalinos influenciam de maneira determinante nas propriedades finais do material, como por exemplo, na tenacidade, rigidez e resistência a solventes (TIERNEY e GILLESPIE JR, 2004; BARONE, 2005).

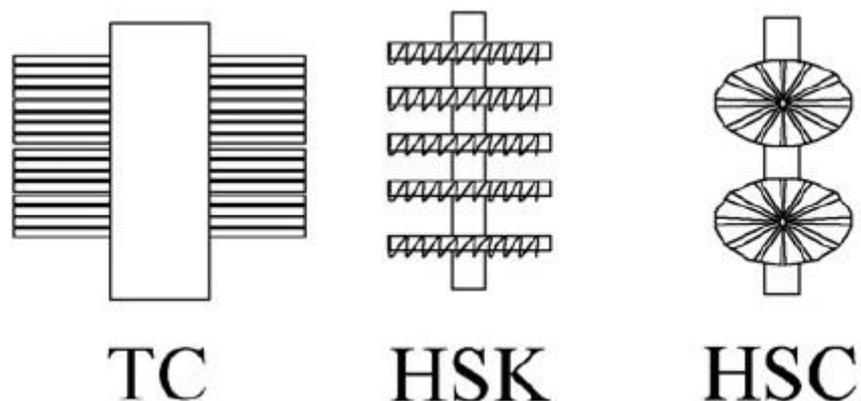
Para se obter uma boa consolidação e ligação entre as camadas de compósitos termoplásticos semicristalinos, os cristais poliméricos existentes necessitam de tempo suficiente durante a temperatura de processamento para fundir e permitir sua interdifusão (TIERNEY e GILLESPIE JR, 2004). Ao longo do processamento, o polímero termoplástico fundido se espalha e adere sobre a superfície da fibra criando, posteriormente, fortes ligações adesivas (BARONE, 2005). Durante o resfriamento, a velocidade empregada influencia na formação dos cristalitos e na determinação do grau de cristalinidade final (TIERNEY e GILLESPIE Jr., 2004).

O grau de cristalinidade é uma importante característica, que governa o comportamento mecânico e térmico de compósitos termoplásticos. Porém, além do grau de cristalinidade, a morfologia cristalina também possui um papel vital na determinação das propriedades mecânicas e térmicas desses compósitos (GUAN e PITCHUMANI, 2004). A presença de fibras de carbono, por exemplo, afeta a morfologia de polímeros semicristalinos. Suas superfícies podem atuar como agentes nucleadores e têm potencial de induzir ou alterar a cristalização polimérica. Desta forma, um aumento na taxa e na temperatura de cristalização, assim como uma diminuição no tamanho dos cristais, é geralmente observado

(NING et al., 2012). Além disso, uma fase transcristalina pode se desenvolver a partir da interface fibra/matriz, induzida pela nucleação de cristais na superfície da fibra. Isso significa que o volume de polímero que envolve imediatamente as fibras possui propriedades diferentes do restante. A transcristalinidade pode ser afetada pelo tipo de fibra, deformação cisalhante na interface fibra/matriz e taxa de resfriamento imposta no processamento (BARONE, 2005).

Apesar da transcristalinidade ser mais amplamente relatada (BARONE, 2005; GAO e KIM, 2000; JENG e CHEN, 2000), diversas estruturas cristalinas híbridas podem se formar em compósitos poliméricos, como apresentado esquematicamente na Figura 13. Em compósitos reforçados com fibras, transcristalinidade (TC), ou híbrido *shish-kebab* (HSK), ou ainda híbrido *shish-calabash* (HSC) podem ser obtidos. Se a fibra induz, inicialmente, uma elevada densidade de núcleos ativos na sua superfície, os quais podem dificultar o livre crescimento radial dos esferulitos, tem-se o crescimento forçado de uma lamela em apenas uma direção, com a formação da estrutura TC. Se a fibra consegue iniciar uma média densidade de núcleos ativos, uma estrutura HSK com lamelas cristalinas (*kebab*), recobrendo periodicamente sua superfície e se alinhando de maneira aproximadamente perpendicular ao longo do seu comprimento, é formada. Se a fibra consegue iniciar apenas alguns núcleos, os quais podem se desenvolver em esferulitos sem impedimentos, uma peculiar estrutura HSC é formada, com a fibra servindo de suporte (*shish*) e os esferulitos como “calabash” (NING et al., 2012).

Figura 13. Representação esquemática das diversas estruturas cristalinas possíveis de serem formadas sobre fibras de carbono.



Fonte: (NING et al., 2012).

Outro fator muito importante, determinado durante o processamento de um compósito polimérico, refere-se às tensões térmicas. Muitos compósitos termoplásticos, como o PEEK e o PPS, ambos reforçados com fibras de carbono, são submetidos a uma considerável queda de temperatura, devido às suas elevadas temperaturas de fusão. Essa variação térmica induz tensões térmicas residuais no laminado, como consequência inevitável da grande diferença de coeficientes de expansão térmica entre as fibras e a matriz polimérica. Essas tensões residuais podem prejudicar o desempenho de componentes estruturais de compósitos, causando distorção das fibras ou a formação de vazios durante a solidificação, reduzindo, assim, a resistência e iniciando trincas ou delaminações (SONMEZ e EYOL, 2002; GAO e KIM, 2001a).

Apesar dos principais aspectos que influenciam as propriedades finais dos laminados terem sido tratados, vale ressaltar que as propriedades mecânicas de compósitos termoplásticos reforçados com fibras de carbono são dependentes de inúmeros aspectos importantes. Dentre esses, se destacam o comprimento da fibra, a fração volumétrica do reforço, a orientação da fibra e a resistência da interface fibra/matriz. Somado a esses, tem-se

ainda a influência de características morfológicas, como o grau de cristalinidade, o tamanho do esferulito, a espessura da lamela e a orientação do cristalito. Essas características são, por sua vez, afetadas por variações nas condições de processamento, como a geometria do molde, temperatura de fusão, temperatura aplicada no processamento e as propriedades reológicas do componente moldado (JENG e CHEN 2000; GAO e KIM, 2000). Portanto, a otimização das propriedades mecânicas de compósitos com matrizes termoplásticas semicristalinas requer o entendimento do efeito das condições de processamento nas propriedades da interface e finais do material (GAO e KIM, 2000).

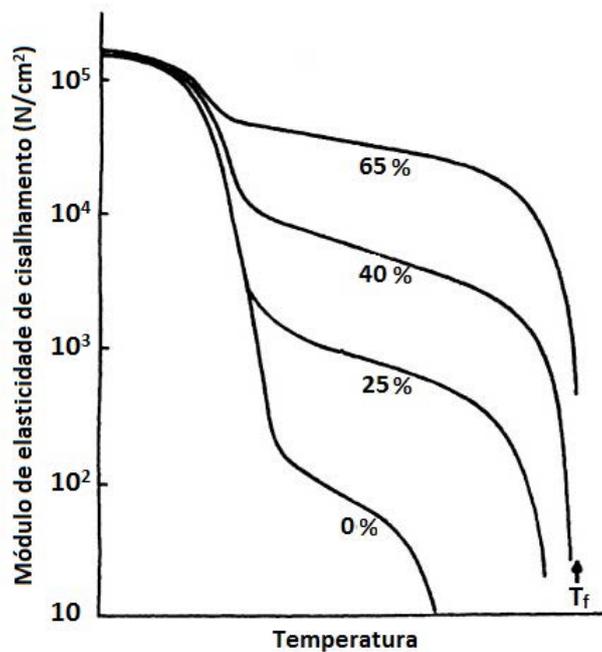
2.7.1. Influência da cristalinidade nos desempenhos mecânico e térmico de compósitos

A cristalinidade exerce forte influência nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos termoplásticos semicristalinos, assim como na resistência às intempéries climáticas (GAO e KIM, 2000; LUIJSTERBURG et al., 2015). No caso das propriedades mecânicas, a fase cristalina tende a aumentar a rigidez, enquanto a fase amorfa é mais eficiente na absorção da energia (VIEILLE et al., 2009).

A curva do módulo de elasticidade de um polímero semicristalino é afetada pela cristalinidade por, no mínimo, dois mecanismos. Primeiramente, os cristalitos atuam como ligações entre os segmentos de várias moléculas, de modo que esses permaneçam unidos. Em segundo lugar, os cristalitos possuem maior módulo, comparativamente ao das regiões amorfas, se comportando como reforços rígidos em meio a uma matriz mais flexível (LANDEL e NIELSEN, 1993). O aumento do módulo de elasticidade com o aumento do grau de cristalinidade é relatado em trabalhos anteriores, tanto para o PEEK (CHIVERS e MOORE, 1994; GAO e KIM, 2000; GAO e KIM, 2001b), quanto para o PPS (BOEY e LEE,

1994; BOEY et al., 1991; MAFFEZZOLI et al., 1992; LEE et al., 1995). Os efeitos da cristalinidade no módulo estão ilustrados na Figura 14.

Figura 14. Efeito da cristalinidade na curva do módulo de elasticidade em função da temperatura. As porcentagens nas curvas são valores aproximados do teor de cristalinidade.



Fonte: Adaptada de (LANDEL e NIELSEN, 1993).

Na Figura 14 é possível observar que os efeitos dos cristalitos ocorrem até a temperatura de fusão. O ponto de fusão geralmente aumenta com o incremento do grau de cristalinidade. Acima do ponto de fusão tem-se o comportamento típico de um polímero amorfo. Entre a T_g e a temperatura de fusão, as curvas do módulo *versus* temperatura geralmente apresentam um decaimento. Essa mudança gradual no módulo se deve, em parte, à fusão de alguns cristalitos pequenos e imperfeitos abaixo do ponto de fusão, e em parte à flexibilização da estrutura como resultado da expansão térmica (LANDEL e NIELSEN, 1993).

As resistências à tração do PEEK (GAO e KIM, 2000; LUIJSTERBURG et al., 2015) e do PPS (BOEY et al., 1995) também aumentam com o melhor ordenamento das cadeias moleculares. GAO e KIM (2000) relatam o aumento tanto da resistência à tração quanto do módulo de elasticidade do PEEK, com o aumento do grau de cristalinidade (de 12 para 38%). Esse comportamento é atribuído ao fato dos cristalitos bem ordenados, obtidos sob uma taxa de resfriamento mais lenta, dificultarem a deformação pelo escorregamento dos planos do cristal. O aumento da perfeição cristalina e o espessamento das lamelas, durante o processo de resfriamento lento (1 °C/min), promoveram o aumento da rigidez e da resistência mecânica do PEEK. Todavia, esses resultados foram obtidos para o polímero sem reforço. No caso da resistência à tração de compósitos, reforçados com fibras contínuas no sentido do esforço, as propriedades são regidas principalmente pelo reforço, sofrendo pouca influência da matriz polimérica.

A falha por compressão nos compósitos, em geral, se diferencia da falha por tração. A falha por compressão é afetada predominantemente pelas propriedades da matriz, como mostra BOEY e LEE (1994), no seu estudo, utilizando FV/PPS. Um aumento na resistência à compressão de 15-20% foi observado com a elevação do grau de cristalinidade do PPS. O aumento na cristalinidade da matriz teria melhorado tanto os módulos de compressão axial quanto os módulos de cisalhamento no plano. HAMDAN e SWALLOWE (1996) também verificaram uma melhora na resistência à compressão com o aumento do grau de cristalinidade empregando o PEEK.

Apesar da elevação no grau de cristalinidade promover um incremento no módulo e na resistência à tração de polímeros semicristalinos, assim como o aumento na resistência à compressão e no módulo de compósitos com matriz semicristalina, essa elevação na cristalinidade também é responsável pela fragilização do material polimérico (GARCIA-GONZALEZ et al., 2015). GAO e KIM (2001b) avaliaram o desempenho ao impacto de

laminados termorrígidos de FC/epóxi e de termoplásticos de FC/PEEK, processados com diferentes taxas de resfriamento. Os resultados mostram que a taxa de resfriamento possui efeitos significativos na ductilidade da matriz de PEEK e, por consequência, no desempenho de resistência ao impacto. A resistência ao impacto foi maior para o laminado de FC/PEEK resfriado rapidamente, seguido do FC/PEEK resfriado lentamente, ficando o compósito de FC/resina epóxi com o pior desempenho.

O desempenho mecânico de um compósito depende das propriedades da matriz polimérica, do reforço e da interface existente entre a matriz e o reforço. O comportamento da interface é afetado pelo grau de cristalinidade do polímero, mas também sofre grande influência da morfologia da estrutura do cristalito na região de interface. GAO e KIM (2000) realizaram um estudo sobre a influência da taxa de resfriamento na adesão interfacial do compósito de FC/PEEK. Esses autores verificaram que o aumento na taxa de resfriamento, de 18 °C/min para 600 °C/min, reduziu significativamente a resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS). O grau de cristalinidade e a morfologia da lamela na região da interface, que circunda a fibra, foram os principais determinantes da adesão interfacial. O grau de cristalinidade e o tamanho do esferulito diminuíram com o aumento da taxa de resfriamento, devido ao baixo grau de ordenação molecular e à baixa mobilidade das cadeias poliméricas, o que limitou a capacidade das cadeias de se difundirem à frente do crescimento do cristal. A estrutura cristalina que se desenvolveu em baixas taxas de resfriamento ficou mais bem definida e apresentou uma lamela mais espessa, se comparada com a estrutura desenvolvida em altas taxas de resfriamento. Outros trabalhos envolvendo diferentes matrizes poliméricas também relatam a melhora na adesão interfacial com a diminuição da taxa de resfriamento para o FC/PP (NIELSEN e PYRZ, 1998), FC/PPS (SCHULZ et al., 1996) e o FC/PET (YE, SCHEURING e FRIDRICH, 1995).

Além das propriedades mecânicas, as propriedades térmicas são também afetadas pela cristalinidade. A fusão da porção cristalina do material polimérico ocorre em uma faixa de temperaturas, e depende da estabilidade térmica das lamelas presentes no material e da distribuição de espessura das mesmas (KONG e HAY, 2003). O pico endotérmico de fusão, obtido por análise de DSC, retrata bem essa variação na distribuição da espessura das lamelas do polímero. O grau de cristalinidade de um polímero influencia não apenas o perfil dessa curva de distribuição, mas também a posição do pico, ou seja, a que temperatura o evento irá ocorrer. Por esse motivo, um aumento no grau de cristalinidade tende a deslocar a posição do pico para temperaturas mais altas, aumentando, como consequência, a temperatura de fusão. Esse fenômeno é relatado tanto para o PPS (MAFFEZZOLI et al., 1992) quanto para o PEEK (FOLKES e KALAY, 1993).

A cristalinidade geralmente possui um efeito muito pequeno na T_g . Porém, em alguns casos, o valor da T_g pode sofrer um incremento. O aumento aparece como consequência, tanto da restrição que os curtos segmentos da região amorfa sofrem entre os cristalitos, quanto das tensões às quais as sequências de cadeias amorfas são submetidas como resultado do processo de cristalização. Em ambos os casos, a mobilidade é restringida, então temperaturas mais elevadas são necessárias para que ocorra o seu restabelecimento (LANDEL e NIELSEN, 1993).

Os resultados apresentados nos artigos citados neste item mostram que as propriedades mecânicas e térmicas podem ser alteradas, ou até mesmo maximizadas, pelo controle da taxa de resfriamento. A principal função da taxa de resfriamento é mudar o grau de cristalinidade e a morfologia da matriz e do material da interfase em torno das fibras. Portanto, um resfriamento lento melhora tanto a interface fibra/matriz quanto a rigidez da matriz, resultando em um compósito com maior resistência mecânica e módulo. Em

contrapartida, um resfriamento rápido melhora a ductilidade da matriz, o que aumenta a tenacidade e a resistência ao impacto do material compósito.

2.8. Influência do intemperismo

Compósitos poliméricos têm sido aceitos e também utilizados como um material alternativo mais adequado e mais confiável para reparar e/ou substituir materiais convencionais, indo desde pequenos objetos até grandes estruturas em diversas aplicações da engenharia (SETHI e RAY, 2015).

Apesar da significativa vantagem de desempenho dos compósitos poliméricos em relação aos materiais tradicionais, a durabilidade a longo prazo continua sendo uma grande preocupação em tais aplicações, principalmente para aqueles materiais em que é esperado um funcionamento de décadas em ambientes externos, ao ar livre (HU et al., 2014). Os compósitos são expostos a condições ambientais complexas durante suas vidas operacionais, como atmosferas com elevada umidade e/ou salinidade, chuva, flutuações de temperatura e radiação UV proveniente do sol (SAPONARA, 2011; HU et al., 2014; ALESSI, PITARRESI e SPADARO, 2014).

A durabilidade e a integridade desses materiais nas diversas condições ambientais de serviço podem ser alteradas pela resposta de seus constituintes, como a fibra, matriz polimérica e a interface fibra/matriz. Portanto, a susceptibilidade à degradação dos materiais compósitos é dependente da natureza do ambiente e das diferentes e únicas respostas de cada constituinte (SETHI e RAY, 2015; ESLAMI, HONARBAKHSR-RAOUF e ESLAMI, 2015).

2.8.1. Umidade

Os compósitos poliméricos absorvem água quando expostos a um ambiente úmido ou quando imersos em água, sendo que esta absorção pode levar à degradação das propriedades mecânicas de compósitos de alto desempenho, comprometendo a sua utilização (ERRAJHI et al., 2005; KAFODYA, XIAN e LI, 2015).

A absorção de água por compósitos poliméricos afeta, principalmente, as propriedades da matriz e da interface fibra/matriz, mas pode também afetar as fibras, dependendo da sua propensão à absorção de água. As fibras de carbono, por exemplo, são reportadas por alguns autores como inertes a ambientes úmidos, não absorvendo umidade (ZAFAR et al., 2012; HU et al., 2014; JIANG, KOLSTEIN e BIJLAARD, 2013). De maneira similar, os polímeros e as interfaces exibem variadas respostas à exposição a ambientes úmidos, o que reflete em diferentes efeitos estruturais e químicos (HU et al., 2014).

A taxa e a quantidade de umidade absorvida são ambas dependentes da umidade relativa, temperatura do ambiente, estrutura química do polímero e dos mecanismos de absorção de água (SETHI e RAY, 2015). Geralmente, a água pode penetrar no compósito por três principais mecanismos: difusão da água através da matriz, capilaridade e difusão ao longo da interface fibra/matriz, com a percolação e armazenamento da água em microtrincas e microvazios, o que leva à posterior difusão da água para a matriz ao redor (FAGUAGA et al., 2012; HU et al., 2014; ALESSI, PITARRESI e SPADARO, 2014).

O envelhecimento higrotérmico de matrizes poliméricas, que combina umidade com temperaturas mais elevadas, envolve múltiplos mecanismos químicos e físicos, que atuam concomitantemente (HU et al., 2014). As moléculas de água geralmente se difundem entre as cadeias poliméricas e atuam como plasticizante, quando presentes livremente. A plasticização reduz as forças intermoleculares entre as cadeias do polímero, tornando-o mais macio e

reduzindo a temperatura de transição vítrea (T_g), o módulo e a resistência mecânica. Por outro lado, uma plasticização moderada também pode melhorar a tenacidade à fratura, por impedir a propagação de trincas. Em alguns polímeros termorrígidos, as moléculas de água podem se ligar fortemente às cadeias poliméricas e formar uma reticulação adicional, aumentando, assim, a T_g e a resistência mecânica (HU et al., 2014; SETHI e RAY, 2015; KAFODYA, XIAN e LI, 2015).

Para os polímeros termoplásticos, portanto, os efeitos da plasticização são considerados como alterações meramente físicas. Outra alteração classificada como física é o inchamento da matriz polimérica, o qual pode aliviar tensões residuais existentes no compósito polimérico, promovendo, em alguns casos, uma melhora do seu desempenho mecânico (SETHI e RAY, 2015).

Como degradação química tem-se a hidrólise, que ocorre pela quebra das cadeias poliméricas, levando a mudanças irreversíveis na microestrutura do polímero, o que pode provocar degradações nas características mecânicas, químicas e termofísicas do material compósito (SETHI e RAY, 2015; ALESSI, PITARRESI e SPADARO, 2014; JIANG, KOLSTEIN e BIJLAARD, 2013). Finalmente, a difusão da água pode levar à migração de cadeias de baixa massa molar, ocasionando uma perda de massa permanente, que pode levar a um enrijecimento irreversível da matriz polimérica (ERRAJHI et al., 2005; MOUZAKIS, ZOGA e GALIOTIS, 2008).

No caso dos processos reversíveis, as propriedades mecânicas geralmente podem ser restabelecidas pela secagem. No entanto, para os casos irreversíveis, as propriedades mecânicas são permanentemente alteradas. A degradação resultante da absorção de umidade pode reduzir significativamente a vida em serviço de estruturas em compósito polimérico, e as temperaturas elevadas normalmente aceleram esse processo (ŠTURM et al., 2015; JIANG, KOLSTEIN e BIJLAARD, 2013).

A adesão fibra/matriz é geralmente bastante afetada pela absorção de água. Ensaios mecânicos como o de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) são utilizados como indicativo da adesão química na interface fibra/matriz e da integridade dos compósitos (ALESSI, PITARRESI e SPADARO, 2014; SETHI e RAY, 2015). Além disso, o inchamento da matriz é outro fator prejudicial à interface, podendo introduzir severas tensões locais e interferir nos mecanismos de transporte de água e na integridade da adesão (HU et al., 2014; ALESSI, PITARRESI e SPADARO, 2014). O descolamento na interface fibra/matriz é frequentemente observado após imersão em água (HU et al., 2014), com a redução da capacidade de transferência de carga entre a fibra e a matriz. As interfaces descoladas retêm água e se tornam caminhos para a difusão por capilaridade, o que acelera conseqüentemente o processo de degradação (HU et al., 2014; ALESSI, PITARRESI e SPADARO, 2014).

Estudos envolvendo a exposição do PEEK e do PPS a condições úmidas já foram realizados anteriormente. BASCHEKA et al. (1999) realizaram um condicionamento do polímero PEEK por imersão em água a, aproximadamente, 46,9°C (320K), verificando um aumento de massa de 0,4% . Outro condicionamento por imersão em água do PEEK puro foi realizado por BOINARD et al. (2000), a 75°C. Nesse estudo, verificou-se um aumento de massa de 0,5% e uma redução no módulo de flexão de 40%. A degradação nas propriedades mecânicas foi atribuída à diminuição na cristalinidade do polímero, após o condicionamento. Relatou-se que, durante as primeiras etapas de absorção de água, os cristalitos menores foram destruídos e esses não foram restabelecidos após a secagem das amostras.

Considerando o compósito de FC/PEEK, um estudo envolvendo um condicionamento por exposição ao vapor de água, durante aproximadamente 37,5 dias, foi realizado por ADAMS e SINGH (1996). O aumento de massa obtido foi de, aproximadamente, 0,15%, sendo consideravelmente inferior aos valores determinados para o polímero puro. BISMARCK et al. (2007) condicionaram compósitos de FC/PEEK unidirecionais de uma

maneira menos convencional, pela imersão dos mesmos em água fervente ($T = 100^{\circ}\text{C}$). Após uma semana, a massa das amostras aumentou em 1% e se observou o incremento na propriedade de flexão em três pontos, devido à plasticização da matriz polimérica.

Com relação ao polímero PPS, PAPANICOLAOU et al. (2008) realizaram um condicionamento por imersão em água à temperatura ambiente, e observaram um aumento de aproximadamente 0,8%, em massa. KAWAGUCHI et al. (1999) empregaram o PPS reforçado com fibras de vidro curtas na realização de sua imersão em água a 90°C , durante 1 ano. As massas das amostras aumentaram em, aproximadamente, 0,5%, com uma redução de 57% na resistência à tração, a qual foi atribuída à deterioração da interface fibra/matriz. Por fim, um estudo envolvendo compósitos de FC/PPS, condicionados por 3 meses em umidade relativa de 85% e temperatura de 70°C , foi realizado por BLOND et al. (2014). Esses autores verificaram um aumento de 0,08% na massa do compósito, assim como o aumento no grau de cristalinidade e na temperatura de transição vítrea, que foi relatado como inesperado.

O aumento da cristalinidade é reportado em alguns trabalhos como ferramenta para dificultar a entrada de água em materiais poliméricos, como mostrado por PARK e YAMAZAKI (2005) em seu estudo utilizando politetrafluoretileno (PTFE), ou HOSSAIN et al. (2014) e PANTANI e SORRENTINO (2013), estes empregando poli(ácido láctico) (PLA).

2.8.2. Salinidade

A exposição de materiais compósitos a uma solução salina apresenta efeitos similares aos da exposição à água destilada. As moléculas do sal também levam à hidrólise e contribuem para a migração de cadeias de baixa massa molar, o que pode, por consequência,

levar à fragilização pelo enrijecimento da matriz polimérica (MOUZAKIS, ZOGA e GALIOTIS, 2008).

No entanto, a taxa de degradação em água destilada é reportada como mais rápida do que em solução salina (DEROINÉ et al., 2014). Isso ocorre, pois o coeficiente de difusão da água destilada para o interior dos compósitos tem se mostrado maior do que o da solução salina. Conseqüentemente, o ganho de umidade nos materiais compósitos é maior em água destilada do que em relação à solução salina. O motivo para essas diferenças é atribuído à presença dos íons na água salgada, que retardam a difusão da água por osmose (ESLAMI, HONARBAKHSR-RAOUF e ESLAMI, 2015; KAFODYA, XIAN e LI, 2015).

Além da diferença ocasionada pela osmose, as moléculas de sal inibem a difusão da água por bloquearem os caminhos através dos quais a água se difundiria pelo material. O sal pode se depositar em algumas regiões pelo fato do produto de solubilidade (K_{ps}) do sal dissolvido ter sido atingido localmente. Esses depósitos formam uma barreira física para o ingresso de água (MOUZAKIS, ZOGA e GALIOTIS, 2008; GARCIA-ESPINEL et al., 2015).

Alguns trabalhos são encontrados na literatura envolvendo o condicionamento salino do PEEK e do PPS. O PEEK puro, por exemplo, teve o seu comportamento investigado por BOINARD et al. (2000), sob imersão respectivamente em água destilada e em uma solução de cloreto de sódio, com salinidade de 35%, ambas a 75°C. O mesmo aumento de massa, de 0,5%, foi obtido para os dois casos. WU et al. (1998), por sua vez, avaliaram o ganho de massa do compósito de FC/PEEK, imerso em água salina a 37°C, em condições próximas às de um corpo humano, durante 10 meses. Um aumento de 0,1% na massa das amostras desse compósito foi verificado. Já SCHAMBRON et al. (2008) estudaram a resistência do FC/PEEK à salinidade, realizando a imersão das amostras em uma solução salina a 40°C durante 12 semanas. O material condicionado foi avaliado por flexão em 3 e 4 pontos. No

entanto, não houve diferença nos resultados, quando comparados aos do material não condicionado.

Com relação ao PPS, DAVIES et al. (1993) avaliaram a resistência do compósito reforçado com fibra de vidro (FV/PPS) após imersão em água do mar. A massa foi aumentada em 0,2% e uma redução de 65% no módulo de elasticidade transversal foi verificada, assim como uma redução de 85% na tensão de ruptura à tração. Ambas as reduções foram atribuídas a uma severa degradação na interface fibra/matriz. POMIÈS et al. (1995) condicionaram amostras de FV/PPS em água do mar a 35°C, durante 7 meses de imersão. O aumento na massa foi de aproximadamente 0,15%, e uma substancial redução no módulo em 89% foi verificada, devido ao descolamento da interface fibra/matriz, ocasionado pela absorção de água. DE FARIA et al. (2011) realizaram o condicionamento do compósito de FV/PPS em água do mar artificial a 60°C, durante 42 dias. Após o condicionamento, houve um aumento na massa de 0,3% e um decréscimo na temperatura de transição vítrea, ocasionado pela plasticização da matriz. COSTA et al. (2010) também avaliaram a resistência de compósito de FV/PPS ao condicionamento salino, durante 30 dias de imersão em água do mar artificial. Esses resultados foram comparados com a resistência desses mesmos laminados submetidos ao condicionamento higrotérmico realizado por imersão em água quente, a 80°C, durante 8 semanas. Os autores observaram um aumento de 0,3% e 0,7% na massa das amostras imersas na solução salina e na água quente, respectivamente. Nesse estudo, todas as amostras avaliadas sofreram uma queda na resistência ao cisalhamento interlaminar, após os condicionamentos ambientais.

Apesar dos vários estudos empregando compósitos de FV/PPS poderem ser utilizados para comparação, o mais adequado é se basear em estudos envolvendo FC/PPS, pois o reforço pode influenciar na absorção de água do material. COSTA et al. (2011) realizaram os mesmos condicionamentos apresentados em COSTA et al. (2010), mas empregando o

compósito de FC/PPS. Nesse estudo, os autores verificaram os aumentos de 0,10% e 0,35% nas massas das amostras de FC/PPS imersas em solução salina e em água quente, respectivamente. Portanto, as amostras reforçadas com fibra de vidro (0,3%) ganharam 3 vezes mais massa que as reforçadas com fibra de carbono (0,1%), após o condicionamento salino. Uma diferença significativa também foi verificada para as amostras condicionadas higrotermicamente, com um ganho de massa 2 vezes maior para as reforçadas com fibra de vidro. Além do ganho em massa, as amostras de FC/PPS também sofreram uma redução de 14% no valor de resistência ao cisalhamento interlaminar, após o condicionamento higrotérmico, e de 3% após o condicionamento salino. Essa redução foi atribuída a uma possível degradação da interface, devido à plasticização da matriz.

2.8.3. Radiação ultravioleta

Quando os compósitos poliméricos são utilizados em ambientes externos, ao ar livre, esses são expostos à radiação ultravioleta proveniente do sol, a qual pode afetar a matriz polimérica e/ou as fibras, ocasionando a degradação do material (NGUYEN et al., 2012; ALDAJAH et al., 2009).

Apesar da atmosfera da terra filtrar a maior parte da radiação solar, 6% dessa radiação, que é de radiação ultravioleta, consegue chegar à superfície do planeta. A radiação ultravioleta possui um comprimento de onda entre 290 e 400 nm e pode ser dividida em três categorias: UV-A, com comprimento de onda entre 320 e 400 nm, UV-B, entre 280 e 320 nm e UV-C, entre 200 e 280 nm. Normalmente, quanto menor o comprimento de onda, mais prejudicial será a radiação aos seres vivos, se ela chegar à Terra em quantidade suficiente (NGUYEN et al., 2012; GU, 2008).

A radiação UV-A é a forma menos danosa de radiação UV e chega à Terra em maior quantidade. A maior parte dos raios UV-A passa diretamente pela camada de ozônio na estratosfera. A radiação UV-B pode ser muito prejudicial, mas felizmente a maior parte dela é absorvida pela camada de ozônio na estratosfera. A radiação UV-C é potencialmente a forma mais prejudicial por ser muito energética, porém, ela é completamente absorvida pela camada de ozônio, nunca chegando à Terra (GU, 2008).

A radiação UV que chega ao nosso planeta também é conhecida por afetar os materiais, como os compósitos poliméricos, por exemplo. Uma vez que a energia dos fótons do UV é praticamente a mesma das ligações covalentes de vários polímeros, que é de aproximadamente 290-460 kJ/mol. Assim, a radiação UV pode alterar a estrutura química das cadeias poliméricas (AFSHAR et al., 2015).

A luz UV do espectro solar combinada com o oxigênio da atmosfera é potencialmente uma das intempéries climáticas mais danosas e pode afetar nocivamente os polímeros. O resultado dessa combinação é denominado de foto-oxidação. Na presença do oxigênio, a luz UV pode ser absorvida pelos grupos cromóforos presentes nos polímeros, que são grupos covalentes insaturados, com absorção característica na região do ultravioleta ou do visível. A energia absorvida pode causar a dissociação das ligações covalentes do polímero (principalmente C-C e C-H), com a formação de radicais livres, seguida de quebra da cadeia molecular e/ou formação de reticulação. A reticulação entre as cadeias durante as reações de foto-oxidação reduz a mobilidade molecular e em excesso pode levar a fragilização da matriz polimérica, que é a principal responsável pela formação de microtrincas. A foto-oxidação também induz a formação de cromóforos absorvedores de UV, que confere a descoloração do polímero, se esses absorverem comprimentos de onda visíveis. Além disso, os polímeros podem se decompor em novos radicais livres, ativando o processo de degradação por auto-

oxidação. Em temperaturas mais elevadas, as reações de oxidação são aceleradas, resultando em uma rápida degradação (AWAJA et al., 2011; SETHI e RAY, 2015).

No geral, os efeitos negativos da radiação UV nos compósitos laminados, acima citados, não são uniformes. Esses efeitos se concentram na superfície do compósito e sofrem um decaimento gradual, no sentido do interior do laminado. A magnitude desse decaimento rapidamente se altera, ainda próxima à superfície, uma vez que a profundidade da penetração da radiação UV em polímeros reforçados com fibras de carbono é pequena (na ordem de micrometros), já que esse reforço absorve e limita a penetração do UV (ALDAJAH et al., 2009; AFSHAR et al., 2015). Apesar da degradação por UV se concentrar na superfície do compósito, esse fenômeno pode levar à formação de pequenas falhas, que podem atuar como concentradores de tensões, e à formação de tensões superficiais, que ao se acumularem geram uma pressão, que pode se propagar para o interior do compósito, resultando na formação de uma trinca (ALDAJAH et al., 2009; AWAJA et al., 2011).

Qualitativamente, a degradação de compósitos termoplásticos pela exposição à radiação UV causa, inicialmente, a perda de brilho, seguida do amarelecimento e erosão da superfície, com posterior esfarelamento. Perda nas propriedades mecânicas e ópticas são efeitos comumente verificados por meio de testes quantitativos. Em contrapartida, no caso de termoplásticos semicristalinos, a exposição à radiação UV pode levar a um incremento na rigidez, se a cristalinidade local aumentar (NGUYEN et al., 2012; CHEVALI et al., 2010).

Trabalhos anteriores relatam resultados obtidos após a exposição do PEEK e do PPS à radiação ultravioleta. NAKAMURA et al. (2006) mostraram, por meio de ensaios mecânicos em placas de PEEK, que a fotodegradação não possui um efeito significativo na tensão de ruptura do PEEK e pode até mesmo promover, inicialmente, um aumento desta propriedade, devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas e ao enrijecimento do material. MYLLÄRI et al. (2014) investigaram o efeito da radiação UV em fibras de PEEK. Após

1056 h de exposição, verificou-se que as fibras de PEEK perderam de 5 a 15% de seu módulo de elasticidade e 96% de seu alongamento de ruptura. Empregando-se a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), observou-se a formação de um pico de absorção do grupo carbonila (-C=O) e hidroxila (-OH), e a redução da banda correspondente ao estiramento C-H dos grupos fenil, indicando a abertura de grupos aromáticos, devido à fotodegradação. Além das evidências da foto-oxidação e degradação, constatou-se também, utilizando-se análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), um aumento de 35% no grau de cristalinidade.

Alguns estudos de degradação por UV de compósitos de PPS reforçados com fibra de vidro foram realizados. DE FARIA et al. (2011) observaram alteração de cor e craquelamento da superfície, após 1900 h de exposição à radiação UV. COSTA et al. (2010) verificaram, além da alteração de cor e microtrincas na superfície, uma redução de 3% na resistência ao cisalhamento interlaminar, após condicionamento de 900 h. SINMAZÇELIK (2006), após 2211 h de condicionamento ao UV, observou uma redução de 1,6% na resistência ao impacto, pelo método Charpy e de 1,5% do módulo de elasticidade. Após 3216 h, a fotodegradação se intensificou, acarretando em uma redução de 8,3% na resistência ao impacto e de 10,8% no módulo de elasticidade. Além disso, para esse tempo de exposição mais prolongado, observou-se uma perda de peso de 1,1%.

Vale ressaltar ainda, que os efeitos da radiação UV são acelerados na presença de umidade, pois o UV e a umidade interagem de maneira sinérgica. Os principais mecanismos do efeito sinérgico do UV e da umidade podem ser simplificados da seguinte forma: microtrincas e defeitos na superfície causados pelo UV aceleram a difusão da água, enquanto que a difusão de umidade provoca o inchamento do polímero, intensificando a formação de trincas. Essas, por sua vez, permitem que o UV penetre mais profundamente no compósito. Devido a esse mecanismo sinérgico, a degradação resultante dessa ação

combinada pode acarretar maiores danos às propriedades mecânicas dos compósitos, quando comparada às exposições individuais da radiação UV e da umidade (AFSHAR et al., 2015).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Todos os laminados utilizados neste trabalho foram produzidos com reforço de tecidos de fibra de carbono da empresa americana Hexcel Composites, com arranjo *plain weave*, possivelmente recobertos com um fino filme resina epóxi (*sizing*), e gramatura de 129 g/m². As matrizes de PEEK, com 0,25 mm de espessura e de PPS, com 0,125 mm de espessura, foram fornecidas pela empresa Norte Americana Curbell Plastics, na forma de filmes. O PEEK possui valores aproximados de massa específica de 1,29 g/cm³, de temperatura de transição vítrea de 145°C e de fusão de 340°C, enquanto que o PPS possui valores aproximados de massa específica de 1,35 g/cm³, de temperatura de transição vítrea de 85°C e de fusão de 285°C.

3.2. Caracterização da matriz polimérica

3.2.1. Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica dos filmes de PPS e de PEEK e suas respectivas perdas de massa foram avaliadas utilizando um analisador termogravimétrico da SII Nanotechnology, modelo Exstar 6000, série TG/DTA 6200, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) da UNESP, de Guaratinguetá. Para isso, amostras de aproximadamente 10 mg dos respectivos polímeros foram analisadas em porta-amostra de platina, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo constante de nitrogênio de 100 mL/min e em uma faixa de temperaturas compreendida entre 25 e 1000°C. Esta análise foi realizada para se obter um

melhor conhecimento do polímero adquirido e para auxiliar na determinação dos parâmetros de processamento dos laminados estudados. Análises em ar sintético também foram realizadas, mas não se encontram apresentadas nesse trabalho devido à similaridade das temperaturas de início da degradação térmica verificada para ambas as atmosferas utilizadas, em nitrogênio e ar sintético.

3.2.2. Calorimetria exploratória diferencial

Os comportamentos da fusão e da cristalização dos filmes poliméricos de PPS e de PEEK foram investigados utilizando-se um equipamento de calorimetria exploratória diferencial da SII Nanotechnology, modelo Exstar 6000, série DSC 6220, disponível no DMT/UNESP, de Guaratinguetá. As análises foram realizadas de acordo com a norma ASTM D3418–12e1, que define que o ciclo de aquecimento/resfriamento/ aquecimento deve ser realizado para que se registre a temperatura de fusão do polímero no segundo aquecimento. Esse procedimento visa eliminar a história térmica do material analisado, aquecendo-o até, no mínimo, 30°C acima de sua temperatura de fusão e desprezando a primeira curva de aquecimento.

Amostras de, aproximadamente, 10 mg dos respectivos polímeros foram encapsuladas em porta-amostra de alumínio e aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura máxima empregada no processamento de seus compósitos (400°C para o PEEK e 340°C para o PPS) com o tecido de fibra de carbono. Ao atingir a temperatura máxima, as amostras foram mantidas a esta temperatura por 10 min, para garantir que todo o material se fundisse. Em seguida, estas amostras foram resfriadas até 30°C em duas diferentes taxas de resfriamento, sendo estas de 1 e 10 °C/min, com o intuito de simular as velocidades mínima e máxima impostas pelo sistema de moldagem a quente utilizado neste trabalho. Por fim, uma

segunda corrida foi realizada, à taxa de aquecimento de 10 °C/min, até 30°C acima da temperatura máxima de fusão cristalina.

As temperaturas de transição vítrea foram determinadas a partir do ponto médio do deslocamento da linha base, enquanto que as temperaturas de cristalização e de fusão foram obtidas pelo ponto máximo dos picos exotérmico e endotérmico, respectivamente, das curvas calorimétricas. Os graus de cristalinidade foram determinados de acordo com a Equação 1, apresentada no item 2.3.2. As entalpias de fusão teóricas dos polímeros 100% cristalinos foram assumidas como 80 e 130 J/g (DÍEZ-PASCUAL, 2012b) para o PPS e o PEEK, respectivamente.

3.3. Estudo da cristalinidade

Simulações dos parâmetros utilizados na prensa foram realizadas por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), com aquecimento e resfriamento controlados. O objetivo deste estudo é investigar como ocorre a formação dos cristalitos nas matrizes poliméricas semicristalinas, utilizando as mesmas condições empregadas durante o processamento dos laminados. Para esta análise foi fixado um microfilamento, retirado de um feixe de fibras de carbono, entre duas lamínulas de vidro, juntamente com uma pequena quantidade do polímero a ser avaliado. O conjunto polímero/filamento foi aquecido a 10°C/min, mantido na temperatura máxima por 5 min (400°C para o PEEK e 340°C para o PPS) e resfriado nas seguintes taxas: 0,5; 1; 3; 5; 10 e 20°C/min.

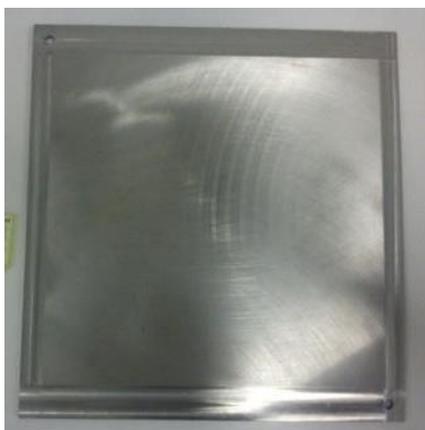
O equipamento utilizado para este estudo foi um microscópio óptico de luz polarizada da marca Leica-DMLS, acoplado a uma platina de aquecimento Linkam THMS600, com razões controladas de aquecimento e de resfriamento, com precisão de 0,1°C. Para o

resfriamento, utilizou-se nitrogênio líquido. Esse equipamento se encontra alocado no Laboratório de Materiais Compósitos da Divisão de Materiais do DCTA (AMR/DCTA).

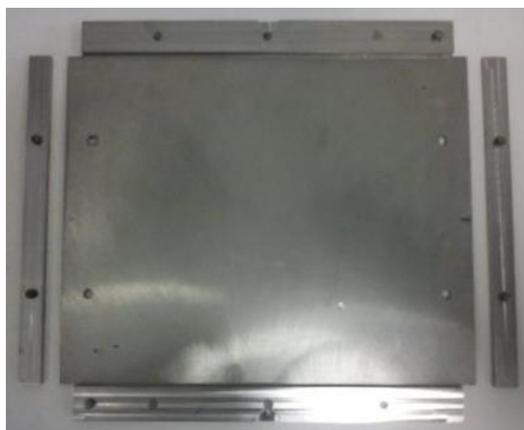
3.4. Processamento do material compósito

Compósitos de PEEK e de PPS reforçados com fibras de carbono (FC/PEEK e FC/PPS) foram produzidos, via moldagem por compressão a quente. A fim de se produzir laminados com dimensões de 300 mm x 300 mm x 2,5 mm, que atendessem aos requisitos de temperatura, pressão e condução de calor exigidos no processamento, um molde de aço inox foi projetado e construído para a execução deste trabalho. A foto do molde é apresentada na Figura 15 e seu desenho na Figura 16 (com as dimensões em mm).

Figura 15. Vista do molde projetado e construído para a execução deste trabalho: (a) tampa; (b) base e tiras laterais.



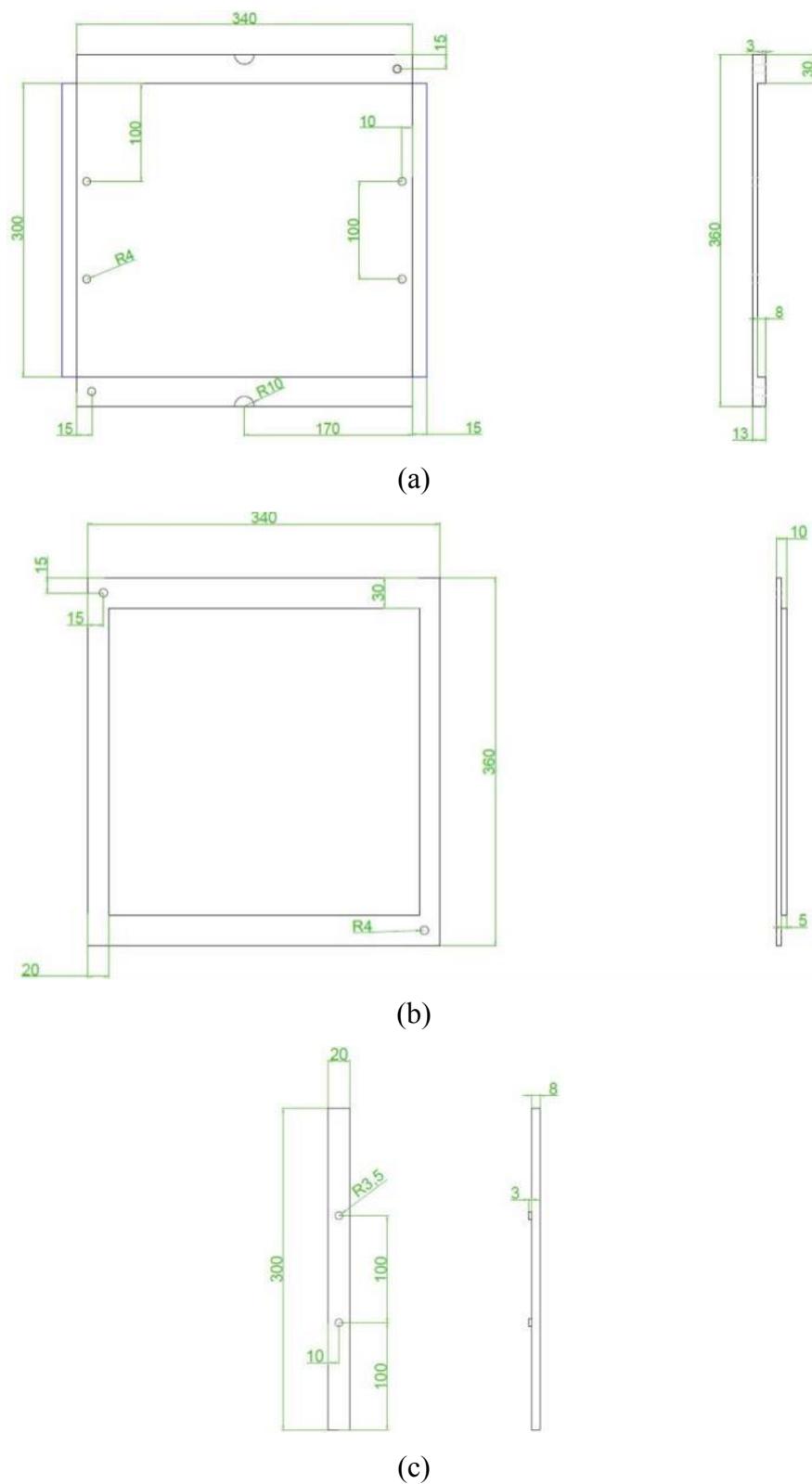
(a)



(b)

Fonte: Fornecida pela autora.

Figura 16. Desenho do molde projetado e usinado para a execução deste trabalho: (a) base; (b) tampa e (c) tiras laterais.



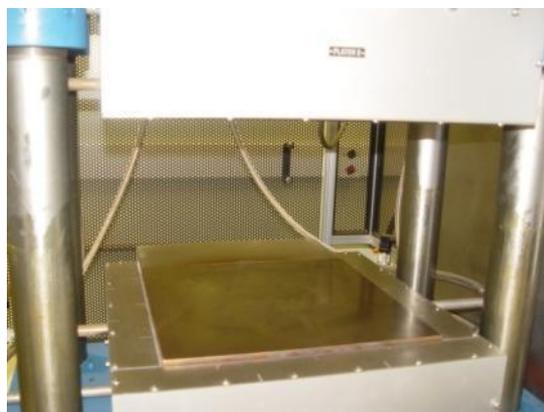
Fonte: Elaborada pela autora.

Os laminados foram preparados a partir do empilhamento alternado de 15 camadas de tecidos de fibra de carbono e 15 de filmes de polímero no interior do molde, previamente preparado com desmoldante, de modo a se obter um laminado com 60% de reforço em volume. Não variou-se a orientação dos tecidos (estilo *plain weave*) no empilhamento. Para a realização deste trabalho, optou-se pela utilização de um desmoldante líquido, composto por resina de silicone, denominado de Polidesmo 55 e fornecido pela empresa Silaex Química. Esta escolha se deu por este desmoldante apresentar resistência térmica até 400°C e já ter sido anteriormente utilizado com sucesso para esta finalidade. A consolidação do material foi realizada em uma prensa com aquecimento e resfriamento controlados, da marca Carver, série Monarch, modelo CMV100H-15-X, do DMT/UNESP, apresentada na Figura 17.

Figura 17. Prensa de moldagem por compressão a quente com resfriamento controlado: (a) Vista geral e (b) Placas abertas.



(a)



(b)

Fonte: Fornecida pela autora.

A partir da avaliação dos resultados preliminares de análises térmicas da matriz polimérica e de dados disponíveis em literatura, os parâmetros para o processamento dos laminados termoplásticos foram estabelecidos. Três diferentes taxas de resfriamento foram empregadas, a taxa máxima de resfriamento é denominada de "rápido", a mínima de "lento", e o resfriamento realizado apenas ao deixar o conjunto molde e amostra resfriando naturalmente ao ar, sobre pressão, é denominado de "ao ar".

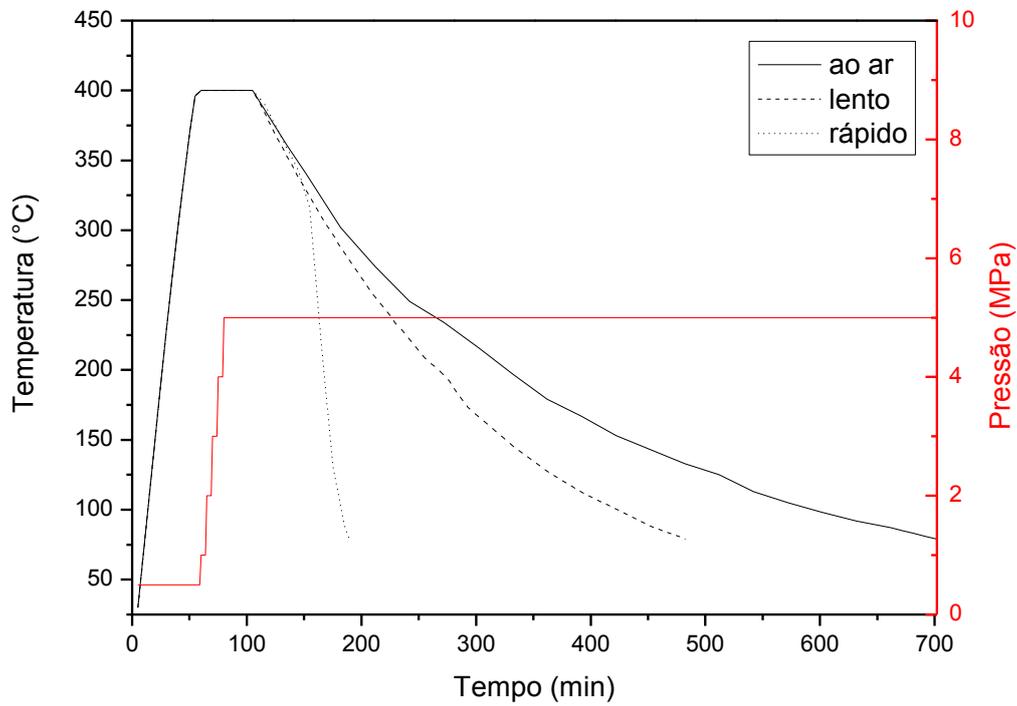
A variação da taxa de resfriamento dos laminados de FC/PEEK e de FC/PPS com o tempo é apresentada na Tabela 1, onde a taxa de resfriamento média é calculada a cada intervalo de 50 min. A Figura 18(a-b) apresenta o ciclo de processamento empregado para a obtenção dos laminados de FC/PEEK e de FC/PPS, respectivamente.

Tabela 1. Valores médios das taxas de resfriamento a cada intervalo de 50 min: (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.

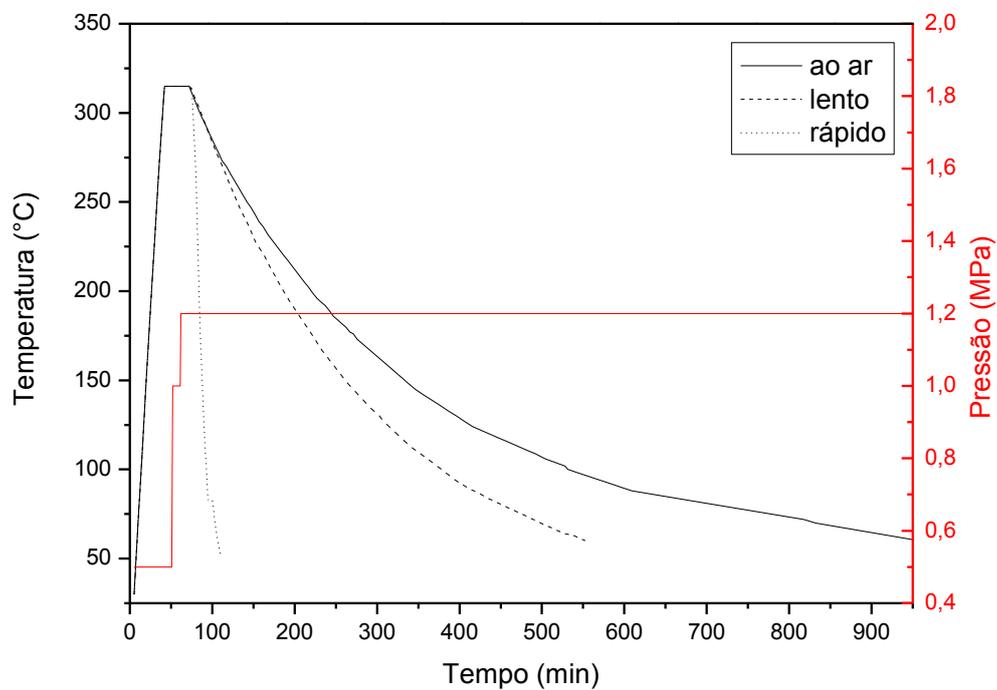
FC/PEEK	Taxa de resfriamento (°C/min)			FC/PPS	Taxa de resfriamento (°C/min)		
	Tempo (min)	ao ar	lento		rápido	Tempo (min)	ao ar
100-150	1,3	1,5	1,7	70-120	1,0	1,1	7,5
150-200	1,1	1,3	6,9	120-170	0,7	0,9	
200-250	0,7	1,0		170-220	0,6	0,7	
250-300	0,6	0,9		220-270	0,5	0,6	
300-350	0,5	0,6		270-320	0,4	0,5	
350-400	0,4	0,5		320-370	0,4	0,4	
400-450	0,4	0,4		370-420	0,3	0,3	
450-500	0,3	0,3		420-470	0,2	0,2	
500-550	0,3			470-520	0,2	0,2	
550-600	0,2			520-570	0,2	0,2	
600-650	0,2			570-620	0,2		
650-700	0,2			620-670	0,1		
	(a)			670-720	0,1		
				720-770	0,1		
				820-870	0,1		
				870-920	0,1		

(b)

Figura 18. Ciclos de processamento utilizados para a obtenção dos laminados de: (a) PEEK e (b) PPS reforçados com fibras de carbono.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora.

3.5. Avaliação do processamento

3.5.1. Análise por Ultrassom

A qualidade da consolidação dos compósitos laminados foi avaliada com a utilização de inspeção acústica por ultrassom (*C-Scan*), para detectar a presença de possíveis defeitos induzidos durante o processamento. O equipamento utilizado para esta análise não destrutiva foi o MI-SCAN, adaptado com o software MUIS32 (Matec Ultrasonics Inspection Software), para converter os sinais em imagens. Este equipamento encontra-se disponível no DMT/UNESP. Os laminados processados foram avaliados com velocidade de varredura de 150 mm/s e frequência de 2,25 MHz utilizando-se a técnica de pulso-eco.

A atenuação total (A_T) medida pelo ultrassom para cada amostra é obtida pela relação a seguir (Equação 2) (DA SILVA, 2011):

$$-20 \log \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = A_f + A_b + A_t = A_T, \quad (2)$$

onde: V_2 é o sinal emitido em volts (V); V_1 é o sinal recebido em volts (V); A_f é a atenuação na superfície frontal da amostra (dB); A_b é a atenuação na superfície posterior da amostra (dB); A_t é a atenuação por transmissão através da espessura da amostra (dB) e A_T é a atenuação total do da amostra (dB).

3.5.2. Digestão ácida

Os conteúdos volumétricos de fibra e de matriz foram determinados por dois métodos. No primeiro, os conteúdos de fibra e de matriz foram determinados por digestão ácida da matriz polimérica, de acordo com a norma ASTM D3171. Três amostras, com dimensões de 15 mm x 15 mm x 2,5 mm, de cada compósito processado, foram pesadas e imersas em uma

solução de ácido sulfúrico, para a digestão ácida da matriz polimérica dos referidos compósitos (PPS e PEEK). Após aguardar o tempo suficiente para que a digestão da matriz ocorresse, foi adicionada, à solução ácida, água oxigenada 30 volumes, com o intuito de finalizar o processo de digestão ácida. Em seguida, o resíduo (reforço de fibras de carbono) da amostra de compósito foi pesado e expresso em fração volumétrica, de acordo com a Equação 3 (ASTM D3171):

$$\frac{m_m}{m_f} = \frac{\rho_m}{\rho_f} \times \left(\frac{1-f}{f} \right), \quad (3)$$

onde: m_f e m_m são as massas (g) da fibra de carbono e da matriz, respectivamente; ρ_f e ρ_m são as massas específicas (g/cm^3) da fibra de carbono e da matriz, respectivamente, e f é a fração (%) volumétrica de fibra.

No segundo método, a fibra, a matriz e o conteúdo de vazios foram determinados de acordo com a norma ASTM D2734. Primeiramente, amostras dos compósitos produzidos, com dimensões aproximadas de 15 mm x 15 mm x 2,5 mm, foram pesadas (m_c). Em seguida, o peso das fibras de carbono (m_f) foi determinado utilizando-se a Equação 4:

$$m_f = c_c \cdot l \cdot f \cdot N, \quad (4)$$

onde: c_c , l , f e N correspondem às medidas de comprimento, largura, massa por área de reforço (g/cm^2) e número de camadas, respectivamente, do laminado termoplástico.

A massa da matriz (m_m) (g) no laminado foi determinada utilizando-se a Equação 5:

$$m_m = m_c - m_f, \quad (5)$$

Os conteúdos em massa de fibra e de matriz foram expressos em volume e o conteúdo de vazios foi determinado de acordo com a Equação 6:

$$Vazio = 100 - V_f - V_m, \quad (6)$$

onde: V_f e V_m são os conteúdos volumétricos de fibra e matriz, respectivamente.

3.5.3. Microscopia óptica

A análise microestrutural dos compósitos processados foi realizada com o intuito de identificar possíveis defeitos de fabricação e avaliar a qualidade da compactação das camadas. Para o preparo das amostras, cinco diferentes granulometrias de lixas foram utilizadas sendo estas 220, 320, 400, 600 e 1000 mesh, assim como pasta de diamante de 5 e 1 μm para o polimento. A análise das superfícies foi realizada empregando-se um microscópio óptico da marca Zeiss Axio Imager.

3.5.4. Análise termomecânica

A análise termomecânica (TMA) foi utilizada com o intuito de se confirmar os resultados provenientes da variação da temperatura de transição vítrea com o aumento do grau de cristalinidade das amostras avaliadas. Para cada placa processada utilizaram-se três amostras quadradas, com dimensões de, aproximadamente, 10 mm x 10 mm. Empregou-se para esta análise termomecânica um equipamento da SII Nanotechnology, modelo Exstar 6000, série TMA/SS 6100, disponível no DMT/UNESP. Durante as análises, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em uma faixa de temperaturas compreendida entre 30 e 200 $^{\circ}\text{C}$ e de 30 a 250 $^{\circ}\text{C}$ para os laminados FC/PPS e FC/PEEK, respectivamente.

3.5.5. Calorimetria exploratória diferencial

O grau de cristalinidade dos compósitos processados foi avaliado pela mesma técnica e equipamento descritos no item 3.2.2. Amostras de aproximadamente 10 mg foram aquecidas à taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até a temperatura máxima empregada no processamento de

seus compósitos, sendo estas de 400°C e 340°C, respectivamente, para os compósitos PEEK e PPS. Os graus de cristalinidade foram determinados de acordo com a Equação 7:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m(1-x)} \times 100\%, \quad (7)$$

onde: X_c é o grau de cristalinidade; ΔH_c pode ser obtido a partir da área do pico de fusão; ΔH_m é a entalpia de fusão para o PPS ou PEEK 100% cristalinos. Estes valores foram assumidos como 80 e 130 J/g para o PPS e PEEK, respectivamente (DÍEZ-PASCUAL, 2012b) e x é a fração mássica das fibras.

3.6. Ensaio Mecânicos

3.6.1. Ensaio de vibração via excitação por impulso

Neste trabalho, para a obtenção dos módulos de elasticidade, empregou-se o método das frequências naturais de vibração, de acordo com a norma ASTM E-1876, na qual as frequências de vibração do corpo de prova são obtidas a partir de uma excitação por impulso. Estes ensaios foram realizados utilizando-se um equipamento nacional da Sonelastic® (ATCP Engenharia Física), disponível no DMT/UNESP, apresentado na Figura 19. Os módulos elásticos foram calculados a partir das frequências naturais de vibração. Para estes ensaios são utilizados corpos de prova com dimensões de 50 mm x 14 mm x 2,5 mm.

Para a obtenção da resposta acústica, o corpo de prova foi suportado por fios nos pontos nodais, no sentido da vibração de interesse, e recebeu um pequeno impacto mecânico, que o induziu a uma resposta acústica. A partir dos dados experimentais obtidos, o equipamento calcula o decremento logarítmico com base no som emitido pelo corpo de prova e na taxa de atenuação do sinal, assim como o módulo de elasticidade. Esta resposta acústica

é composta por uma ou mais frequências naturais de vibração do corpo, que é proporcional ao módulo de elasticidade associado à direção da vibração (BATISTA, 2012).

Figura 19. Equipamento de vibração via excitação por impulso da Sonelastic®, utilizado neste trabalho.



Fonte: (BATISTA, 2012).

O cálculo do módulo de elasticidade, a partir das frequências naturais de vibração, depende apenas das dimensões e massa do corpo de prova, e é normatizado pela norma ASTM E 1876. Para uma barra retangular, o módulo de elasticidade (E) pode ser obtido a partir da Equação 8:

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T ; \quad (8)$$

onde:

$$T = 1 + 6,858 \left(\frac{t}{L} \right)^2 ,$$

em que: m = massa; f_f = frequência natural na dimensão de flexão; b = largura; L = comprimento; t = espessura.

3.6.2. Análise dinâmico-mecânica

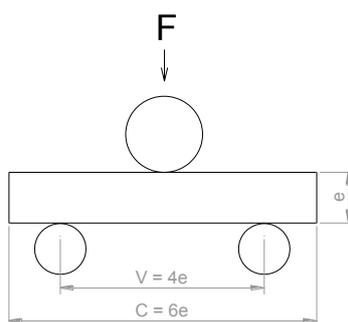
As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas utilizando-se três amostras de dimensões aproximadas de 50 mm x 14 mm x 2,5 mm. Para esta análise utilizou-se um analisador dinâmico-mecânico, da SII Nanotechnology Exstar 6000, série DMS 6100, disponível no DMT/UNESP.

O analisador operou em modo de varredura por flexão (*dual cantilever*), atmosfera de nitrogênio (100 mL/min), amplitude de oscilação de 10 μ m, frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3 °C/min e faixas de temperaturas de 30 até 170°C e de 30 a 220°C para os laminados de FC/PPS e FC/PEEK, respectivamente. A partir dessas análises, foram avaliadas as mudanças viscoelásticas das amostras processadas.

3.6.3. Resistência ao cisalhamento interlaminar

Os ensaios de ILSS foram realizados com base na norma ASTM D2344, como ilustrado no esquema da Figura 20, utilizando-se cinco corpos de prova, com dimensões aproximadas de 15 mm x 5 mm x 2,5 mm. Para este ensaio, foi utilizado um equipamento universal de ensaios da marca Shimadzu, série Autograph AG-X, disponível no DMT/UNESP, com célula de carga de 5 kN, a uma velocidade de deslocamento do travessão móvel de 1 mm/min.

Figura 20. Esquema de um ensaio de ILSS.



Fonte: (BATISTA, 2012).

A resistência ao cisalhamento interlaminar foi calculada pela Equação 9 (ASTM D2344):

$$R = 3\sigma_{m\acute{a}x}/4le, \quad (9)$$

onde: R = resistência ao cisalhamento interlaminar, em kgf/mm²;

$\sigma_{m\acute{a}x}$ = carga máxima de ruptura, em kgf;

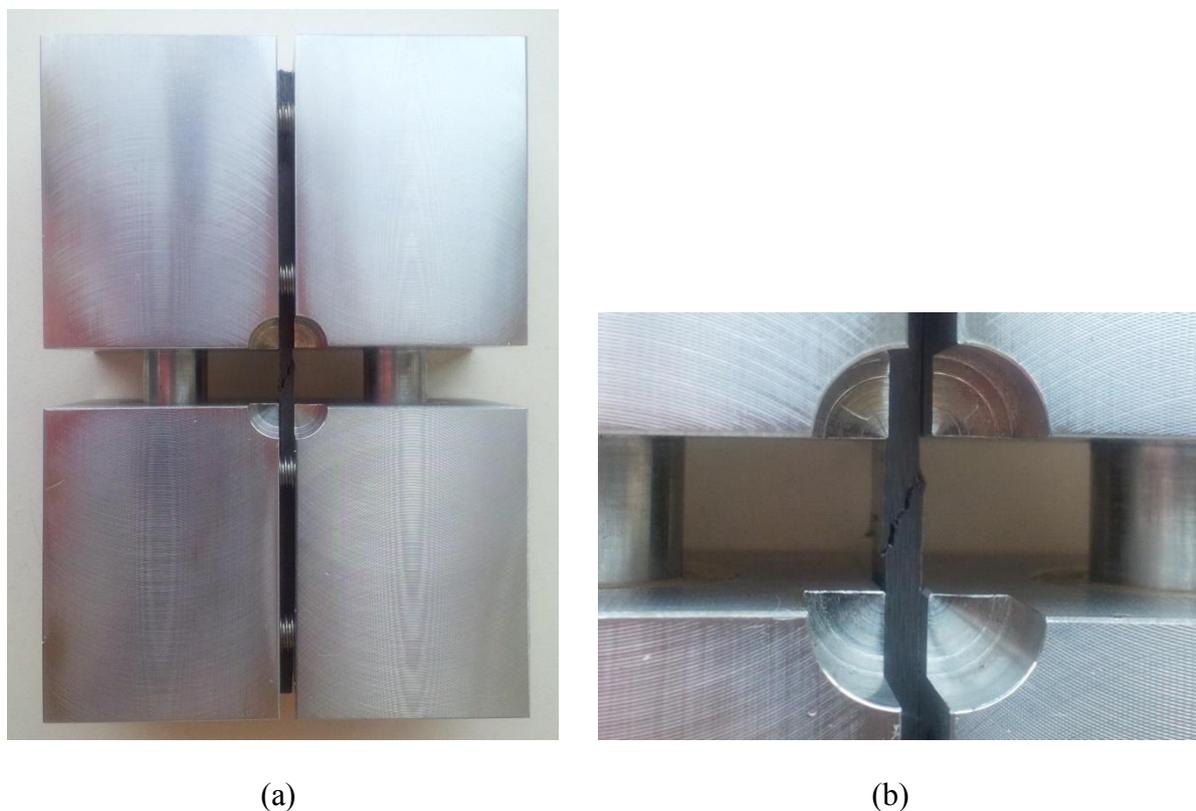
l = largura do corpo de prova, em mm;

e = espessura do corpo de prova, em mm.

3.6.4. Ensaio de compressão

Os ensaios de compressão foram realizados de acordo com a norma ASTM D6641, utilizando-se cinco corpos de prova, com dimensões aproximadas de 140 mm x 13 mm x 2,5 mm. Esta norma prevê a execução de ensaios de compressão dispensando o emprego de *tabs*, tendo sido construído, para isso, o dispositivo apresentado na Figura 21. Utilizou-se para a realização deste ensaio um equipamento universal de ensaios da marca Shimadzu, série Autograph AG-X, disponível no DMT/UNESP, com célula de carga de 50 kN, a uma velocidade de deslocamento do travessão móvel de 1,3 mm/min.

Figura 21. Dispositivo utilizado para o ensaio de compressão (a); detalhe do dispositivo apresentando o corpo de prova fraturado (b).



Fonte: Fornecida pela autora.

3.7. Condicionamentos ambientais

3.7.1. Higrotérmico

O condicionamento higrotérmico foi realizado a partir da exposição dos corpos de prova à temperatura de 80°C e teor de umidade relativa de 90%, utilizando, para isto, uma câmara de condicionamento higrotérmico da marca Marconi, modelo MA 835/UR (Figura 22), disponível no DMT/UNESP. O condicionamento baseou-se no Procedimento B da norma ASTM 5229/D5229M-92, para laminados de compósitos a serem submetidos aos ensaios mecânicos na condição úmida.

Figura 22. Câmara de climatização Marconi, modelo MA 835/UR, utilizada neste trabalho.



Fonte: (BATISTA, 2012).

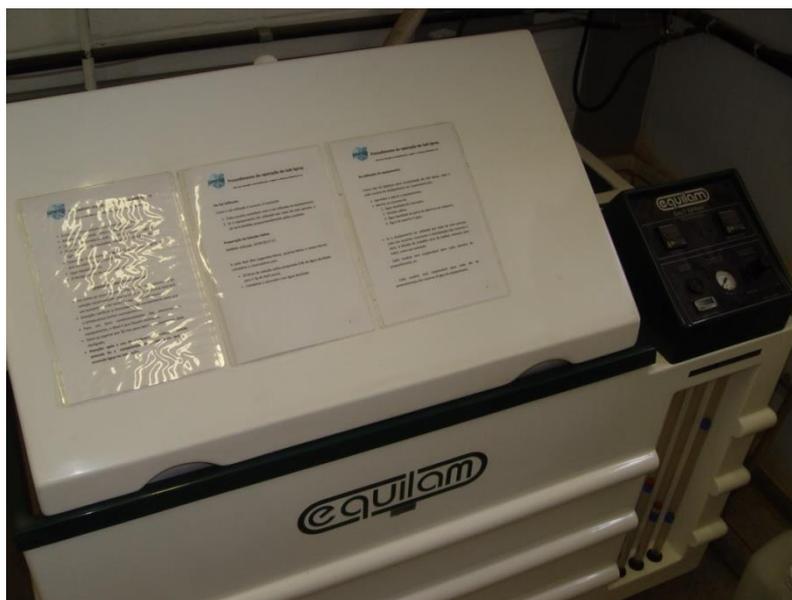
Anteriormente ao início do condicionamento, as amostras foram secas em estufa a 60°C por 24 h e pesadas. O registro de ganho de massa durante a realização deste condicionamento foi feito periodicamente, até que nenhuma mudança na massa fosse observada. Os valores obtidos na última pesagem foram assumidos como a condição inicial para o ganho de massa, decorrente da absorção de umidade. Para o acompanhamento do ganho de massa, três amostras de controle, com dimensões aproximadas de 50 mm x 14 mm x 2,5 mm, foram utilizadas. Após cada intervalo específico de tempo, essas amostras foram removidas da câmara, pesadas rapidamente em uma balança com precisão de 10^{-4} g e colocadas novamente na câmara; esse procedimento foi repetido durante oito semanas. O conteúdo de umidade absorvido (% de umidade) por cada amostra foi calculado de acordo com a massa obtida antes da exposição (m_0) e após a exposição (m_t), de acordo com a Equação 10 (ASTM 5229/D5229M-92):

$$\% \text{ umidade} = 100 \cdot \left(\frac{m_t - m_0}{m_0} \right). \quad (10)$$

3.7.2. Névoa salina

O condicionamento por névoa salina foi realizado de acordo com a norma ASTM B117-11, utilizando uma câmara *salt spray* da marca Equilam (Figura 23), disponível no DMT/UNESP. As amostras foram expostas a um *spray* indireto contínuo de uma solução 5% em massa de NaCl, à temperatura de 35°C. Esse condicionamento durou 3 semanas. A temperatura e a salinidade foram monitoradas e mantidas constantes durante todo o período de condicionamento. As amostras foram removidas periodicamente para pesagem, como descrito no item 3.7.1.

Figura 23. Câmara *salt spray* da marca Equilam, utilizada neste trabalho.



Fonte: Fornecida pela autora.

3.7.3. Ultravioleta

Para o condicionamento por radiação ultravioleta empregou-se uma câmara de climatização com controle de irradiação solar, da marca Q-Lab, modelo QUV/spray (Figura

24), com controle automático dos parâmetros de temperatura e umidade relativa, disponível no DMT/UNESP. A exposição foi realizada de acordo com a norma ASTM G 154, na qual os danos causados pela luz do sol, chuva e orvalho são reproduzidos por ciclos periódicos de 8 h de radiação UV e 4 h de condensação de água. Para a execução deste trabalho, lâmpadas UVA com $0,76 \text{ W/m}^2$ de irradiância a 340 nm foram utilizadas, realizando ciclos alternados de radiação UV por 8 h a 60°C e de condensação por 4 h a 50°C .

Figura 24. Câmara de climatização UV, da marca Q-Lab, modelo QUV/spray utilizada.



Fonte: (BATISTA, 2012).

As amostras foram submetidas ao condicionamento por um período de 900 h. Para o acompanhamento da variação de massa, utilizaram-se três amostras de controle, com dimensões aproximadas de 50 mm x 14 mm x 2,5 mm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta todos os resultados obtidos na caracterização da matéria-prima e dos laminados de FC/PPS e FC/PEEK processados. A apresentação dos resultados refere-se, inicialmente, à caracterização dos filmes poliméricos de PPS e PEEK por meio de análises térmicas (DSC e TGA) e por microscopia óptica de luz polarizada. Em seguida, são apresentados os resultados da caracterização dos laminados de FC/PEEK e FC/PPS. Nessa etapa foram avaliados os comportamentos térmicos e mecânicos e os aspectos morfológicos dos laminados processados.

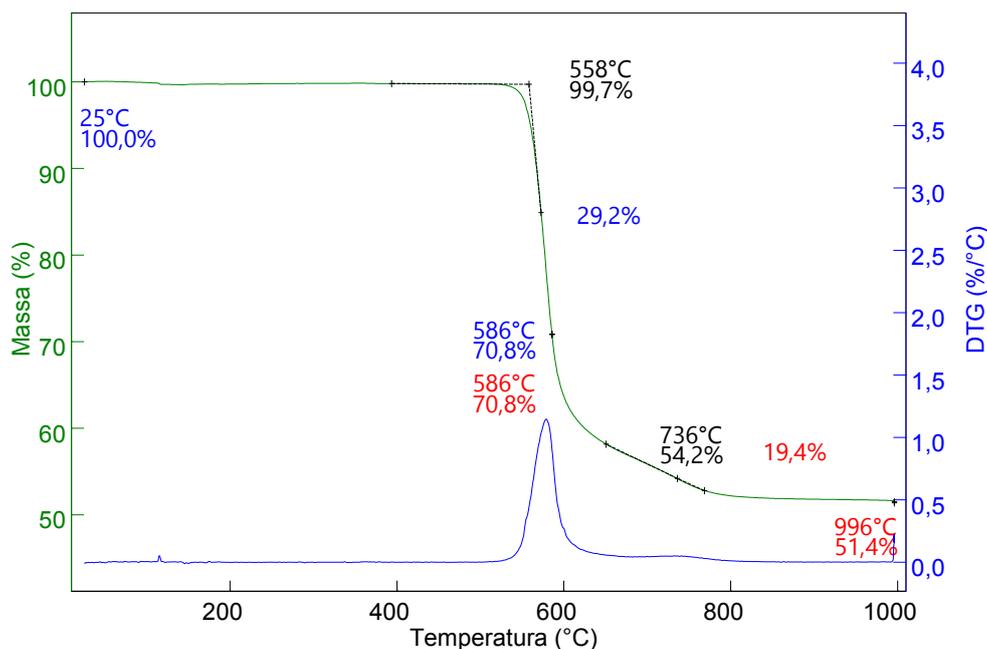
4.1. Caracterização das matrizes poliméricas

4.1.1. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de se conhecer o comportamento quanto à degradação de cada polímero utilizado como matriz neste trabalho. Como pode ser observado a partir da Figura 25, o início da degradação do PEEK ocorre a uma temperatura elevada, sendo esta de aproximadamente 500°C. Verifica-se que, ao final da análise mais de 50% da massa da amostra ainda não foi totalmente carbonizada. Uma vez que estas análises foram realizadas em atmosfera inerte, conclui-se que este resíduo é constituído de carbono fixo, que não foi convertido em produtos da degradação, como CO e CO₂ durante o processo de carbonização desta matriz polimérica até 1000°C. Também pode ser observada uma pequena perda de massa até 200°C, devido, provavelmente, à presença de umidade, sendo esta perda de, aproximadamente, 0,3% em massa.

Ainda, a partir dos resultados de TGA, pode ser observado que a degradação para PEEK ocorre mais rapidamente a 586 °C, como pode ser observado pela derivada (DTG). Nesta temperatura, praticamente 30% desta matriz polimérica já se encontra degradada.

Figura 25. Curva termogravimétrica da amostra de PEEK, em atmosfera inerte.



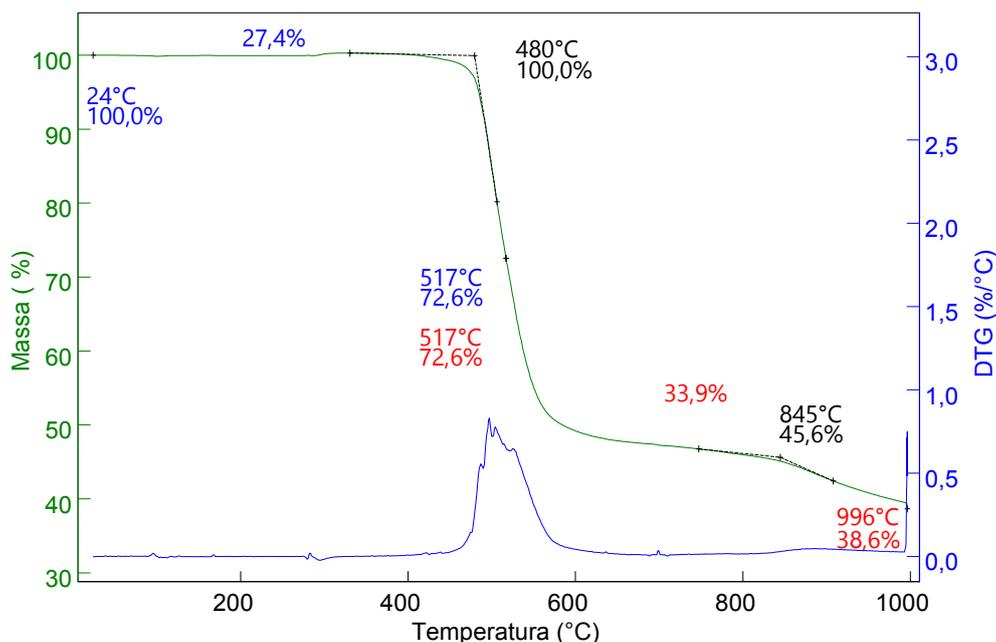
Fonte: Fornecida pela autora.

A curva TGA da amostra de PPS é apresentada na Figura 26. Observa-se, neste caso, que o PPS possui uma temperatura de início de degradação de, aproximadamente, 420°C, valor 80°C inferior à do PEEK. Ao final da análise observa-se um resíduo de cerca de 38,6% em massa do polímero analisado.

A partir destas análises foram obtidas as temperaturas de limite de processamento, podendo-se, desta forma, estabelecer as temperaturas máximas a serem utilizadas durante o processo de moldagem por compressão a quente, com segurança, evitando, desta forma, a degradação da matriz polimérica após a finalização do processamento. Como foi observado para o PEEK, a curva de DTG mostra que a degradação ocorreu de forma mais rápida a

517°C. Ainda observando esta curva, foram identificados múltiplos picos podendo indicar sobreposição de etapas de degradação, porém, estudos mais aprofundados são necessários para identificar a ocorrência destes diferentes mecanismos de degradação.

Figura 26. Curva termogravimétrica da amostra de PPS, em atmosfera inerte.



Fonte: Fornecida pela autora.

4.1.2. Calorimetria exploratória diferencial

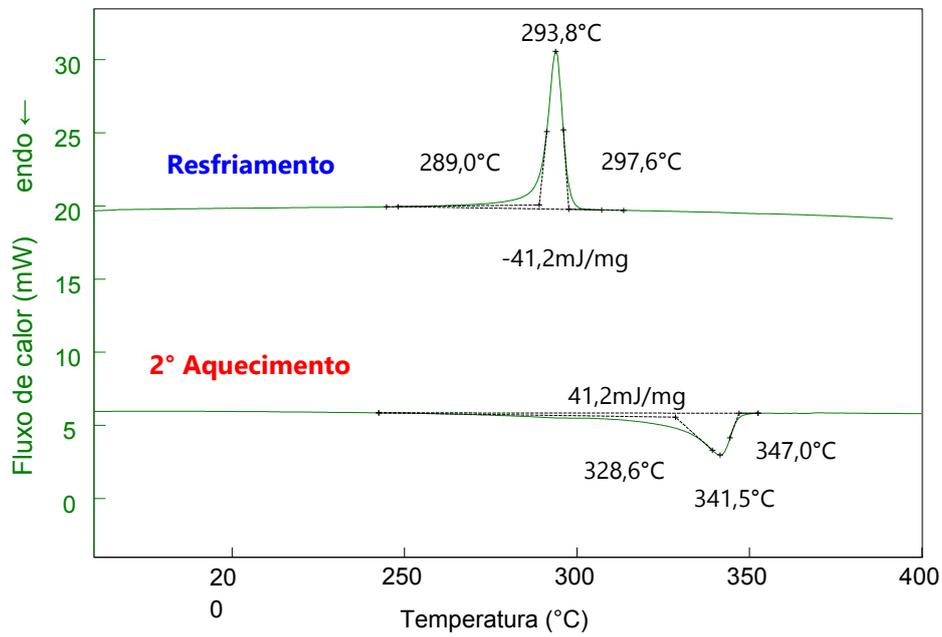
As análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial foram realizadas com dois objetivos principais: i) avaliar as temperaturas e taxas de aquecimento e de resfriamento mais adequadas para o estabelecimento de ciclos apropriados de processamento por moldagem via compressão a quente, conforme apresentado na Figura 27; ii) determinar o grau de cristalinidade imposto por cada resfriamento executado, além de confirmar as temperaturas de transição vítrea, de fusão e de cristalização, em relação aos valores disponibilizados em literatura científica.

As curvas de DSC das amostras de PEEK, que foram cristalizadas a partir de resfriamentos a 10 e 1 °C/min, são apresentadas nas Figuras 27(a) e 27(b), respectivamente.

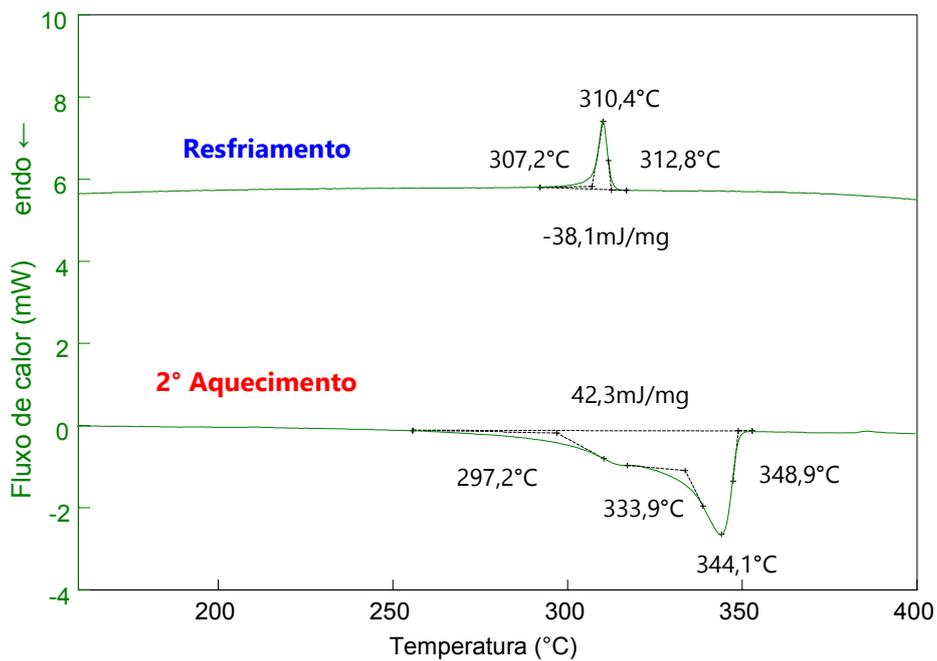
Na 2ª curva de aquecimento da Figura 27(a), observa-se que a temperatura de fusão ocorreu em 341,5°C, concordando com valores publicados em literatura científica (PATEL, 2012). Na curva de resfriamento, o processo de cristalização se inicia em, aproximadamente, 298°C, e a temperatura máxima de cristalização é atingida em 294°C. O grau de cristalinidade obtido com a taxa de resfriamento de 10 °C/min foi de 32%, segundo o cálculo realizado com base na área do pico de fusão cristalina (ΔH_m).

Na Figura 27(b), a 2ª curva de aquecimento mostra uma temperatura de fusão cristalina em 344°C. O processo de cristalização, apresentado na respectiva curva de resfriamento mais lento, se inicia em uma temperatura mais alta (313°C), que a observada para o resfriamento a 10 °C/min, devido ao maior tempo fornecido para as cadeias moleculares se organizarem, dando início à formação dos cristalitos. A temperatura máxima de cristalização é atingida aos 310°C, valor 16°C superior ao obtido para a amostra submetida ao resfriamento mais rápido. O grau de cristalinidade também sofreu mudança, devido ao maior tempo fornecido para o processo de cristalização na taxa de resfriamento mais baixa, alcançando um valor de aproximadamente 33%. Apesar da diferença do grau de cristalinidade entre as duas taxas de resfriamento não ter sido muito acentuada, observa-se um pico endotérmico subdividido durante a fusão cristalina do PEEK resfriado mais lentamente. Isto indica uma fusão em duas etapas, provavelmente decorrente da presença de diferentes morfologias dos cristais formados durante o resfriamento.

Figura 27. Curvas de DSC das amostras de PEEK, com resfriamentos a: (a) 10 °C/min e (b) 1 °C/min.



(a)



(b)

Fonte: Fornecida pela autora.

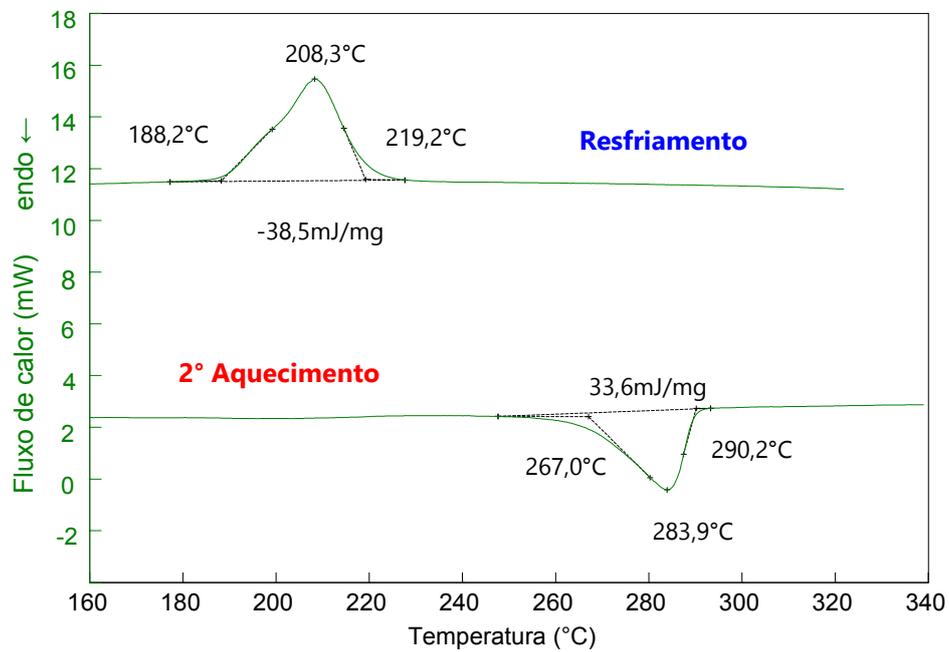
Na Figura 28(a-b) são apresentadas as curvas de DSC das amostras de PPS, que foram cristalizadas a partir de resfriamentos a 10 e 1 °C/min, respectivamente.

Na 2ª curva de aquecimento da Figura 28(a), referente ao resfriamento a 10 °C/min, observa-se que a temperatura de fusão ocorreu em 284°C, concordando com os valores disponíveis na literatura científica (DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2012a). Na curva de resfriamento, o processo de cristalização se inicia em, aproximadamente, 220°C, e a temperatura máxima de cristalização é atingida em 208°C. O grau de cristalinidade obtido com esta taxa de resfriamento aplicada foi de 42%, segundo o cálculo realizado com base na área do pico de fusão cristalina (ΔH_m).

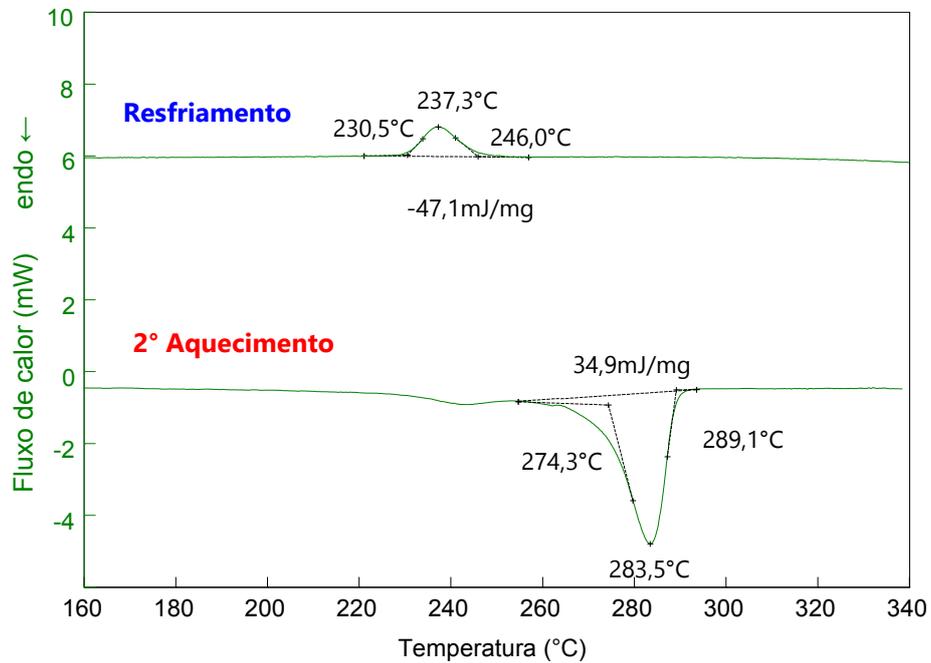
Na Figura 28(b), a 2ª curva de aquecimento apresenta uma temperatura de fusão em 284°C. O processo de cristalização apresentado na respectiva curva de resfriamento, se inicia em uma temperatura mais elevada (250°C), que aquela observada para o resfriamento a 10 °C/min, de maneira semelhante ao verificado para o PEEK. O pico máximo da cristalização ocorre a 237°C, temperatura 29°C superior àquela obtida no resfriamento mais rápido. O grau de cristalinidade também sofreu alteração, atingindo um valor de 44%.

Desta forma, utilizando os resultados encontrados a partir das análises de DSC e TGA, pode-se estabelecer a janela de processamento dos laminados de FC/PEEK e FC/PPS via moldagem por compressão a quente, conforme apresenta a Tabela 2, considerando uma faixa de segurança para a não degradação das referidas matrizes poliméricas e garantindo a completa fusão das amostras.

Figura 28. Curvas de DSC das amostras de PPS, com resfriamentos a: (a) 10 °C/min e (b) 1 °C/min.



(a)



(b)

Fonte: Fornecida pela autora.

Tabela 2. Janela de processamento dos laminados de FC/PEEK e FC/PPS via moldagem por compressão a quente.

Compósito	Janela (°C)
FC/PEEK	350 – 500
FC/PPS	300 – 420

4.2. Estudo da cristalinidade por MOLP

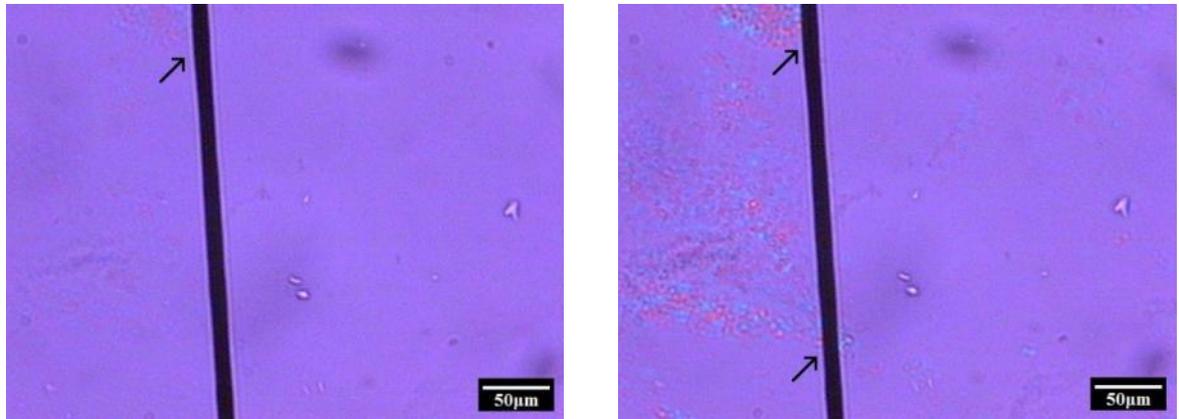
Os estudos realizados por microscopia óptica de luz polarizada foram conduzidos buscando uma melhor compreensão dos eventos que podem ocorrer durante o processamento dos compósitos termoplásticos avaliados neste estudo. Para estas análises, a taxa de aquecimento empregada foi de 10 °C/min, por esta ser a taxa de aquecimento média utilizada no processo de moldagem por compressão a quente, e as taxas de resfriamento foram de respectivamente 0,5, 1, 3, 5, 10 e 20 °C/min. Estes valores foram utilizados com o intuito de simular as condições induzidas durante o processo de moldagem por compressão a quente.

Primeiramente, as amostras de PEEK e de PPS foram fundidas no sistema de aquecimento do MOLP, com o acompanhamento simultâneo do referido processo, via observação no microscópio óptico de luz polarizada utilizado nestas análises. Em seguida, as lamínulas foram pressionadas com uma pinça, a fim de eliminar a presença excessiva de bolhas formadas durante o processo de fusão destas matrizes poliméricas. Durante o processamento por moldagem por compressão a quente, esta etapa seria análoga à pressão aplicada depois de atingida a temperatura máxima de processamento. Estes valores máximos de temperatura foram estabelecidos levando-se em consideração a temperatura de fusão de cada polímero, assim como o fato da fusão dinâmica ser diferente da estática. Por esse motivo, o material foi aquecido a uma temperatura aproximadamente 55°C superior à de

fusão, garantindo, assim, sua completa fusão antes da aplicação da pressão. Para o caso do PEEK, o aquecimento foi até 400°C; já para o PPS, este foi de até 340°C.

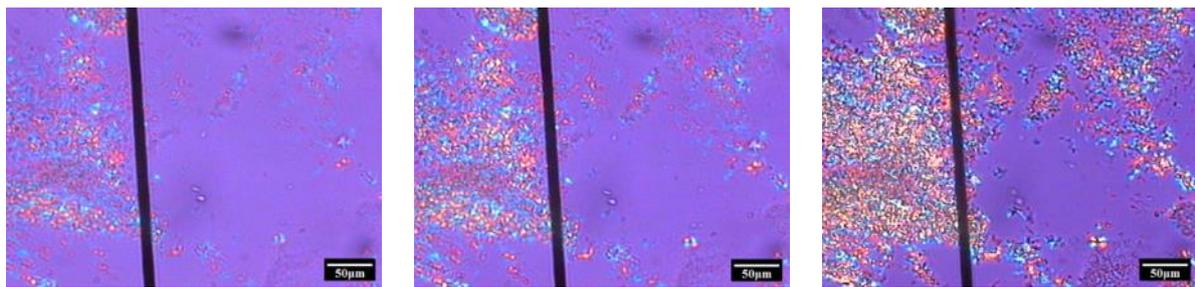
Antes que o resfriamento fosse realizado, a lamínula contendo o polímero e um monofilamento de fibra de carbono foi reposicionada para que o filamento ficasse relativamente centrado no campo de visão do microscópio. A ampliação da imagem também foi alterada, aumentando-se em 20x a magnificação. Durante o resfriamento, foram registradas imagens em determinadas temperaturas, como indicam as legendas das figuras referentes a este estudo. Os resfriamentos mais lentos realizados com o polímero PEEK permitiram a visualização de uma possível nucleação de cristalitos sobre a superfície da fibra de carbono, como observado para os resfriamentos de 0,5 °C/min, 1 °C/min e 3 °C/min nas Figuras 29, 30 e 31, respectivamente. Este comportamento ocorre devido à superfície da fibra influenciar na nucleação e no crescimento dos esferulitos, particularmente em taxas lentas de resfriamento (GAO e KIM, 2000). No entanto, esse comportamento se mostrou mais evidente quando foi utilizado um monofilamento de fibra de carbono sem *sizing* de resina epóxi, como mostra a Figura 32 para o resfriamento a 1 °C/min. Acredita-se que tal comportamento seja devido ao fato da superfície da fibra sem *sizing* ser menos homogênea, facilitando o processo de nucleação. Além disso, como a estrutura química da fibra de carbono é composta por planos grafíticos e a do polímero é formada basicamente por anéis aromáticos organizados linearmente, é possível que a ausência do *sizing* tenha facilitado uma interação física por forças de van der Waals entre a fibra e a matriz polimérica.

Figura 29. MOLP do PEEK na presença de um monofilamento de FC com *sizing* de resina epóxi, com resfriamento a 0,5 °C/min, nas temperaturas de: (a) 327°C; (b) 325°C; (c) 324°C; (d) 323°C; e (e) 322°C.



(a)

(b)



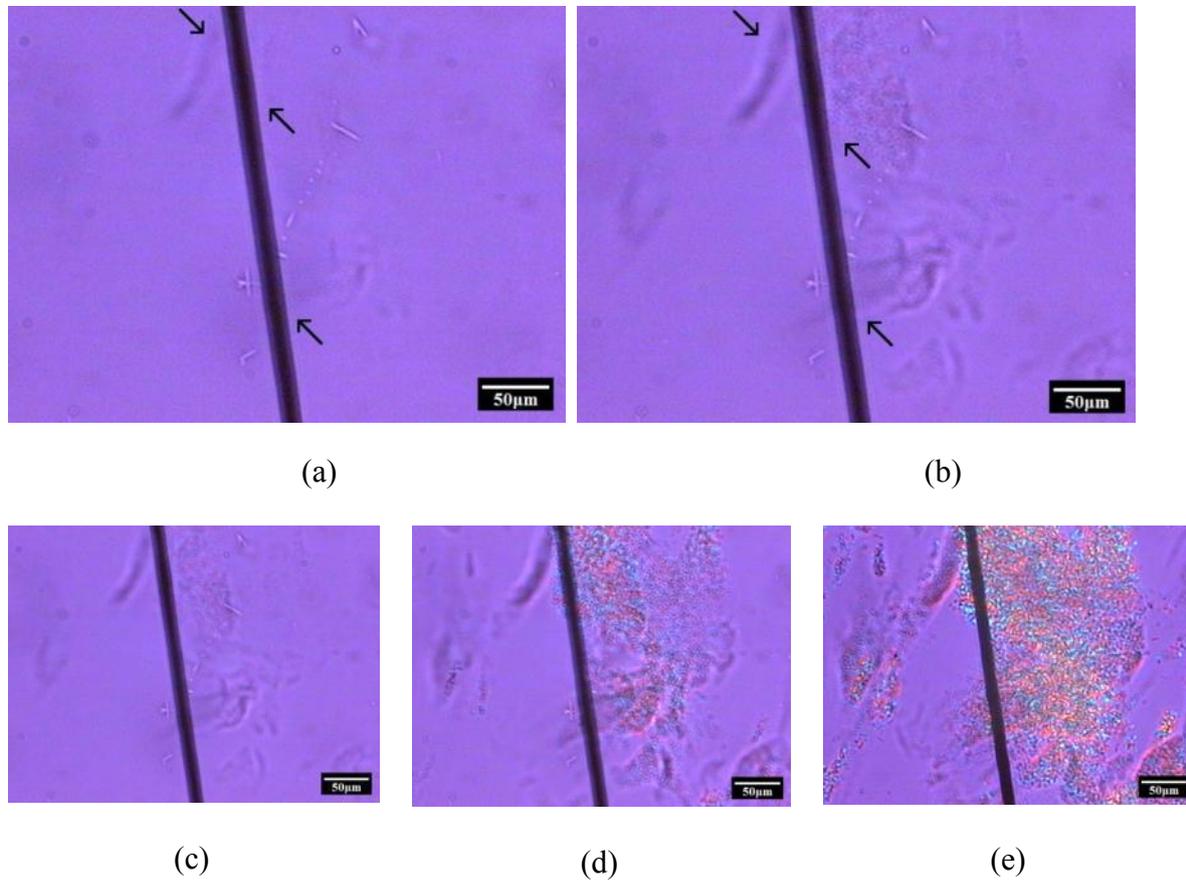
(c)

(d)

(e)

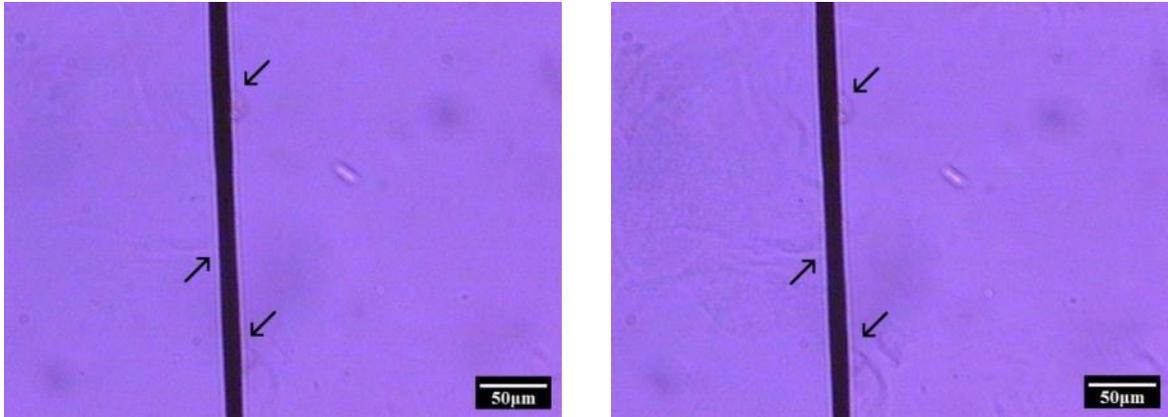
Fonte: Fornecida pela autora.

Figura 30. MOLP do PEEK na presença de um monofilamento de FC com *sizing* de resina epóxi, com resfriamento a 1 °C/min, nas temperaturas de: (a) 330°C; (b) 325°C; (c) 323°C; (d) 322°C; e (e) 320°C.



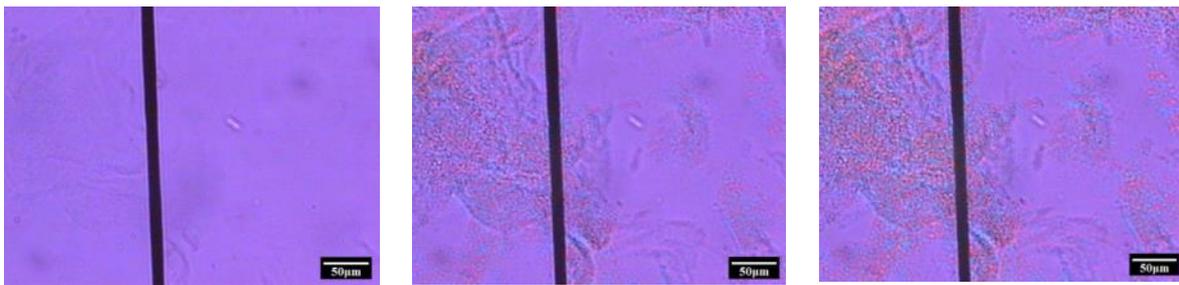
Fonte: Fornecida pela autora.

Figura 31. MOLP do PEEK na presença de um monofilamento de FC com *sizing* de resina epóxi, com resfriamento a 3 °C/min, nas temperaturas de: (a) 330°C; (b) 325°C; (c) 320°C; (d) 319°C; e (e) 318°C.



(a)

(b)



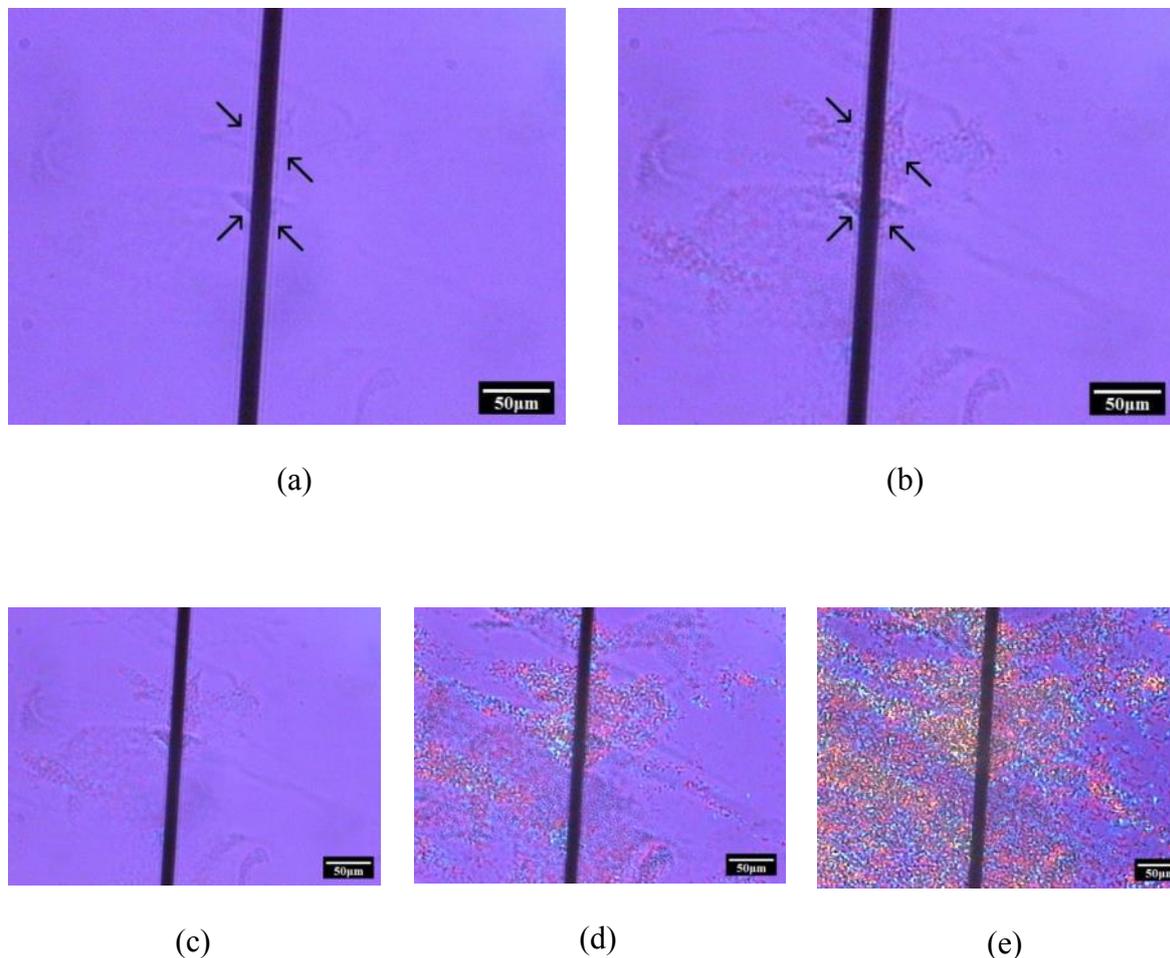
(c)

(d)

(e)

Fonte: Fornecida pela autora.

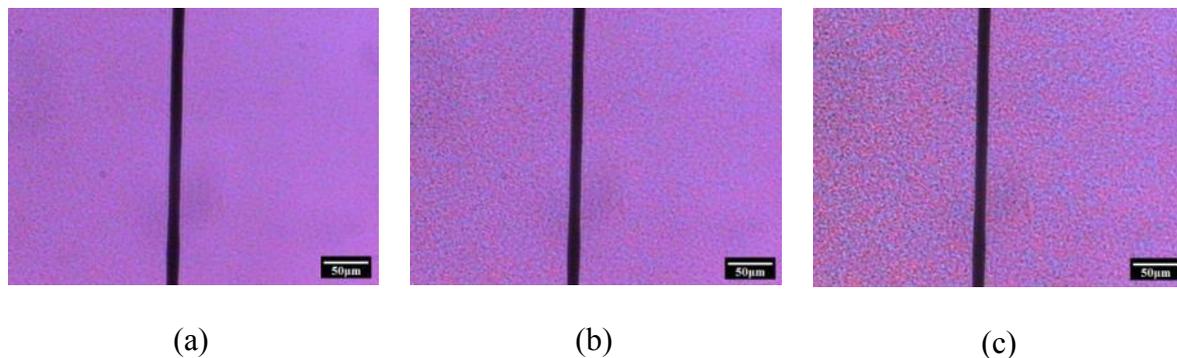
Figura 32. MOLP do PEEK na presença de um monofilamento de FC sem *sizing* de resina epóxi, com resfriamento a 3°C/min, nas temperaturas de: (a) 330°C; (b) 325°C; (c) 323°C; (d) 322°C; e (e) 320°C.



Fonte: Fornecida pela autora.

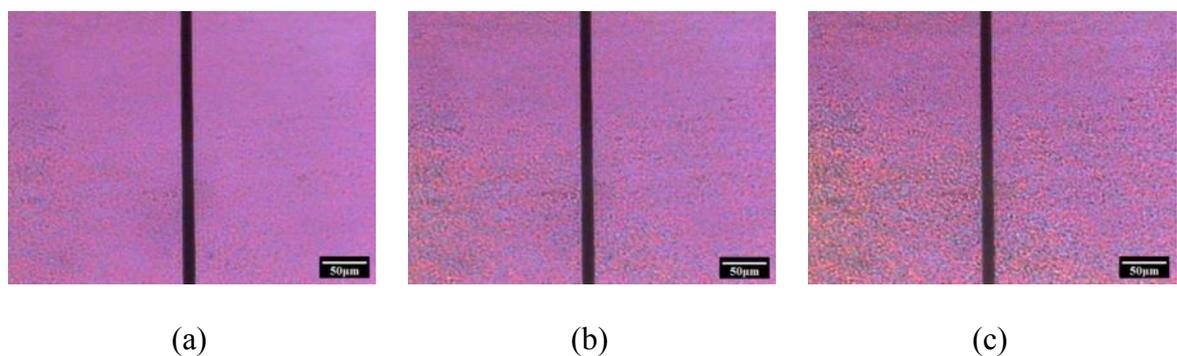
Diferentemente do PEEK, o PSS não apresentou evidências de nucleação de cristalitos sobre a superfície do microfilamento. Pelo contrário, o crescimento de seus cristais ocorreu de forma homogênea em toda a área visualizada, com pode ser observado nas Figuras 33 e 34, referentes às taxas de resfriamento de 0,5 e 3 °C/min, respectivamente.

Figura 33. MOLP do PPS na presença de um monofilamento de FC com *sizing* de resina epóxi, com resfriamento a 0,5 °C/min, nas temperaturas de: (a) 277°C; (b) 276°C e (c) 275°C.



Fonte: Fornecida pela autora.

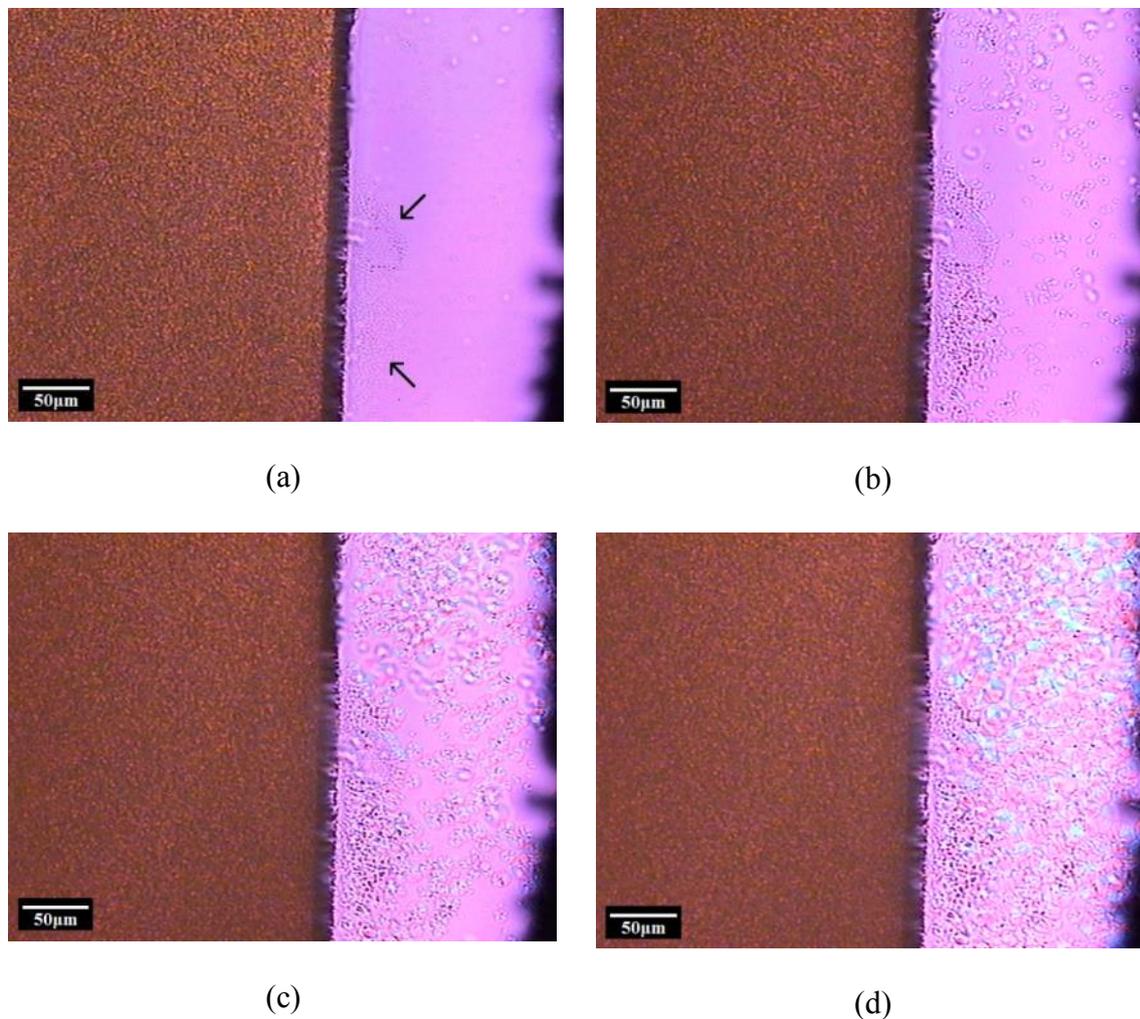
Figura 34. MOLP do PPS na presença de um monofilamento de FC com *sizing* de resina epóxi, com resfriamento a 3 °C/min, nas temperaturas de: (a) 261°C; (b) 262°C e (c) 263°C.



Fonte: Fornecida pela autora.

Apesar da formação de cristalitos de PPS ser relativamente homogênea no resfriamento realizado a 5 °C/min, uma grande bolha que se alojou do lado direito do filamento, permitiu acompanhar, com mais detalhes, o crescimento dos cristalitos em um filme bem mais fino de PPS. A Figura 35 mostra, nessa condição, a nucleação de cristalitos de PPS sobre a superfície do microfilamento de FC, na taxa de resfriamento de 5 °C/min.

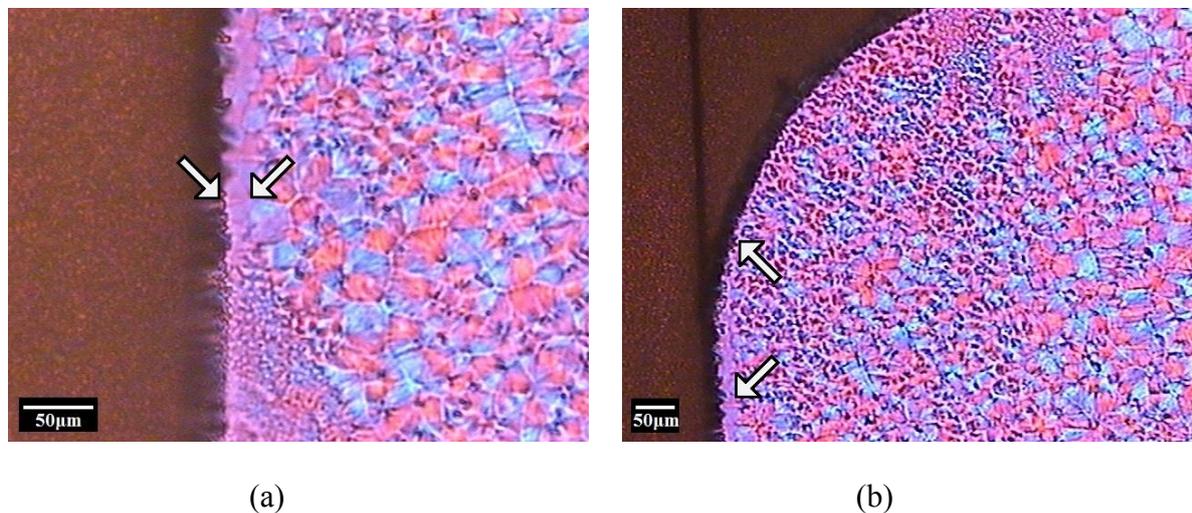
Figura 35. MOLP do PPS na presença de um monofilamento de FC com *sizing* de resina epóxi, rodeado por uma bolha, com resfriamento a 5 °C/min, nas temperaturas de: (a) 250 °C; (b) 235 °C; (c) 230 °C e (d) 225 °C.



Fonte: Fornecida pela autora.

A Figura 36 mostra que a fibra de carbono atua como nucleadora de cristalitos para o polímero PPS. Porém, como a nucleação desses cristalitos ocorre mais homogêaneamente na matriz de PPS, sua observação é dificultada. Ao aumentar a magnificação das imagens verificou-se também a formação de transcristalinidade na superfície da fibra (Figura 36(a)), a qual não foi encontrada nos outros limites da bolha (Figura 36(b)).

Figura 36. MOLP do PPS resfriado a 5 °C/min, evidenciando a formação de transcristalinidade na superfície da fibra de carbono (a) e o limite superior da bolha gerada (b).



Fonte: Fornecida pela autora.

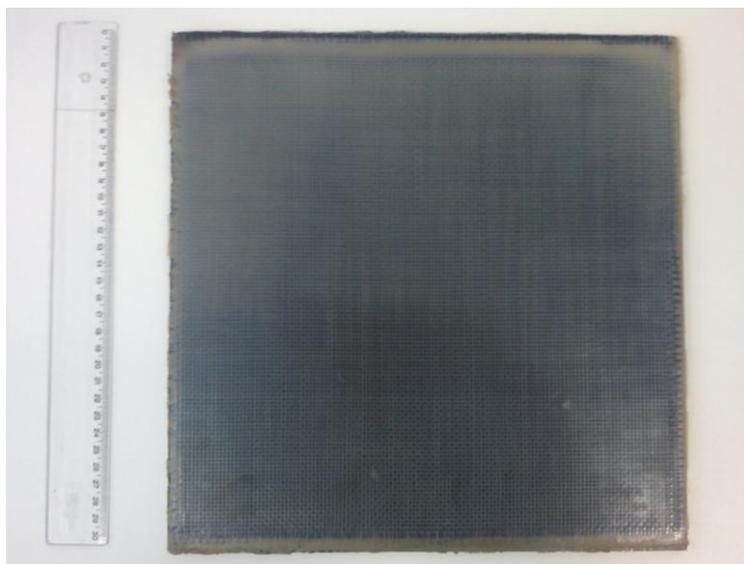
Além das observações a respeito da nucleação dos cristalitos, os estudos realizados permitiram verificar que taxas mais lentas de resfriamento favorecem a nucleação dos cristalitos, a qual ocorre em temperaturas mais elevadas. Comparando-se para uma mesma temperatura de 325°C, as taxas de resfriamento de 0,5 °C/min (Figura 29(b)), 1 °C/min (Figura 30(b)) e 3 °C/min (Figura 31(b)), observa-se que em taxas mais lentas de resfriamento a nucleação dos cristais é mais intensa. O mesmo ocorre com o tamanho dos esferulitos, que aumenta quanto mais lento é o processo de resfriamento.

4.3. Avaliação do processamento

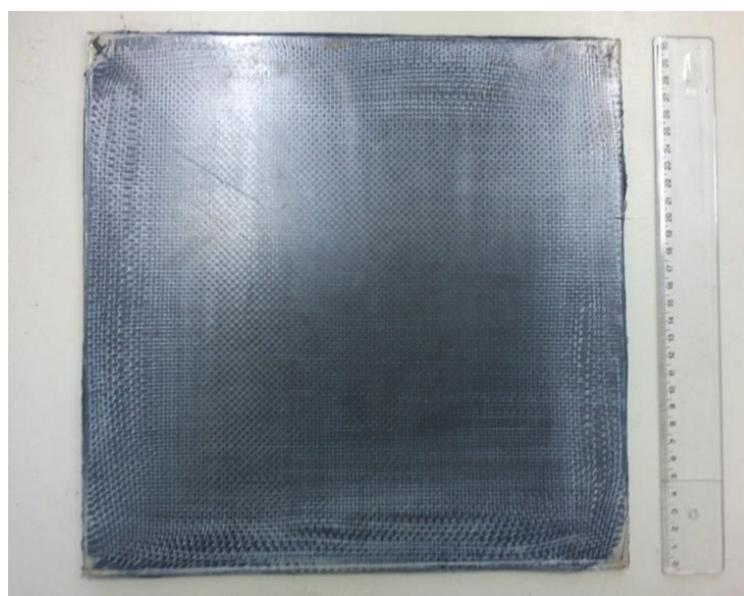
Durante o desenvolvimento deste trabalho, laminados de FC/PEEK e de FC/PPS foram processados com diferentes graus de cristalinidade. A Figura 37 apresenta fotos representativas destes laminados após seus respectivos processamentos. A inspeção visual

destes laminados sinaliza a presença de desalinhamento de fibras e concentração de polímero nas bordas, principalmente para o laminado de FC/PPS.

Figura 37. Laminados processados de: (a) FC/PEEK e de (b) FC/PPS.



(a)



(b)

Fonte: Fornecida pela autora.

4.3.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As porcentagens de cristalinidade das matrizes poliméricas, anteriormente calculadas a partir das análises nas simulações realizadas por DSC, foram também calculadas para os compósitos processados, para avaliar sua real variação considerando as taxas de resfriamento utilizadas.

Como pode ser observado a partir da Tabela 3, as porcentagens de cristalinidade apresentadas sofreram maiores variações para a condição real (no processamento dos laminados) do que na caracterização das matrizes puras (item 4.1.2). Especificamente para as análises das amostras de polímeros puros, ocorreram incrementos de apenas 1 a 2% na cristalinidade (item 4.1.2), considerando do resfriamento rápido para o lento. Enquanto que, para as matrizes nos laminados esses incrementos foram de 7 a 16%. Apesar de serem esperadas variações na porcentagem de cristalinidade determinadas para os polímeros puros e para as matrizes poliméricas no laminado, essas se intensificaram pelo fato dos experimentos com os polímeros puros terem sido conduzidos nas taxas de resfriamento de 10 °C/min, para o resfriamento rápido, e de 1 °C/min, para o lento. Já na condição real (no processamento dos laminados), essa taxa sofre um decaimento com o tempo, como apresenta a Figura 18.

Tabela 3. Efeito da taxa de resfriamento na porcentagem de cristalinidade dos compósitos de FC/PPS e de FC/PEEK processados por moldagem por compressão a quente.

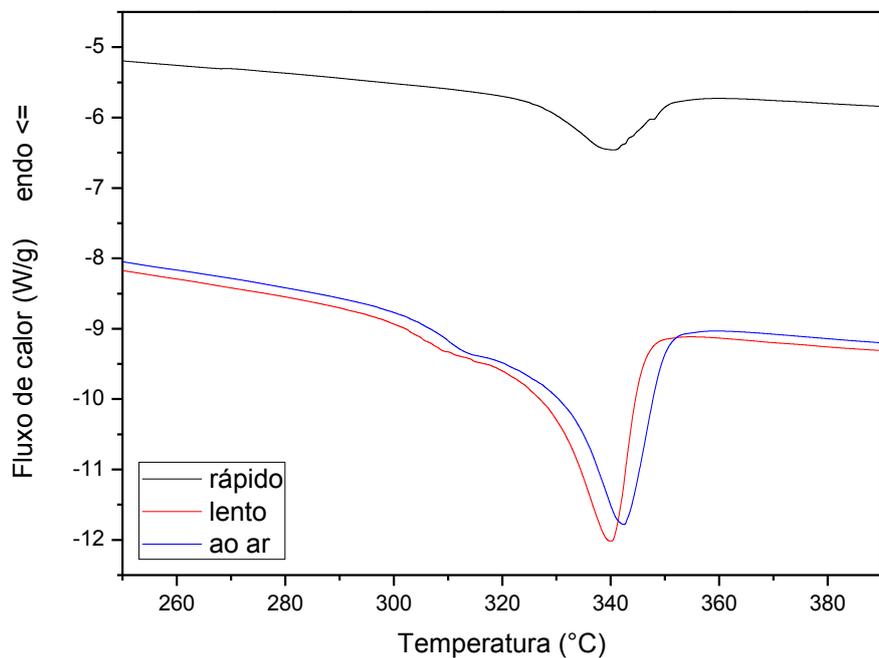
		% cristalinidade		
Resfriamento		rápido	lento	ao ar (natural)
Laminados	FC/PEEK	22,3 ± 2,2	38,2 ± 1,3	39,7 ± 0,6
	FC/PPS	51,1 ± 1,0	58,5 ± 0,8	61,9 ± 1,9

As curvas obtidas por DSC para a avaliação da porcentagem de cristalinidade nas matrizes dos laminados podem ser observadas na Figura 38. Uma variação significativa na

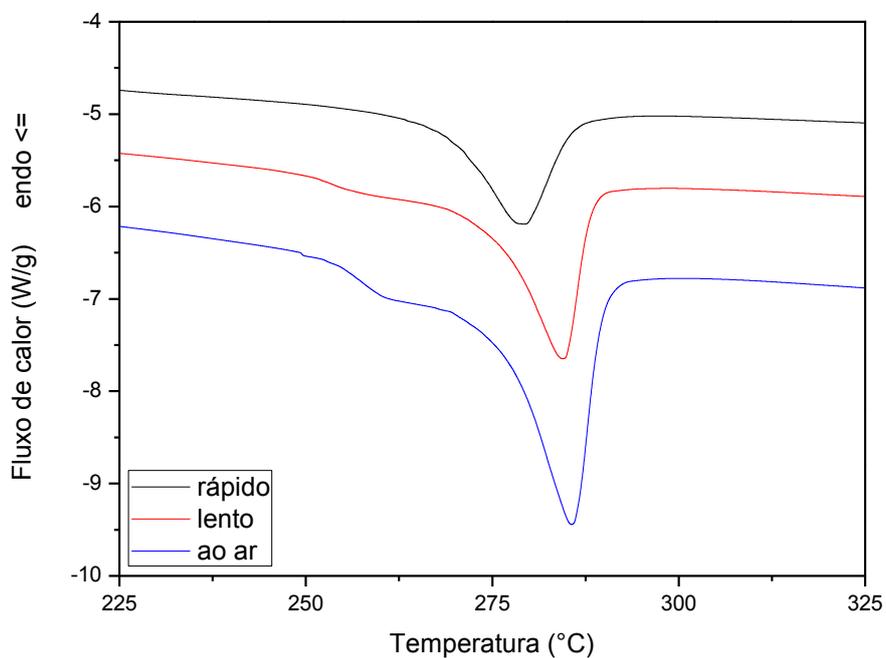
curva do FC/PEEK resfriado rapidamente para o resfriado lentamente pode ser verificada na Figura 38(a), como consequência do acentuado aumento no grau de cristalinidade (17% de diferença). No entanto, do resfriamento lento para o ao ar (natural) houve um aumento de em torno de 1,5% nos valores de grau de cristalinidade, como pode ser verificado na Tabela 2 e na Figura 38(a). Esse resultado indica que o resfriamento ao ar não foi eficiente na promoção do aumento do grau de cristalinidade, quando comparado com o resfriamento lento. Porém, é possível observar um deslocamento da posição do pico para temperaturas mais elevadas para a amostra de FC/PEEK, processada na taxa lenta para a obtida ao ar. Esse comportamento indica a ocorrência de um melhor ordenamento dos cristalitos, resultante do maior tempo de resfriamento, que promoveu um aumento na temperatura de fusão cristalina do PEEK no laminado.

Os picos de fusão da matriz dos laminados de FC/PPS, apresentados na Figura 38(b), mostram um aumento progressivo de sua área, com a diminuição da taxa de resfriamento. A posição dos picos também se desloca gradualmente para temperaturas mais elevadas, indicando que a temperatura de fusão também aumenta. Outra diferença verificada entre o pico do resfriamento rápido e os demais é o fato do primeiro não ser subdividido, indicando que o processo de fusão ocorre em uma única etapa, diferentemente dos resfriamentos mais lentos. Esse comportamento também foi observado para o FC/PEEK. A ocorrência do processo de fusão em duas etapas sugere a formação de diferentes morfologias de cristais durante o resfriamento. Este resultado corrobora com os dados obtidos por DSC das matrizes poliméricas puras (item 4.1.2).

Figura 38. Curvas de DSC mostrando o efeito da velocidade de resfriamento no comportamento térmico das matrizes nos laminados de (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora.

4.3.2. Análise termomecânica

Análises termomecânicas foram realizadas com o intuito de verificar a influência da velocidade de resfriamento e, portanto, da porcentagem de cristalinidade, na temperatura de transição vítrea. Observa-se na Tabela 4 que a temperatura de transição vítrea apresenta uma tendência de aumento com a diminuição da velocidade de resfriamento, tanto para a amostra de FC/PPS quanto para a de FC/PEEK. Contudo, vale ressaltar que o desvio-padrão encontrado foi bastante elevado, e que as diferenças dos valores médios da temperatura de transição vítrea foram muito baixas, impossibilitando a confirmação de que realmente houve um aumento significativo na temperatura de transição vítrea.

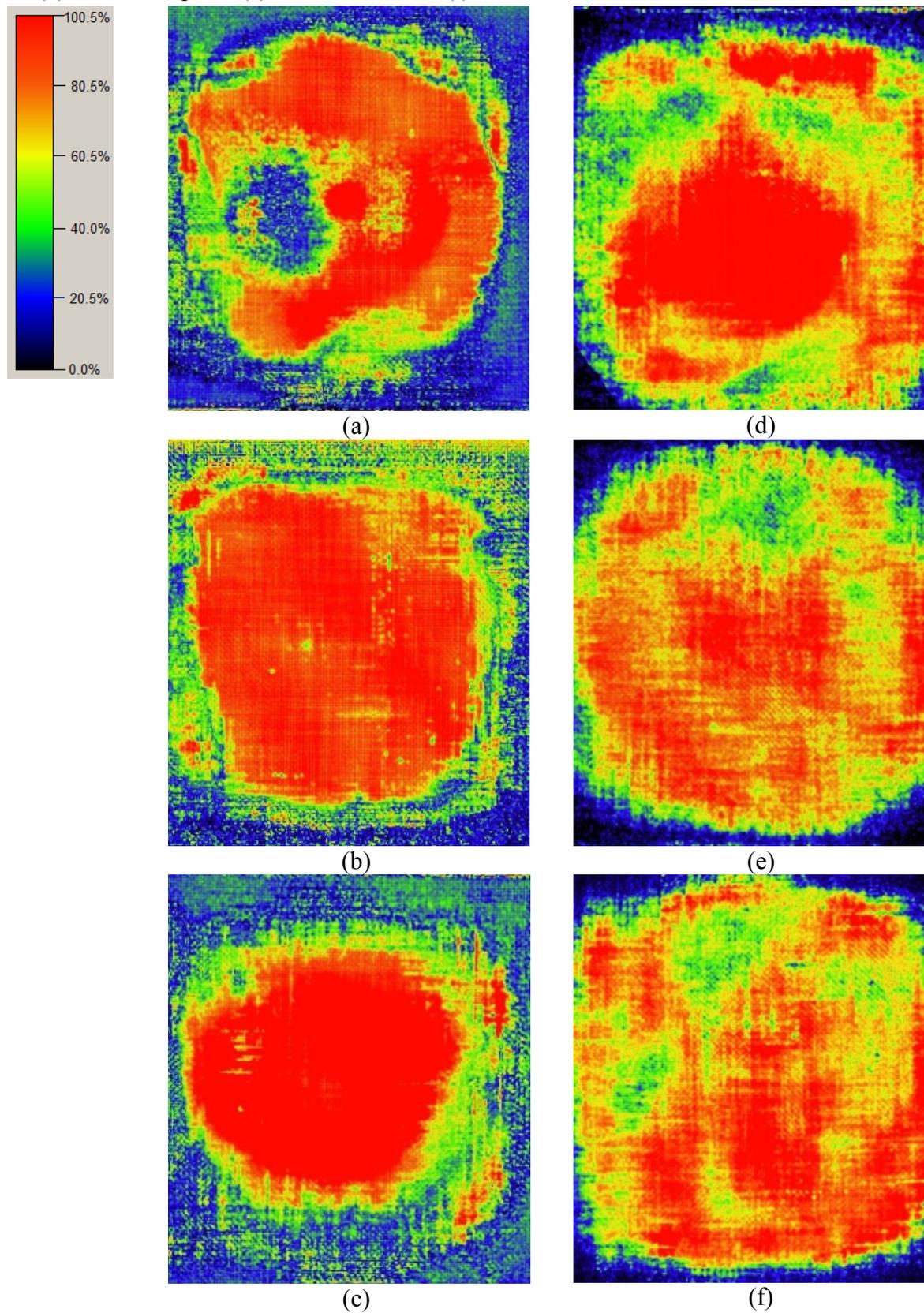
Tabela 4. Efeito da taxa de resfriamento nas temperaturas de transição vítrea dos compósitos de FC/PPS e de FC/PEEK, obtidas por TMA.

resfriamento		Rápido	lento	ao ar
Tg (°C)	PPS	96,1 ± 0,7	96,5 ± 2,0	97,2 ± 2,9
	PEEK	129,5 ± 3,2	131,0 ± 1,6	130,8 ± 3,5

4.3.3. Análise por ultrassom (C-scan)

Os compósitos processados foram avaliados, antes de qualquer outra análise ou ensaio, por inspeção ultrassônica, a fim de se analisar se ocorreu uma boa consolidação dos mesmos. Na Figura 39 encontram-se os resultados desta inspeção.

Figura 39. Inspeção ultrassônica indicando a porcentagem de transmissão do sinal pelos laminados de (a) FC/PEEK, com resfriamento rápido; (b) FC/PEEK-lento; (c) FC/PEEK-ao ar; (d) FC/PPS-rápido; (e) FC/PPS-lento; e (f) FC/PPS-ao ar.



Fonte: Fornecida pela autora.

O laminado de FC/PEEK apresentou uma melhor consolidação em algumas regiões, quando comparado com o de FC/PPS, considerando-se o retorno do sinal ultrassônico variando entre 80 e 100%. O laminado de FC/PPS, por sua vez, apresentou uma consolidação mais homogênea na região central do laminado, com ausência de retorno do sinal ultrassônico nas extremidades laterais e, principalmente, nos cantos do laminado.

A variação verificada se deve, principalmente, à diferença de viscosidade entre os polímeros utilizados como matriz. O PPS, por ser menos viscoso (YILMAZ e SINMAZÇELIK, 2007), flui em maior quantidade pelas frestas do molde, tanto pela tampa quanto pelas laterais, promovendo uma pior consolidação do laminado nas extremidades. O PEEK, por ser mais viscoso, percola com mais dificuldade entre as fibras do reforço, sendo mais sensível às sutis diferenças na planeza do ferramental nas regiões próximas às bordas.

Para minimizar essas variações na consolidação dos laminados, as imagens obtidas por inspeção ultrassônica foram utilizadas na determinação das regiões das quais as amostras e corpos de prova seriam extraídos, visando obter uma melhor homogeneidade do material em estudo. As regiões com porcentagem de transmissão do sinal inferior a 60% foram descartadas.

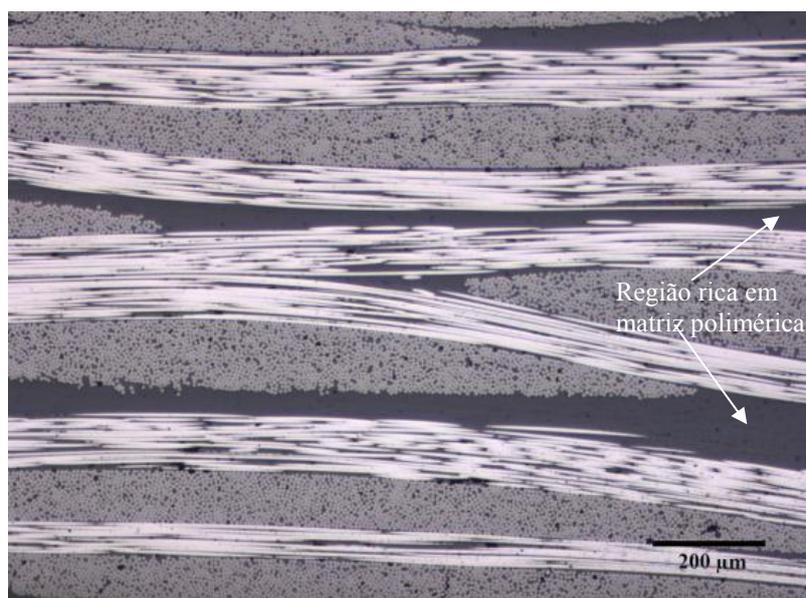
4.3.4. Microscopia óptica

A qualidade da compactação das camadas do laminado foi também analisada por microscopia óptica. A micrografia apresentada na Figura 40 é representativa do padrão de qualidade obtido após a compactação das camadas dos laminados de FC/PEEK e de FC/PPS.

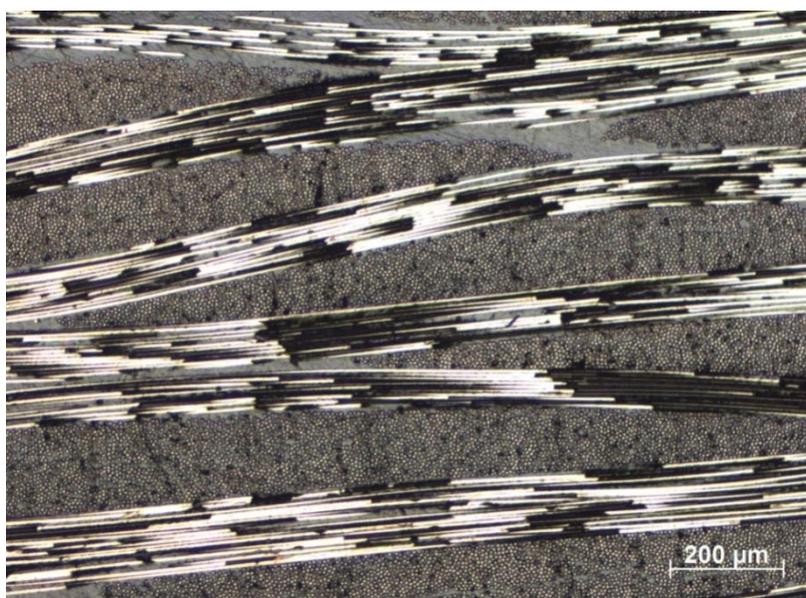
A partir da análise da Figura 40 observa-se que as camadas de compósitos termoplásticos apresentam-se bem compactadas, gerando laminados mais homogêneos e com uma menor quantidade de regiões ricas em matriz entre as camadas de tecido, com boa

infiltração da matriz polimérica no reforço e uma adequada interface entre a matriz e o reforço. Estas características são desejadas, pois estão diretamente relacionadas com melhores propriedades mecânicas e físicas dos materiais processados.

Figura 40. Micrografias ópticas representativas dos laminados de (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.



(a)



(b)

Fonte: Fornecida pela autora.

Desta forma, os laminados de FC/PEEK e de FC/PPS apresentaram, de maneira geral, boa compactação e ausência de descontinuidades, como bolhas, trincas e/ou delaminações. Porém, observa-se no laminado de FC/PEEK uma maior densidade de regiões ricas em matriz de PEEK. Característica essa atribuída à maior viscosidade desta matriz polimérica (AIRCRAFT INTERIORS, 2015). A partir desta avaliação, não foi identificada a presença de defeitos significativos, que poderiam interferir negativamente nos resultados dos ensaios mecânicos. A variação da cristalinidade também não influenciou na análise morfológica dos laminados avaliados neste estudo.

4.3.5. Digestão ácida

A proporção fibra/matriz dos compósitos foi avaliada por digestão ácida, de acordo com a norma ASTM D3171. No preparo do material a ser processado, objetivou-se a obtenção de uma proporção fibra/matriz de, aproximadamente, 60/40 em volume.

Os compósitos de FC/PEEK apresentaram, em média, 59,8% ($\pm 2,3\%$) do volume em fibras de carbono (Tabela 5) e 1,7% ($\pm 0,8\%$) do volume de vazios (Tabela 6). Enquanto que, o laminado de FC/PPS apresentou, em média, 60,2% ($\pm 2,8\%$) do volume em fibras de carbono (Tabela 4) e 1,5% ($\pm 0,9\%$) do volume de vazios (Tabela 5). Essa diferença em média na porcentagem de fibras se deve à maior perda do polímero PPS durante o processo de moldagem por compressão a quente.

Tabela 5. Porcentagem de fibras de carbono em volume nos laminados de FC/PEEK e PPS/FC.

resfriamento		Rápido	lento	ao ar
% de FC	FC/PEEK	58,7 \pm 2,6	60,2 \pm 2,2	60,6 \pm 2,0
	FC/PPS	59,1 \pm 3,2	59,8 \pm 2,5	61,8 \pm 2,6

Tabela 6. Porcentagem de vazios em volume nos laminados de PEEK/FC e PPS/FC.

resfriamento		Rápido	lento	ao ar
% de vazios	FC/PEEK	$2,3 \pm 1,0$	$1,5 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,7$
	FC/PPS	$1,7 \pm 1,1$	$1,7 \pm 0,7$	$2,2 \pm 0,9$

4.4. Avaliação mecânica dos laminados

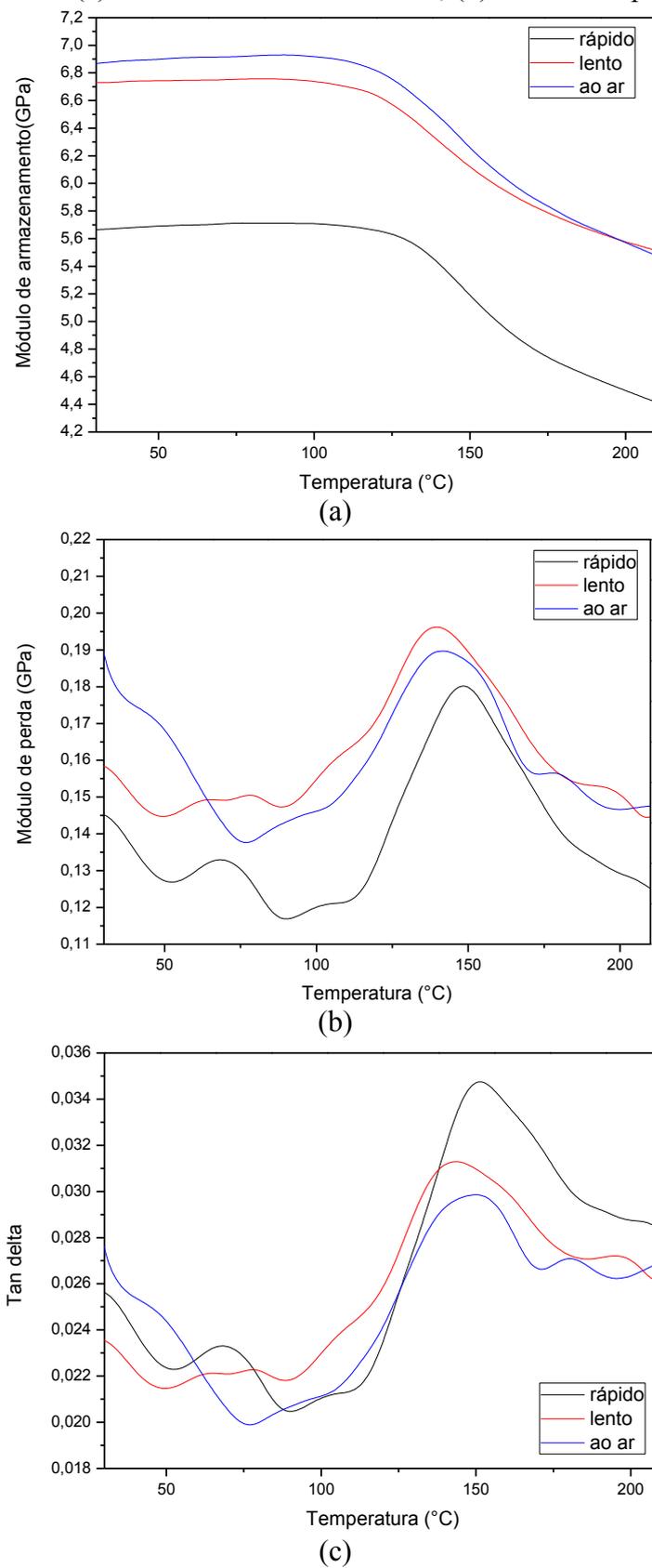
4.4.1. Análise dinâmico-mecânica

A análise do comportamento viscoelástico dos laminados de FC/PEEK e FC/PPS consolidados, utilizando diferentes taxas de resfriamento, foi realizada por meio da técnica de análise dinâmico-mecânica. Os resultados obtidos para os laminados de FC/PEEK podem ser observados na Tabela 7 e na Figura 41. Além do comportamento viscoelástico do compósito, com esta análise também é possível obter a temperatura de transição vítrea do material, a qual pode ser determinada de diversas maneiras. Neste estudo, a temperatura *onset* da curva do módulo de armazenamento (E') foi escolhida para essa finalidade, por ser a forma mais conservativa para se determinar a T_g . Uma vez que esta curva é a primeira a apresentar variações significativas durante a variação da temperatura (ASTM D7028-07e1).

Tabela 7. DMA dos laminados de FC/PEEK evidenciado o efeito da taxa de resfriamento dos laminados.

resfriamento	E' (GPa)	E'' (GPa)	$\tan \delta$	T_g (°C)
rápido	$5,8 \pm 0,3$	$0,18 \pm 0,01$	$0,0347 \pm 0,0009$	$119,5 \pm 1,1$
lento	$6,7 \pm 0,2$	$0,20 \pm 0,01$	$0,0313 \pm 0,0013$	$117,7 \pm 2,3$
ao ar	$6,9 \pm 0,2$	$0,19 \pm 0,01$	$0,0298 \pm 0,0011$	$119,9 \pm 1,3$

Figura 41. Efeito da taxa de resfriamento no comportamento dinâmico-mecânico dos laminados de FC/PEEK: (a) módulo de armazenamento; (b) módulo de perda; e (c) $\tan \delta$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados de DMA apresentados na Tabela 7 indicam o aumento da rigidez do compósito FC/PEEK com o aumento do grau de cristalinidade. Os valores de módulo de armazenamento (E') apresentam um aumento progressivo com a elevação da porcentagem de cristalinidade (Tabela 7 e Figura 41(a)), indicando um provável aumento da dureza do material, devido à maior presença de estruturas cristalinas. No entanto, o incremento nos valores de E' só foi significativo, considerando-se os valores de desvio-padrão, quando se comparam as amostras provenientes do resfriamento rápido com as oriundas do resfriamento lento.

O módulo de perda (E'') é relatado como a grandeza relacionada com a dissipação de energia nos materiais. Por consequência, os materiais compósitos com fraca adesão interfacial tendem a dissipar mais energia. Os valores de E'' , apresentados na Tabela 6, não mostram variações significativas, indicando que as taxas de resfriamento utilizadas na obtenção dos laminados não afetou significativamente a adesão interfacial fibra/matriz.

A razão entre o módulo de perda (E'') e o de armazenamento (E') é definido como $\tan \delta$ e é considerado um parâmetro indicativo da capacidade de amortecimento do material ensaiado. As propriedades de amortecimento do material fornecem um balanço entre os componentes elástico e viscoso da estrutura polimérica. Uma vez que o valor de E' aumentou e que o valor de E'' não se alterou significativamente, a tendência é que o $\tan \delta$ diminua. Como pode ser observado na Tabela 6 e na Figura 41(c), a capacidade de amortecimento é reduzida com o aumento do grau de cristalinidade, tal como esperado.

Outra informação que pode ser obtida nas curvas $\tan \delta$ da Figura 41(c) refere-se ao comportamento da chamada transição β ou T_β (MENARD, 2008). Pouco antes da formação do pico da T_g , algumas vezes é possível observar transições sub- T_g , como a T_β . Esta transição aparece como um pico com menor intensidade que a T_g e é decorrente da movimentação de grupos laterais da cadeia principal do polímero. Esta é frequentemente relacionada com a

tenacidade do material, quanto maior a amplitude do pico da T_{β} , maior é a tenacidade do mesmo (MENARD, 2008).

Ao analisar a Figura 41(c), observa-se que a curva do FC/PEEK obtido por resfriamento rápido apresenta um pico em aproximadamente 70°C , indicando a ocorrência da T_{β} . Para o laminado de FC/PEEK, processado com resfriamento lento, a amplitude do pico diminui, até desaparecer completamente na curva do FC/PEEK obtido por resfriamento ao ar. O comportamento da T_{β} indica que os compósitos obtidos a partir de resfriamentos mais rápidos possuem maior tenacidade ao impacto, que é uma consequência de seu menor grau de cristalinidade.

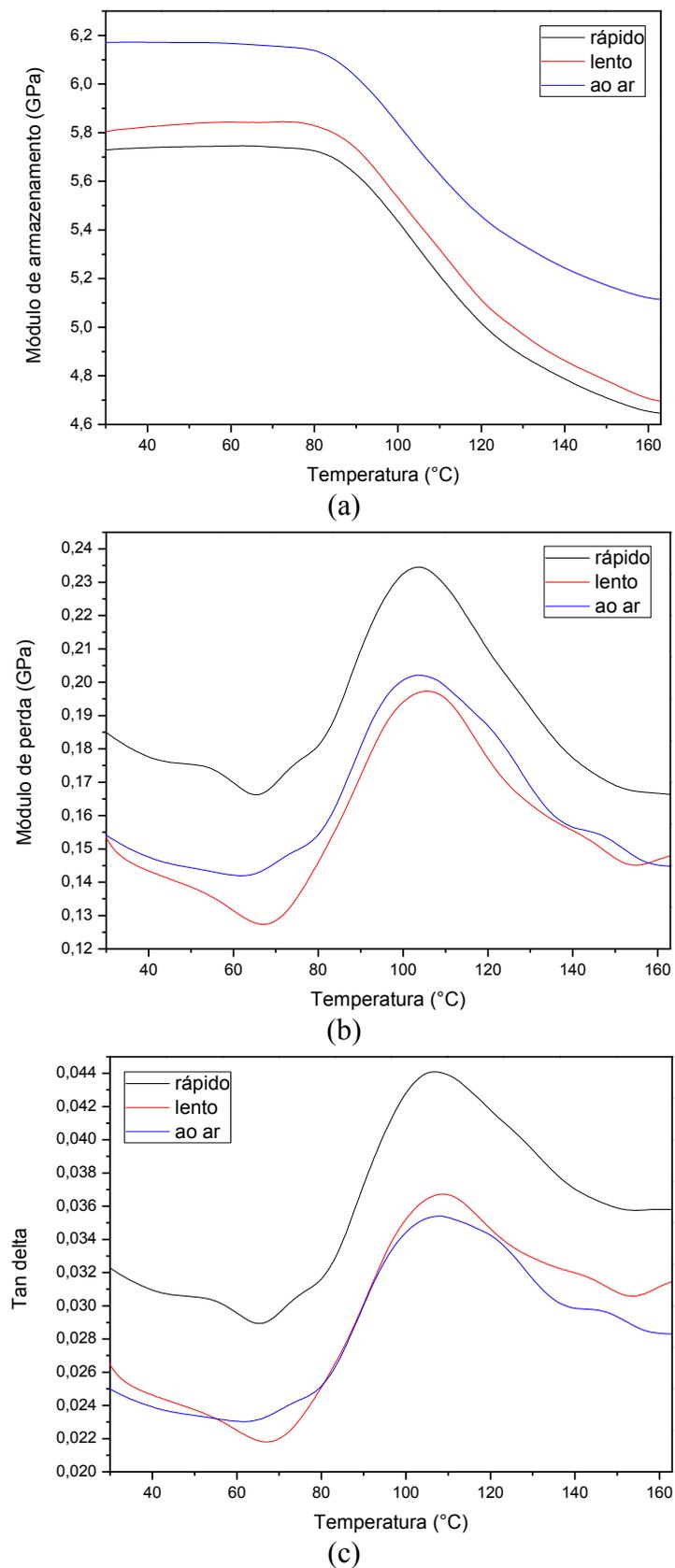
Por fim, as temperaturas de transição vítrea do compósito FC/PEEK não apresentaram variações significativas, considerando-se os respectivos desvios-padrão, como pode ser observado na Tabela 7.

Os resultados de DMA obtidos para o compósito FC/PPS podem ser observados na Tabela 8 e na Figura 42. A partir destes, confirmou-se que o laminado de FC/PPS apresentou um aumento na rigidez com o aumento do grau de cristalinidade.

Tabela 8. DMA dos laminados de FC/PPS evidenciado o efeito da taxa de resfriamento dos laminados.

resfriamento	E' (GPa)	E'' (GPa)	tan δ	Tg ($^{\circ}\text{C}$)
rápido	$5,7 \pm 0,2$	$0,23 \pm 0,02$	$0,0441 \pm 0,0018$	$86,5 \pm 1,2$
lento	$5,8 \pm 0,3$	$0,20 \pm 0,02$	$0,0367 \pm 0,0027$	$85,9 \pm 1,1$
ao ar	$6,1 \pm 0,3$	$0,20 \pm 0,02$	$0,0354 \pm 0,0023$	$85,7 \pm 0,6$

Figura 42. Efeito da taxa de resfriamento no comportamento dinâmico-mecânico dos laminados de FC/PPS: (a) módulo de armazenamento; (b) módulo de perda; e (c) $\tan \delta$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Assim como verificado para o compósito de FC/PEEK, os valores de módulo de armazenamento (E') apresentaram um aumento progressivo com a elevação da porcentagem de cristalinidade (Tabela 8 e Figura 42(a)), também indicando um provável aumento na rigidez do material, devido à maior presença de estruturas cristalinas. Porém, no caso do compósito FC/PPS, os incrementos no E' foram menos significativos, quando comparados aos observados para o compósito de FC/PEEK, havendo apenas uma tendência no aumento do módulo de armazenamento, quando os desvios-padrão são desconsiderados.

Os módulos de perda (E'') apresentados na Tabela 8 e Figura 42(b) também não exibiram alterações significativas, mas apenas uma tendência à diminuição com o aumento da cristalinidade, o que sugere uma possível melhora na adesão interfacial fibra/matriz.

Os valores de $\tan \delta$ se mostram decrescentes, como pode ser observado na Tabela 7 e Figura 42(c). Este resultado indica uma diminuição na capacidade de amortecimento com o aumento do grau de cristalinidade, como esperado.

A temperatura de transição vítrea do laminado de FC/PPS, de maneira semelhante ao já verificado para o laminado de FC/PEEK, não apresentou variações significativas, com a variação da taxa de aquecimento.

4.4.2. Ensaio de vibração via excitação por impulso

Os resultados de módulo de elasticidade, obtidos a partir do ensaio de vibração via excitação por impulso, são listados na Tabela 9. Como pode ser observado, os laminados de FC/PEEK e de FC/PPS apresentam um incremento no módulo de elasticidade com o aumento do grau de cristalinidade (diminuição da velocidade de resfriamento). Contudo, para o laminado de FC/PEEK não se verifica uma alteração significativa do comportamento do compósito obtido por resfriamento lento, quando comparado com os resultados provenientes

do laminado processado com resfriamento ao ar, sugerindo que, neste caso, o resfriamento ao ar não foi efetivo para promover uma melhora no módulo de armazenamento.

Tabela 9. Efeito da taxa de resfriamento nos módulos de elasticidade dos laminados de FC/PPS e FC/PEEK, obtidos em ensaio de vibração via excitação por impulso.

Laminado/resfriamento	E (GPa)		
	rápido	lento	ao ar
FC/PEEK	$65,5 \pm 0,7$	$72,3 \pm 0,7$	$72,8 \pm 0,6$
FC/PPS	$63,8 \pm 0,6$	$67,2 \pm 0,7$	$69,7 \pm 0,9$

4.4.3. Resistência ao cisalhamento interlaminar

O ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar foi utilizado para avaliar a qualidade da interface fibra/matriz dos laminados processados com diferentes taxas de resfriamento. Os valores de ILSS obtidos por este ensaio encontram-se na Tabela 10. Uma tendência de aumento gradual dos valores de ILSS, com a redução da taxa de resfriamento, é observada para os compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS, sugerindo que o aumento no grau de cristalinidade promove uma melhora na interface fibra/matriz desses laminados.

Tabela 10. Efeito da taxa de resfriamento na resistência ao cisalhamento interlaminar dos laminados de FC/PEEK e FC/PPS.

Laminado/resfriamento	ILSS (MPa)		
	rápido	lento	ao ar
FC/PEEK	$64,4 \pm 2,4$	$66,8 \pm 3,2$	$69,5 \pm 2,6$
FC/PPS	$27,5 \pm 2,1$	$28,1 \pm 3,3$	$31,4 \pm 1,9$

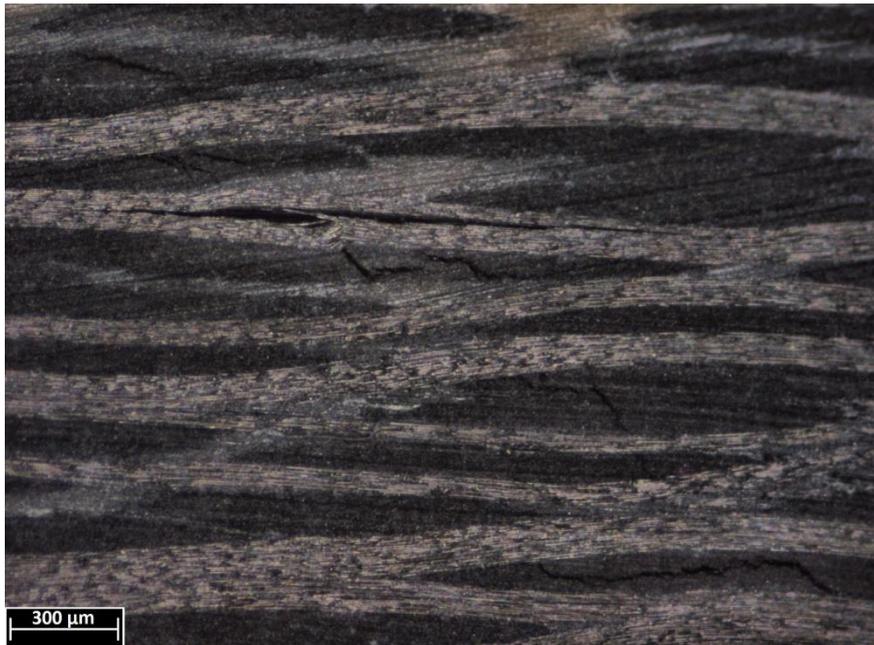
As Figuras 43 e 44 apresentam a estereoscopia da fratura dos laminados de FC/PEEK e FC/PPS, respectivamente, após os ensaios de ILSS. Observa-se que, os modos de falha de

ambos os compósitos são similares. Independentemente do grau de cristalinidade ou do material, verifica-se a ocorrência tanto de trincas translaminares, interlaminares e intralaminares. De forma geral, não foram identificadas variações significativas nos modos de falha gerados no ensaio de ILSS.

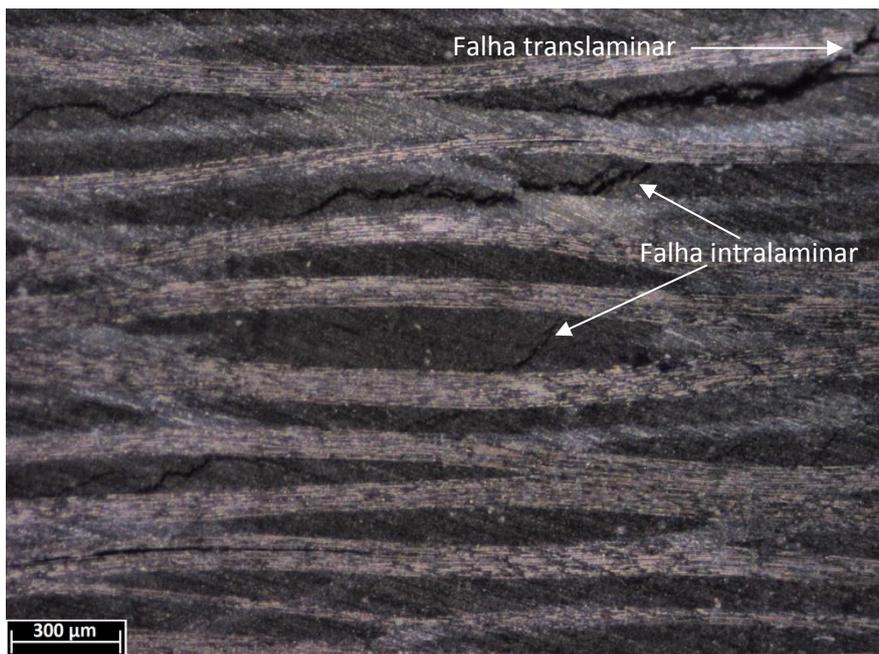
Figura 43. Estereoscopia óptica de corpos de prova de compósitos FC/PEEK, ensaiados em cisalhamento interlaminar, obtidos em diferentes taxas de resfriamento: (a) rápido; (b) lento; e (c) ao ar.



(a)



(b)



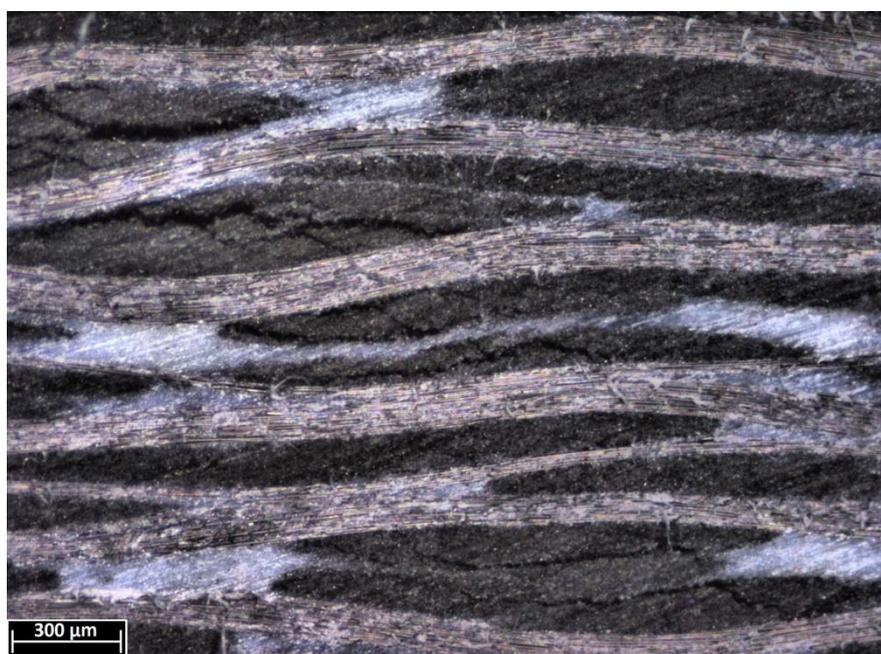
(c)

Fonte: Fornecida pela autora.

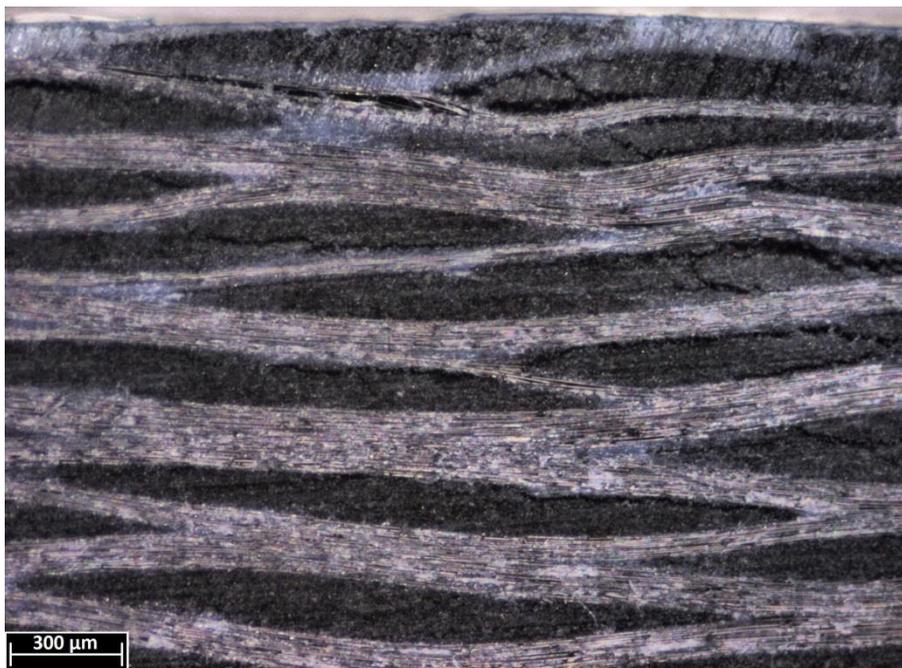
Figura 44. Estereoscopia de corpos de prova ensaiados em cisalhamento interlaminar de compósitos FC/PPS obtidos por resfriamento: (a) rápido; (b) lento; e (c) ao ar.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Fornecida pela autora.

4.4.4. Resistência à compressão

O ensaio de compressão foi realizado para avaliar a influência da velocidade de resfriamento na resistência à compressão dos laminados de FC/PEEK e FC/PPS. Os valores obtidos neste ensaio encontram-se apresentados na Tabela 11.

Uma tendência no aumento gradual dos valores de resistência à compressão com a redução da taxa de resfriamento é observada para os compósitos de FC/PEEK e FC/PPS, sugerindo que o aumento no grau de cristalinidade pode promover uma melhor interação na interface fibra/matriz desses laminados, sendo estes resultados, portanto, concordantes com os observados a partir da avaliação por cisalhamento interlaminar.

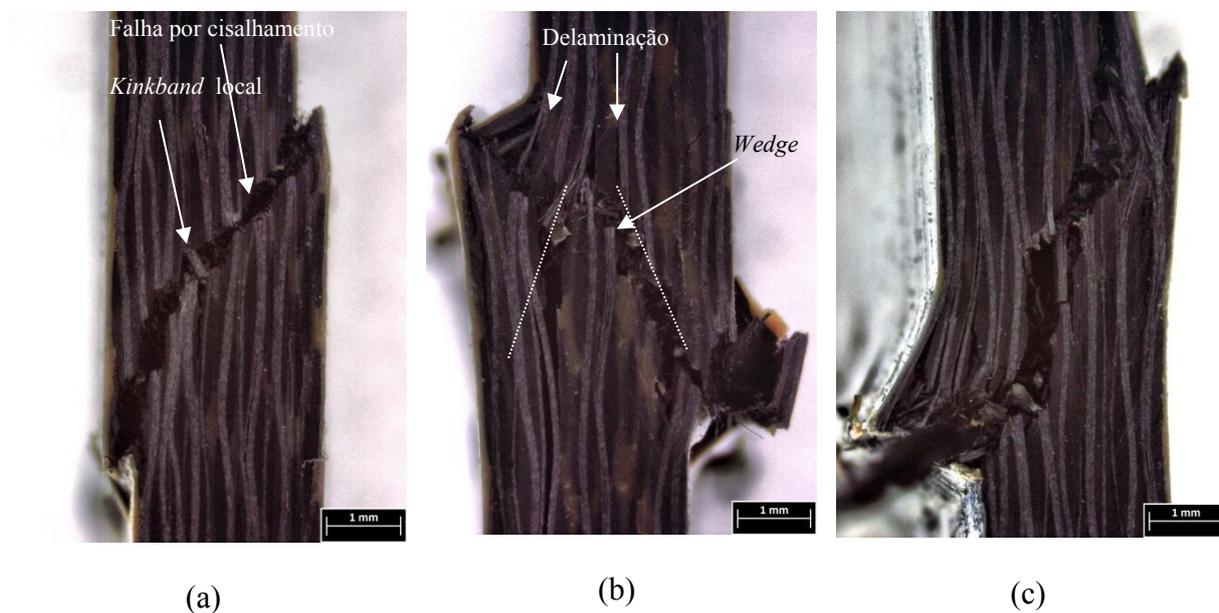
Tabela 11. Efeito da taxa de resfriamento na resistência à compressão dos laminados de FC/PEEK e FC/PPS.

Laminados/resfriamento	Resistência à compressão (MPa)		
	rápido	lento	ao ar
FC/PEEK	366,1 ± 48,6	558,1 ± 42,7	554,0 ± 60,8
FC/PPS	151,0 ± 12,6	164,2 ± 16,4	171,1 ± 7,8

A estereoscopia da fratura dos corpos de prova dos laminados de FC/PEEK e FC/PPS ensaiados em compressão é apresentada nas Figuras 45 e 46, respectivamente. A fratura do compósito FC/PEEK processado na taxa de resfriamento rápida (Figura 45(a)) apresenta uma típica falha por cisalhamento, com a presença local de *kinkband*. Já a Figura 45(b) apresenta o aspecto denominado *wedge* (cunha), com a presença de múltiplas delaminações, na ponta da cunha na região ao redor e o dobramento (*microbuckling*) das camadas externas, que levou ao rompimento de fibras. A Figura 45(c) mostra, também, a presença de aspectos mistos, como cisalhamento, dobramento de fibras com o rompimento das camadas externas. A Figura 45(b-c), representativa dos laminados com maior grau de cristalinidade, mostra mais nitidamente a presença de aspectos mistos de falha, que contribuíram para o aumento da resistência à compressão dos respectivos laminados.

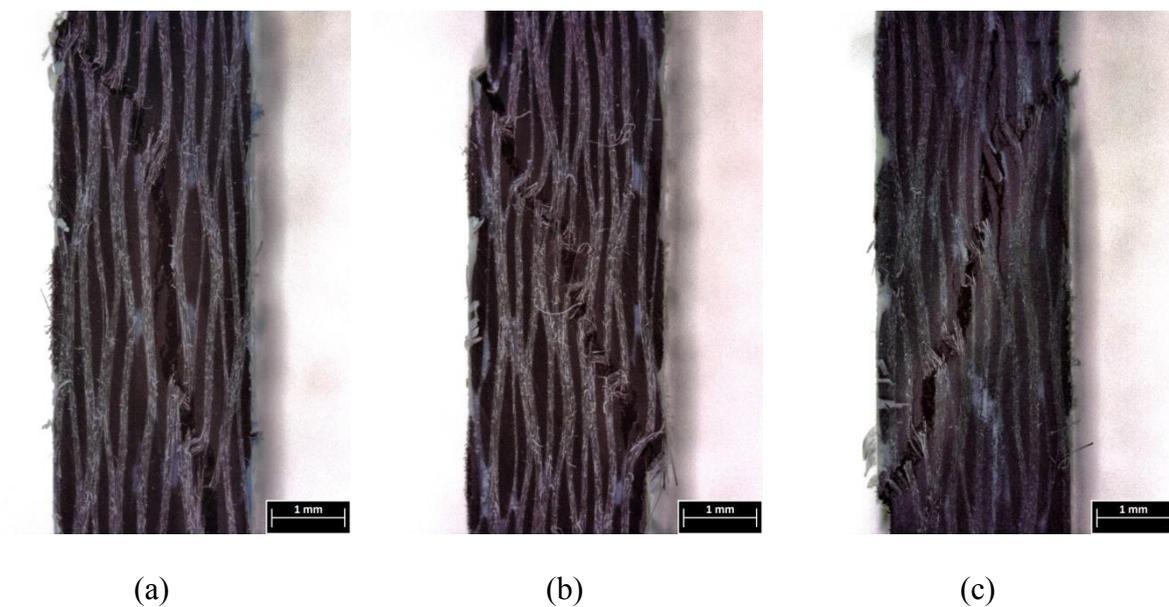
A Figura 46, representativa do laminado de FC/PPS, processados em diferentes taxas de resfriamento, mostra nos três casos a predominância de falhas por cisalhamento. Porém, com a presença de microflambagem e de *kinkbands* locais.

Figura 45. Estereoscopia de corpos de prova de FC/PEEK ensaiados em compressão, obtidos em diferentes taxas de resfriamento: (a) rápido; (b) lento; e (c) ao ar.



Fonte: Fornecida pela autora.

Figura 46. Estereoscopia de corpos de prova de FC/PPS ensaiados em compressão, obtidos em diferentes taxas de resfriamento: (a) rápido; (b) lento; e (c) ao ar.



Fonte: Fornecida pela autora.

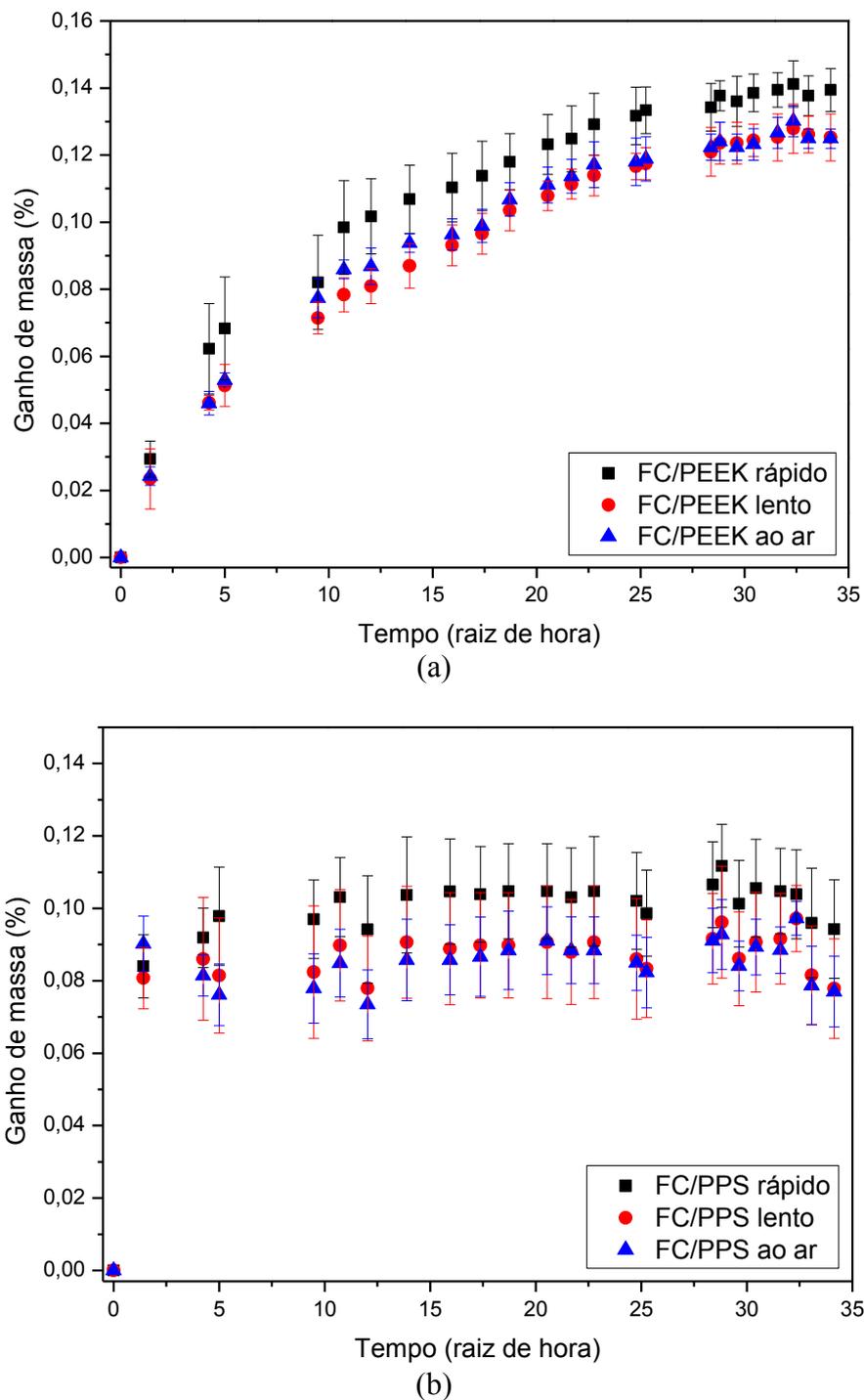
4.5. Avaliação dos laminados após condicionamentos ambientais

4.5.1. Condicionamento higrotérmico

Durante o desenvolvimento desta etapa do trabalho, o ganho de massa ocasionado pela absorção de água no decorrer do condicionamento higrotérmico foi periodicamente acompanhado. A Figura 47(a-b) apresenta os resultados obtidos referentes à absorção de umidade dos laminados de FC/PEEK e FC/PPS, respectivamente, quando expostos a 80°C e 90% de umidade relativa. Para ambos os casos, a porcentagem de ganho de massa se encontra plotada em função da raiz quadrada do tempo de exposição em condicionamento higrotérmico.

A partir da Figura 47(a) observa-se que a saturação de umidade do compósito FC/PEEK é atingida após aproximadamente 43 dias de condicionamento higrotérmico ($\sim 32 \text{ h}^{1/2}$), alcançando uma absorção máxima de umidade de 0,14% em massa. Entre o primeiro até o 37º dia de condicionamento, as amostras apresentaram um ganho gradativo da massa, independente do seu grau de cristalinidade. No entanto, as amostras resfriadas mais rapidamente apresentaram um ganho de massa final cerca de 0,02% maior do que as restantes, indicando que o aumento no grau cristalinidade dificultou o ingresso de água no compósito de FC/PEEK. Esse comportamento é esperado e explicado pelo fato de regiões cristalinas apresentarem maior densidade, ou seja, as cadeias poliméricas estão mais próximas, em arranjos estruturais mais bem definidos e que desfavorecem a difusão de água no laminado (PANTANI e SORRENTINO, 2013).

Figura 47. Dados experimentais da absorção de umidade em função da raiz quadrada do tempo de exposição, durante o condicionamento higrotérmico dos compósitos: (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 47(b), observa-se que a saturação de umidade do compósito FC/PPS é atingida mais rapidamente, quando comparada com a do FC/PEEK. Neste caso, a saturação de umidade foi atingida em, aproximadamente, 12 dias de condicionamento higrotérmico ($\sim 17 \text{ h}^{1/2}$). Além da rápida absorção de água, o laminado de FC/PPS apresenta pequenas variações na sua massa no decorrer do condicionamento higrotérmico, indicando não apenas uma maior facilidade no ganho de massa, pela absorção de umidade, mas também facilidade na perda de massa, durante o processo de pesagem das amostras. O ganho de massa do compósito FC/PPS ao final do condicionamento também foi diferente, 0,09% contra 0,14% do FC/PEEK. Porém, ao comparar a absorção de água das amostras com diferentes graus de cristalinidade, observa-se novamente que as amostras com menor grau de cristalinidade (resfriamento rápido) apresentam um maior ganho de massa final, quando comparado às demais amostras analisadas, sendo este de aproximadamente 0,02%.

4.5.1.1. Calorimetria exploratória diferencial

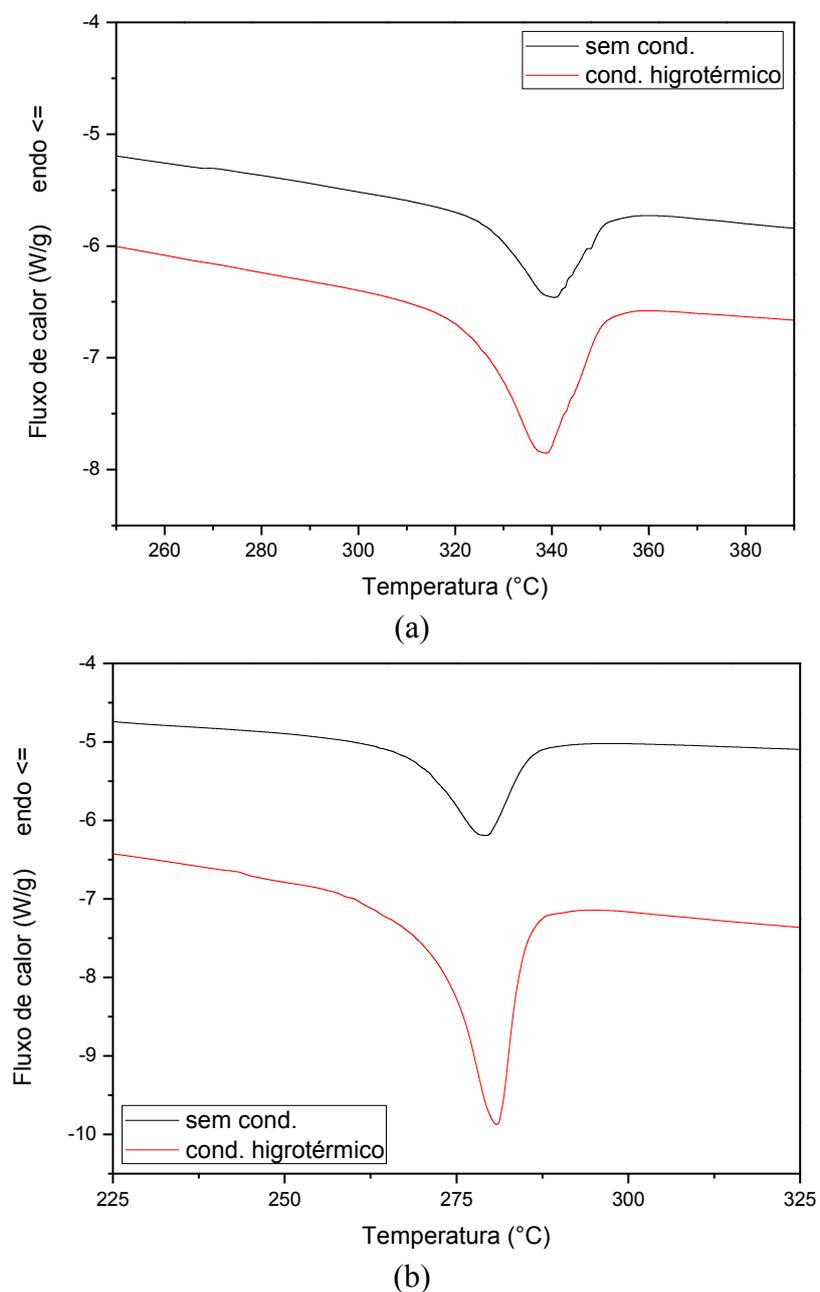
O efeito da umidade, associado com a temperatura e com o grau de cristalinidade dos compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS, foi avaliado por meio de análises de DSC. As porcentagens de cristalinidade obtidas para ambos os laminados são listadas na Tabela 12.

Tabela 12. Efeito do condicionamento higrotérmico na porcentagem de cristalinidade dos compósitos de FC/PPS e FC/PEEK.

resfriamento		rápido	lento	ao ar
% cristalinidade	FC/PEEK	$22,3 \pm 2,2$	$38,2 \pm 1,3$	$39,7 \pm 0,6$
antes cond.	FC/PPS	$51,1 \pm 1,0$	$58,5 \pm 0,8$	$61,9 \pm 1,9$
% cristalinidade	FC/PEEK	$38,8 \pm 1,1$	$41,9 \pm 1,9$	$41,3 \pm 0,9$
pós cond. hig.	FC/PPS	$59,9 \pm 1,6$	$60,7 \pm 1,8$	$62,4 \pm 1,1$

A Tabela 12 mostra que todos os laminados apresentaram um aumento no grau de cristalinidade, após o condicionamento higrotérmico. Porém, esse incremento só foi significativo para os laminados de FC/PEEK e de FC/PPS resfriados rapidamente, como mostra a Figura 48.

Figura 48. Efeito do condicionamento higrotérmico nas curvas de DSC dos laminados de (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.



Fonte: Elaborada pela autora.

O aumento verificado na cristalinidade se deve à movimentação das cadeias poliméricas, que ao se rearranjarem, formam estruturas melhor ordenadas. A movimentação dessas cadeias é provavelmente uma consequência da elevada temperatura da câmara de condicionamento higrotérmico de 80°C, que induz o relaxamento das cadeias e o seu reordenamento, favorecendo uma variação mais acentuada no grau de cristalinidade dos compósitos resfriados mais rapidamente. No entanto, é possível que o ingresso das moléculas de água no interior do compósito possa também influenciar positivamente nessa movimentação, por aumentar o volume livre entre as cadeias e favorecer o seu reordenamento. O aumento no grau de cristalinidade após o condicionamento higrotérmico já foi relatado em trabalhos anteriores (BLOND et al., 2014; PEGORETTI e PENATI, 2004; BERTHÉ et al., 2010).

4.5.1.2. Análise dinâmico-mecânica

Os efeitos do condicionamento higrotérmico na resposta viscoelástica dos laminados de FC/PEEK e de FC/PPS foram analisados utilizando a técnica de DMA. Além do comportamento viscoelástico do compósito, com esta análise também é possível obter a temperatura de transição vítrea do material, como mencionado anteriormente.

Os resultados obtidos para o compósito de FC/PEEK estão apresentados na Tabela 13. Verifica-se, primeiramente, que o material não sofreu variações significativas na temperatura de transição vítrea após o condicionamento higrotérmico, considerando os respectivos desvios-padrão obtidos para cada caso.

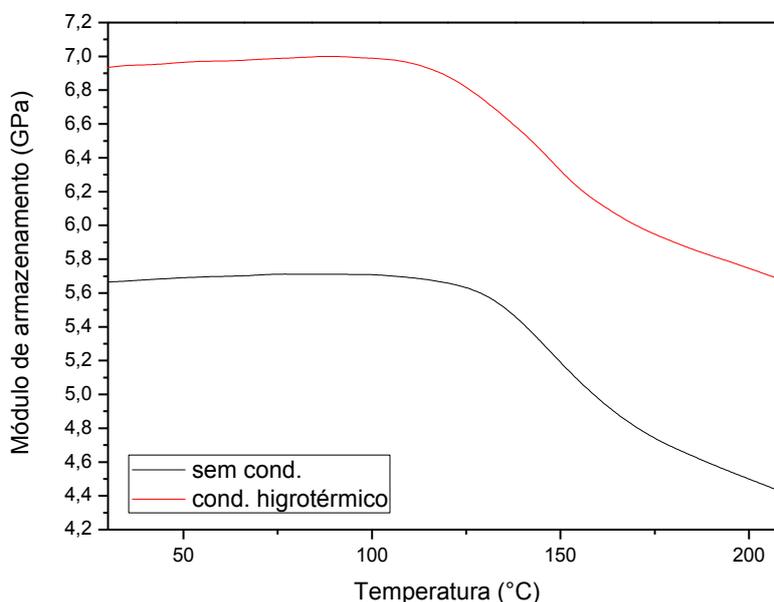
Tabela 13. Resultados de DMA do laminado de FC/PEEK, após o condicionamento higrotérmico.

resfriamento	condicionamento	E' (GPa)	E'' (GPa)	tan δ	Tg (°C)
Rápido	não condicionado	5,8 ± 0,3	0,18 ± 0,01	0,0347 ± 0,0009	119,5 ± 1,1
	higrotérmico	7,0 ± 0,4	0,21 ± 0,03	0,0322 ± 0,0027	119,2 ± 0,9
Lento	não condicionado	6,7 ± 0,2	0,20 ± 0,01	0,0313 ± 0,0013	117,7 ± 2,3
	higrotérmico	6,7 ± 0,2	0,18 ± 0,01	0,0278 ± 0,0026	117,6 ± 2,1
Ao ar	não condicionado	6,9 ± 0,2	0,19 ± 0,01	0,0298 ± 0,0011	119,9 ± 1,3
	higrotérmico	6,8 ± 0,3	0,17 ± 0,02	0,0279 ± 0,0018	117,2 ± 1,9

Um fenômeno frequentemente relatado em compósitos termoplásticos expostos a condições úmidas é a plasticização, provocada pelo enfraquecimento ou até a destruição das ligações secundárias entre as cadeias poliméricas, induzindo a um aumento na mobilidade dessas cadeias (BISMARCK et al., 2007; HU et al., 2014). Como consequência desse fenômeno, observam-se reduções na temperatura de transição vítrea e no módulo de armazenamento. No entanto, nenhuma dessas alterações foi verificada neste trabalho, descartando-se a possibilidade do ingresso de água no interior do compósito ter provocado a plasticização do mesmo.

Além disso, ao comparar-se o módulo de armazenamento (E') (Tabela 13 e Figura 49) do compósito FC/PEEK obtido por resfriamento rápido, observa-se um aumento significativo neste valor após o condicionamento higrotérmico. Esse comportamento é provavelmente decorrente do aumento no grau de cristalinidade, promovido pela reorganização das cadeias, como verificado anteriormente nas análises de DSC (Tabela 12). Porém, não foram observados aumentos significativos no módulo de armazenamento para os compósitos resfriados mais lentamente. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato da estrutura polimérica desta classe de laminado ter tido mais tempo para se organizar durante o resfriamento mais lento, proporcionando já nesta fase o desenvolvimento do máximo de cristalinidade.

Figura 49. Módulo de armazenamento por DMA do laminado de FC/PEEK com resfriamento rápido, após condicionamento higrotérmico.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores do módulo de perda (E''), mostrados na Tabela 13, não apresentam variações significativas, indicando que a umidade absorvida pela amostra não reduziu a adesão interfacial fibra/matriz. Nos valores de $\tan \delta$, apresentados na Tabela 13, também não se observa nenhuma mudança significativa, considerando-se os seus respectivos desvios-padrão. Portanto, conclui-se que a capacidade de amortecimento não foi afetada pelo condicionamento higrotérmico.

Os resultados de DMA obtidos para o compósito de FC/PPS são apresentados na Tabela 14. De maneira semelhante ao observado para o compósito de FC/PEEK, não foram observadas mudanças significativas na temperatura de transição vítrea e nos valores do módulo de perda (E'') e de $\tan \delta$. Desta forma, descarta-se a possibilidade do condicionamento higrotérmico ter provocado a plasticização do compósito de FC/PPS, que poderia afetar a interface fibra/matriz ou alterar a capacidade de amortecimento do compósito.

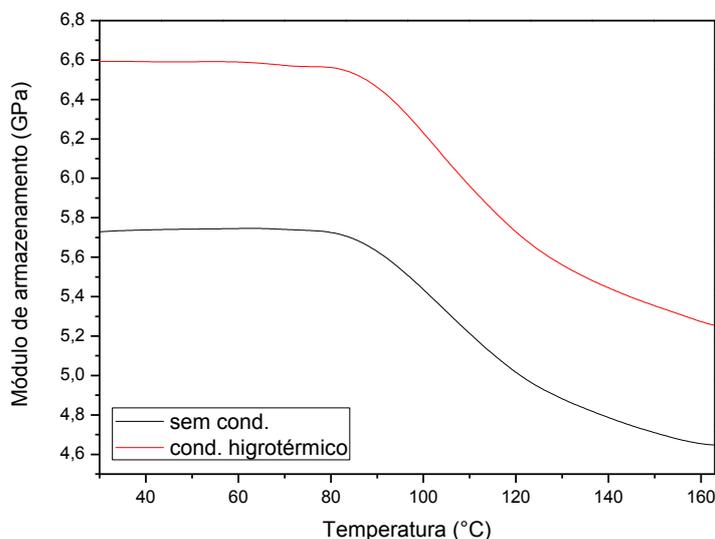
No entanto, com relação aos valores do módulo de armazenamento (E') observa-se, novamente, o seu aumento após o condicionamento higrotérmico. Apesar de haver uma tendência no aumento do E' para os laminados obtidos em todas as taxas de resfriamentos (rápido, lento e ao ar), apenas os compósitos processados utilizando resfriamento rápido apresentam uma mudança mais significativa, levando-se em consideração os respectivos desvios-padrão (Tabela 14 e Figura 50).

O aumento nos valores de E' dos laminados avaliados por DMA após serem submetidos ao condicionamento higrotérmico, é provavelmente resultante do aumento no grau de cristalinidade, como já verificado nas análises de DSC (Tabela 12).

Tabela 14. Resultados de DMA do laminado de FC/PPS, após o condicionamento higrotérmico.

resfriamento	condicionamentos	E' (GPa)	E'' (GPa)	$\tan \delta$	T_g (°C)
Rápido	não condicionado	$5,7 \pm 0,2$	$0,23 \pm 0,02$	$0,0441 \pm 0,0018$	$86,5 \pm 1,2$
	Higrotérmico	$6,5 \pm 0,3$	$0,25 \pm 0,03$	$0,0404 \pm 0,0010$	$89,2 \pm 1,0$
Lento	não condicionado	$5,8 \pm 0,3$	$0,20 \pm 0,02$	$0,0367 \pm 0,0027$	$85,9 \pm 1,1$
	Higrotérmico	$6,2 \pm 0,4$	$0,24 \pm 0,02$	$0,0415 \pm 0,0027$	$85,4 \pm 1,2$
Ao ar	não condicionado	$6,1 \pm 0,4$	$0,20 \pm 0,02$	$0,0354 \pm 0,0023$	$85,7 \pm 0,6$
	Higrotérmico	$6,8 \pm 0,3$	$0,20 \pm 0,02$	$0,0310 \pm 0,0032$	$84,0 \pm 1,8$

Figura 50. Módulo de armazenamento por DMA do laminado de FC/PPS com resfriamento rápido, após o condicionamento higrotérmico.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.5.1.3. Ensaio de vibração via excitação por impulso

O efeito do condicionamento higrotérmico no módulo de elasticidade dos laminados de FC/PEEK e de FC/PPS, processados nas três taxas de resfriamento, foi também avaliado pelo ensaio de vibração via excitação por impulso. A Tabela 15 apresenta os resultados deste ensaio.

De forma geral, os valores obtidos não apresentaram variações significativas após o condicionamento higrotérmico. No entanto, observa-se uma tendência de aumento do módulo para todos os resultados mostrados, o que indica que o aumento no grau de cristalinidade, resultante do condicionamento higrotérmico, pode ter aumentado a rigidez dos polímeros analisados, aumentando, conseqüentemente, o módulo de elasticidade dos compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS.

Tabela 15. Efeito do condicionamento higrotérmico no módulo de elasticidade (E), obtido no ensaio de vibração via excitação por impulso, dos compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS.

resfriamento	condicionamento	E (GPa) do FC/PEEK	E (GPa) do FC/PPS
Rápido	não condicionado	65,5 ± 0,7	63,8 ± 0,6
	higrotérmico	72,1 ± 1,4	65,7 ± 0,6
Lento	não condicionado	72,3 ± 0,7	67,2 ± 0,7
	higrotérmico	75,9 ± 2,1	68,5 ± 0,7
Ao ar	não condicionado	72,8 ± 0,6	69,7 ± 0,9
	higrotérmico	73,9 ± 1,6	72,9 ± 2,2

Apenas o laminado de FC/PEEK, resfriado rapidamente, apresentou uma variação significativa, considerando-se os correspondentes desvios-padrão. Este resultado confirma o que foi constatado pelo uso da técnica de DMA, na qual o maior aumento no módulo de armazenamento tinha sido também observado para o laminado de FC/PEEK, processado com resfriamento rápido. Portanto, conclui-se, a partir da correlação dos resultados obtidos por DMA e no ensaio de vibração via excitação por impulso, que o aumento no grau de cristalinidade, promovido pelo condicionamento higrotérmico, resultou no aumento da dureza e do módulo do laminado de FC/PEEK obtido por resfriamento rápido.

4.5.1.4. Resistência ao cisalhamento interlaminar

O efeito do condicionamento higrotérmico, associado ao grau de cristalinidade na resistência ao cisalhamento interlaminar, foi avaliado com a utilização do ensaio de ILSS. Os valores obtidos neste ensaio encontram-se na Tabela 16.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 16, verifica-se que não houve mudanças significativas nos valores de resistência ao cisalhamento interlaminar após o condicionamento higrotérmico. Há apenas uma tendência de aumento dos valores de ILSS para os laminados de FC/PPS e de FC/PEEK resfriados rapidamente. Porém, as pequenas

variações constatadas sugerem que o aumento no grau da cristalinidade, como consequência do condicionamento higrotérmico, pode ter melhorado a interface fibra/matriz desses compósitos. Todavia, o que pode ser de fato afirmado, com base nos resultados apresentados na Tabela 16, é que o condicionamento higrotérmico não provoca reduções significativas nos valores de ILSS, sendo este um indicativo de que a interface fibra/matriz não foi degradada pela absorção de água no interior dos compósitos. Não foram identificadas diferenças significativas nos modos de falhas dos compósitos, antes e após o condicionamento higrotérmico.

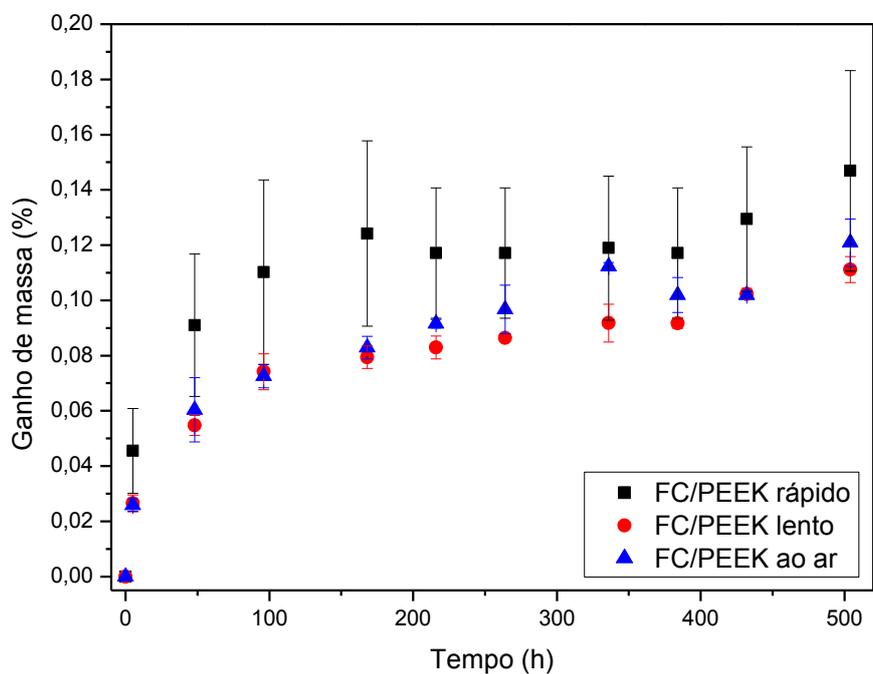
Tabela 16. Resultados de ILSS após condicionamento higrotérmico dos compósitos de FC/PEEK e FC/PPS.

resfriamento	condicionamento	ILSS (MPa) do FC/PEEK	ILSS (MPa) do FC/PPS
Rápido	não condicionado	64,4 ± 2,4	27,5 ± 2,1
	higrotérmico	67,9 ± 1,4	31,8 ± 3,4
Lento	não condicionado	66,8 ± 3,2	28,1 ± 3,3
	higrotérmico	65,4 ± 2,8	33,6 ± 4,7
Ao ar	não condicionado	69,5 ± 2,6	31,4 ± 1,9
	higrotérmico	68,3 ± 1,1	35,4 ± 2,4

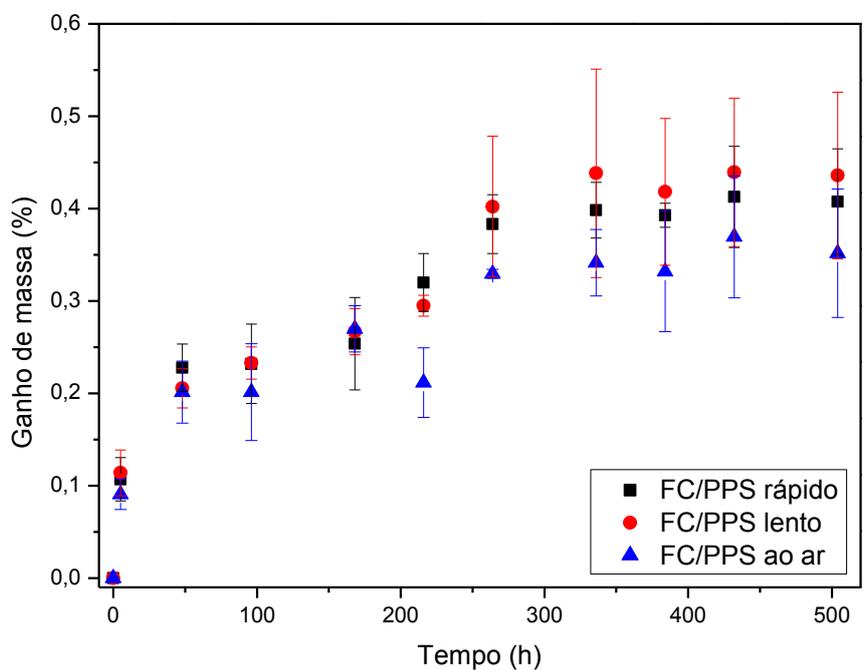
4.5.2. Condicionamento salino

A variação de massa ocasionada durante o condicionamento salino nas amostras de FC/PEEK e de FC/PPS pode ser observada na Figura 51, na qual a porcentagem de ganho de massa é plotada em função do tempo de exposição.

Figura 51. Dados experimentais do ganho de massa em função do tempo de exposição durante o condicionamento salino dos compósitos: (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir da Figura 51(a), observa-se que ao final do período de condicionamento em câmara salina, o laminado de FC/PEEK apresenta um ganho de massa de, aproximadamente, 0,14%. Apesar do perfil das curvas de condicionamento salino diferir em relação ao das curvas de condicionamento higrotérmico, o ganho de massa final registrado foi o mesmo.

Ao se comparar o comportamento do ganho de massa dos compósitos de FC/PEEK, com diferentes graus de cristalinidade, observa-se novamente que as amostras resfriadas mais rapidamente, ou seja, o FC/PEEK com resfriamento rápido, apresentam um ganho de massa final aproximadamente 0,02% superior ao das amostras que foram processadas utilizando-se resfriamentos mais lentos. Essa diferença já tinha sido verificada para os laminados de FC/PEEK condicionados higrotermicamente e indica que o aumento no grau cristalinidade dificulta a difusão de água no compósito de FC/PEEK.

Na Figura 51(b), observa-se que ao final do condicionamento em câmara salina o laminado de FC/PPS apresenta um ganho de massa muito superior ao observado no condicionamento higrotérmico. Enquanto que, no condicionamento higrotérmico verifica-se um ganho de massa de 0,09%, no salino esse valor aumentou para aproximadamente 0,4%. Ao contrário do que relata a literatura (ESLAMI, HONARBAKHSR-RAOUF e ESLAMI, 2015; KAFODYA, XIAN e LI, 2015), os resultados obtidos no presente estudo indicam que os íons presentes na água salgada não retardaram o processo de difusão da água por osmose.

Ao se comparar o ganho de massa dos compósitos de FC/PPS com diferentes graus de cristalinidade, verifica-se que o ganho final de massa não apresenta diferenças significativas. No entanto, no decorrer do condicionamento salino, as amostras de FC/PPS obtidas por resfriamento ao ar, portanto, com maior grau de cristalinidade, apresentam um ganho de massa inferior ao dos demais laminados de FC/PPS condicionados nas mesmas condições.

4.5.2.1. Calorimetria exploratória diferencial

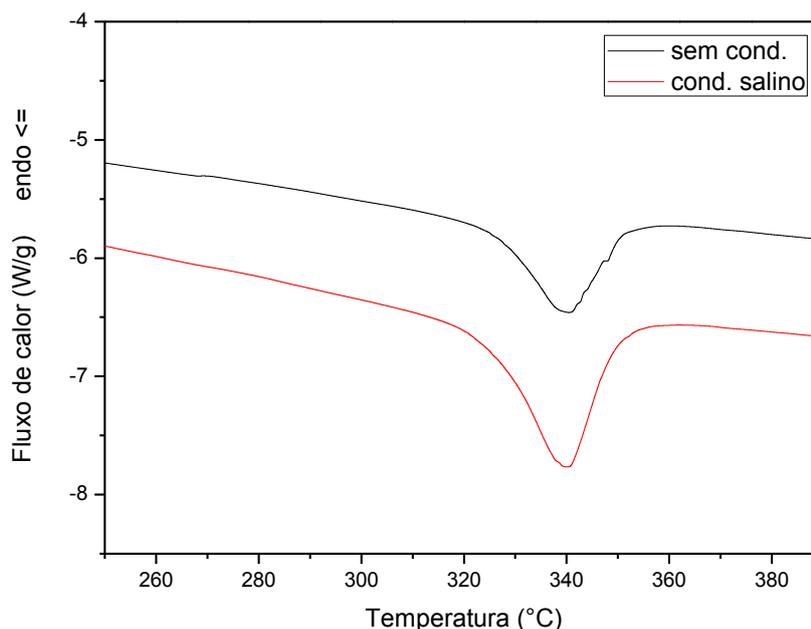
As porcentagens de cristalinidade obtidas nas análises de DSC dos compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS, após o condicionamento salino, são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17. Efeito do condicionamento salino na porcentagem de cristalinidade dos compósitos de FC/PPS e de FC/PEEK.

resfriamento		rápido	lento	ao ar
% cristalinidade	FC/PEEK	22,3 ± 2,2	38,2 ± 1,3	39,7 ± 0,6
antes cond.	FC/PPS	51,1 ± 1,0	58,5 ± 0,8	61,9 ± 1,9
% cristalinidade	FC/PEEK	32,5 ± 1,4	37,9 ± 0,5	38,7 ± 0,9
pós cond. sal.	FC/PPS	51,8 ± 1,2	58,3 ± 1,0	59,8 ± 1,2

A Tabela 17 mostra que apenas o laminado de FC/PEEK, obtido por resfriamento rápido, apresenta diferença no grau de cristalinidade após o condicionamento salino, como também pode ser observado na Figura 52. Este resultado revela que a temperatura elevada não foi a única responsável pelo aumento da cristalinidade observado anteriormente no condicionamento higrotérmico. Uma vez que o condicionamento salino foi realizado à temperatura de 35°C. Assim, o aumento verificado no grau de cristalinidade indica que a absorção de água no compósito também pode auxiliar no processo de movimentação das cadeias poliméricas e no reordenamento da estrutura.

Figura 52. Efeito do condicionamento salino nas curvas de DSC do laminado de FC/PEEK.



Fonte: Elaborada pela autora.

A fusão é um processo característico dos materiais cristalinos ou semicristalinos e a partir do cálculo de sua entalpia é possível quantificar a porcentagem de cristalinidade para esses materiais. No entanto, para materiais 100% cristalinos, a curva de entalpia de fusão do DSC pode ser utilizada como referência para se calcular a quantidade de porção cristalina presente na amostra analisada (ATEF et al., 2012). Com base neste comportamento, analisou-se também a região dos gráficos próxima à temperatura de fusão (T_f) do sódio (Na), que é de aproximadamente 97,8 °C, pois o sódio é um dos elementos químicos presentes no sal utilizado no condicionamento salino. Como o outro elemento químico presente no sal, o cloreto (Cl^-), possui temperatura de fusão de aproximadamente -101,5 °C, esse não foi levado em consideração.

As entalpias de fusão do sódio e as temperaturas em que estas ocorreram são apresentadas na Tabela 18, para cada laminado exposto ao condicionado salino. Como mostra a Tabela 18 e a Figura 53(a), o elemento sódio foi encontrado em maiores quantidades nos

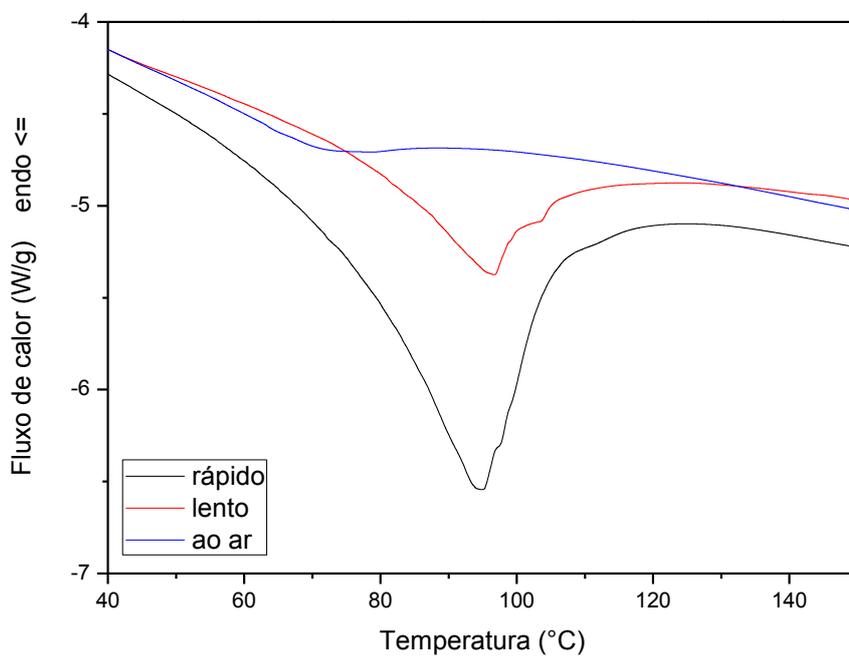
laminados de FC/PEEK, com menores graus de cristalinidade, indicando que o aumento da cristalinidade dificulta a entrada dos íons de sódio presentes na névoa salina.

Tabela 18. Entalpias e temperaturas de fusão do sódio encontradas pela técnica de DSC para os compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS, expostos ao condicionamento salino.

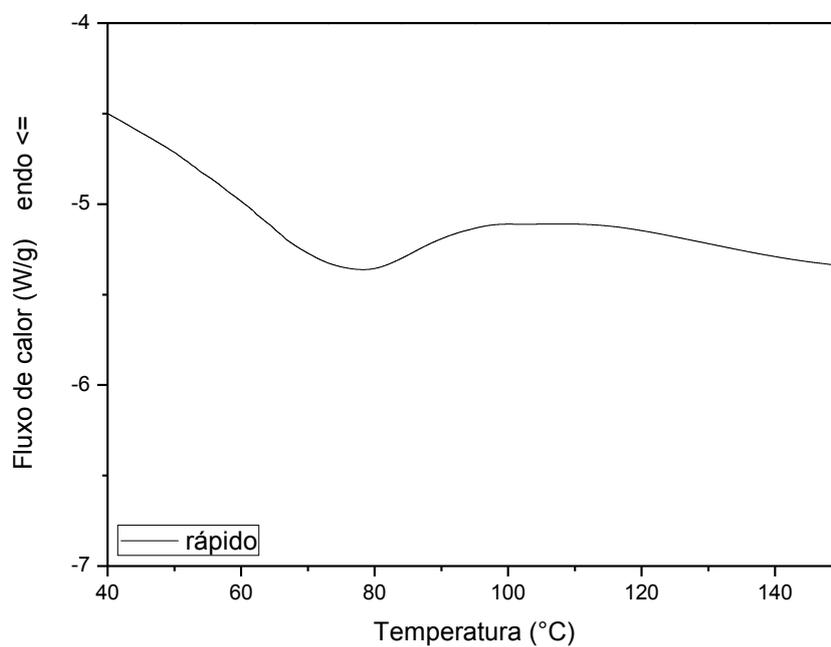
resfriamento		rápido	lento	ao ar
ΔH_f do Na (J/g)	FC/PEEK	$16,4 \pm 1,0$	$7,2 \pm 0,8$	$0,2 \pm 0,8$
	FC/PPS	$5,7 \pm 0,8$	-	-
T_f do Na (°C)	FC/PEEK	$94,1 \pm 1,0$	$96,7 \pm 0,9$	$78,4 \pm 0,7$
	FC/PPS	$75,2 \pm 0,7$	-	-

Para os laminados de FC/PPS, observa-se na Tabela 18 e na Figura 53(b) que o sódio foi encontrado apenas no FC/PPS obtido por resfriamento rápido. No entanto, notou-se que algumas semanas após o condicionamento salino, cristais de sal começaram a se formar nas laterais das amostras. Esse fenômeno indica que o NaCl provavelmente migrou do interior para a superfície dos compósitos. Imagens das laterais das amostras foram obtidas utilizando-se um estereoscópio, como mostra a Figura 54.

Figura 53. Curvas de DSC indicando a presença de sódio nos laminados de (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS, após o condicionamento salino.



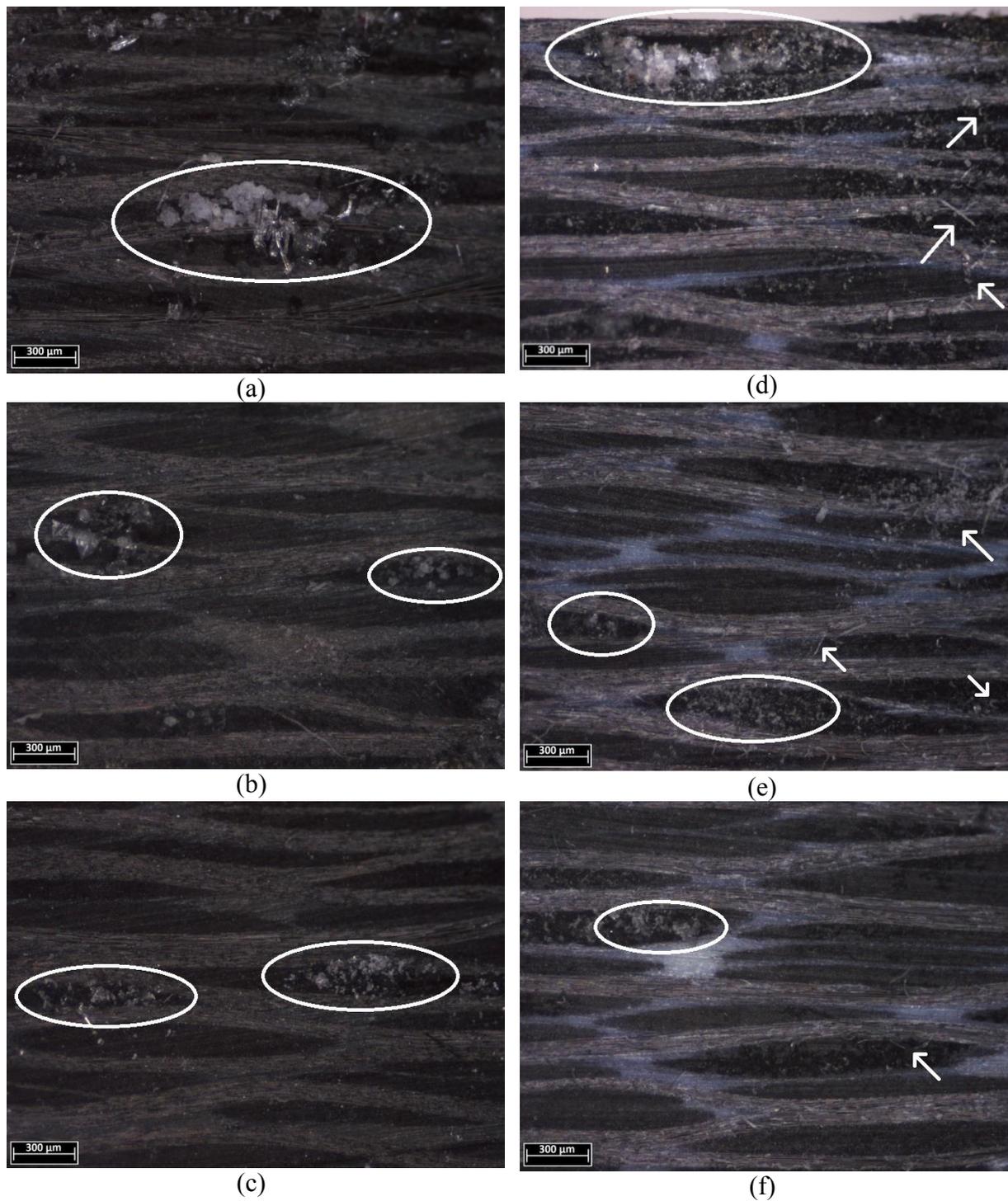
(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 54. Estereoscopia das laterais dos laminados de: (a) FC/PEEK, com resfriamento rápido; (b) FC/PEEK lento; (c) FC/PEEK ao ar; (d) FC/PPS rápido; (e) FC/PPS lento; e (f) FC/PPS ao ar, após condicionamento salino.



Fonte: Fornecida pela autora.

Ao analisar a Figura 54, observa-se que os cristais se formam preferencialmente na direção da trama do tecido de fibra de carbono (região demarcada por elipses). Isso sugere que a entrada e saída do NaCl ocorre com mais facilidade nesta região. A presença do sal foi verificada em todos os laminados, diferentemente do observado nos resultados de DSC, indicando que este estava contido em todas as amostras de FC/PPS. A quantidade de sal cristalizado nas superfícies dos laminados variou com o grau de cristalinidade dos laminados, podendo-se observar que quanto maior o conteúdo amorfo da matriz, maior foi a quantidade de sal cristalizado na lateral do compósito. No entanto, uma diferença foi identificada nas amostras de FC/PPS, além dos cristais de sal, essas apresentavam pedaços curtos de fibra, que saíam para a parte externa das amostras e se concentravam também na região do urdume (região indicado por setas). Acredita-se que esses pedaços foram deslocados no processo de migração do sal e da umidade para a superfície.

4.5.2.2. Análise dinâmico-mecânica

Os efeitos do condicionamento salino no comportamento viscoelástico dos laminados de FC/PEEK e de FC/PPS foram também avaliados por DMA. As Tabelas 19 e 20 apresentam os resultados obtidos para o FC/PEEK e o FC/PPS, respectivamente.

Tabela 19. Resultados de DMA para o laminado de FC/PEEK, após o condicionamento salino.

resfriamento	condicionamento	E' (GPa)	E'' (GPa)	tan δ	Tg (°C)
Rápido	não condicionado	5,8 ± 0,3	0,18 ± 0,01	0,0347 ± 0,0009	119,5 ± 1,1
	salino	6,4 ± 0,2	0,20 ± 0,01	0,0373 ± 0,0028	122,6 ± 2,3
Lento	não condicionado	6,7 ± 0,2	0,20 ± 0,01	0,0313 ± 0,0013	117,7 ± 2,3
	salino	6,7 ± 0,3	0,19 ± 0,01	0,0307 ± 0,0015	120,6 ± 2,5
Ao ar	não condicionado	6,9 ± 0,2	0,19 ± 0,01	0,0298 ± 0,0011	119,9 ± 1,3
	salino	6,5 ± 0,3	0,18 ± 0,02	0,0310 ± 0,0018	119,0 ± 0,9

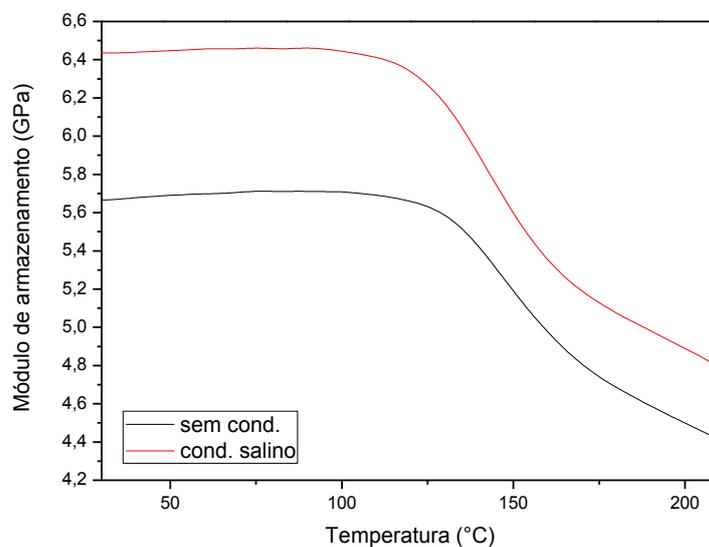
Tabela 20. Resultados de DMA do laminado de FC/PPS, após o condicionamento salino.

resfriamento	condicionamento	E' (GPa)	E'' (GPa)	tan δ	Tg (°C)
Rápido	não condicionado	$5,7 \pm 0,2$	$0,23 \pm 0,02$	$0,0441 \pm 0,0018$	$86,5 \pm 1,2$
	salino	$4,9 \pm 0,2$	$0,23 \pm 0,01$	$0,0516 \pm 0,0025$	$83,3 \pm 2,3$
Lento	não condicionado	$5,8 \pm 0,3$	$0,20 \pm 0,02$	$0,0367 \pm 0,0027$	$85,9 \pm 1,1$
	salino	$5,2 \pm 0,4$	$0,22 \pm 0,03$	$0,0469 \pm 0,0010$	$84,0 \pm 1,3$
Ao ar	não condicionado	$6,1 \pm 0,3$	$0,20 \pm 0,02$	$0,0354 \pm 0,0023$	$85,7 \pm 0,6$
	salino	$6,0 \pm 0,5$	$0,25 \pm 0,03$	$0,0382 \pm 0,0016$	$84,2 \pm 2,1$

De forma geral, não foram observadas mudanças significativas no comportamento viscoelástico do laminado de FC/PEEK, exposto ao condicionamento salino (Tabela 19). Apenas o FC/PEEK processado com resfriamento rápido apresentou um pequeno aumento no módulo de armazenamento (E') (Tabela 19 e Figura 55). Esse aumento provavelmente encontra-se relacionado ao aumento no grau de cristalinidade verificado pela análise de DSC.

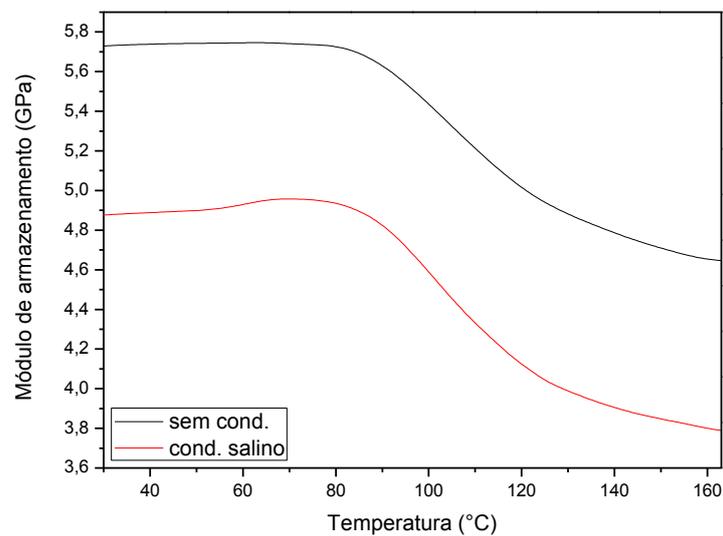
O PPS/FC, ao contrário do PEEK/FC, apresentou uma redução no módulo de armazenamento para os laminados obtidos por resfriamento rápido (Tabela 20 e Figura 56). Além disso, houve também um aumento nos valores de tan δ após o condicionamento salino, sendo essa diferença mais significativa para o PPS/FC processado com resfriamento rápido e lento (Tabela 20 e Figura 57). Essas variações são provavelmente decorrentes da entrada de água e sal para o interior do compósito. A movimentação do NaCl ao migrar para a superfície, principalmente pelos cabos da trama, também pode ter contribuído na redução do módulo de armazenamento e no aumento da capacidade de amortecimento do PPS/FC.

Figura 55. Módulo de armazenamento do PEEK/FC processado com resfriamento rápido obtido por DMA após condicionamento salino.



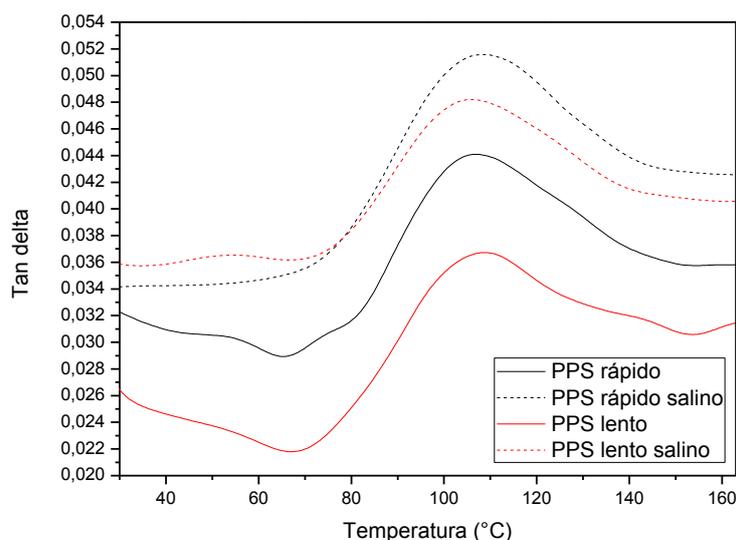
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 56. Módulo de armazenamento do PPS/FC processado com resfriamento rápido obtido por DMA após condicionamento salino.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 57. Tan δ do PPS/FC rápido e lento obtido por DMA após condicionamento salino.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.5.2.3. Ensaio de vibração via excitação por impulso

O efeito do condicionamento salino no módulo de elasticidade dos laminados de PEEK/FC e PPS/FC foi avaliado pelo ensaio de vibração via excitação por impulso. Os resultados deste ensaio se encontram apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Efeito do condicionamento salino no módulo de elasticidade (E) dos compósitos PEEK/FC e PPS/FC.

resfriamento	condicionamento	E (GPa) do PEEK/FC	E (GPa) do PPS/FC
Rápido	não condicionado	$65,5 \pm 0,7$	$63,8 \pm 0,6$
	salino	$71,2 \pm 1,3$	$55,6 \pm 1,4$
Lento	não condicionado	$72,3 \pm 0,7$	$67,2 \pm 0,7$
	salino	$70,4 \pm 1,4$	$60,0 \pm 1,6$
Ao ar	não condicionado	$72,8 \pm 0,6$	$69,7 \pm 0,9$
	salino	$70,8 \pm 1,6$	$63,5 \pm 2,4$

Ao analisar os resultados obtidos para o PEEK/FC, observa-se que apenas o PEEK/FC rápido apresenta uma variação significativa dos resultados, considerando-se os desvios-padrão. Este resultado é concordante com o obtido pela técnica de DMA, na qual o maior aumento no módulo de armazenamento foi determinado para o laminado de FC/PEEK com resfriamento rápido. Portanto, conclui-se, com a correlação destes dois resultados, que o aumento no grau de cristalinidade, promovido pelo condicionamento salino, resultou no aumento da rigidez e dos valores do módulo de elasticidade do FC/PEEK obtido com resfriamento rápido.

Os laminados de FC/PPS, no entanto, apresentaram uma redução no módulo após o condicionamento salino, sendo essa variação mais significativa nos compósitos com menor grau de cristalinidade. Assim, de maneira similar às observações verificadas nos resultados do DMA, esse comportamento se deve, provavelmente, ao elevado aumento de massa decorrente da entrada de água e sal, bem como à migração do NaCl para o interior do laminado de FC/PPS.

4.5.2.4. Resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

O efeito do condicionamento salino na resistência ao cisalhamento interlaminar foi avaliado pelo ensaio de ILSS. Os valores obtidos neste ensaio se encontram apresentados na Tabela 22.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 22, verifica-se que não ocorreram mudanças significativas nos valores de resistência ao cisalhamento interlaminar para os laminados de FC/PEEK, após o condicionamento salino. Porém, para os laminados de FC/PPS, não foi possível obter resultados válidos de ILSS, pois os compósitos passaram a se deformar por flexão e não por cisalhamento. Essa alteração na resposta mecânica do

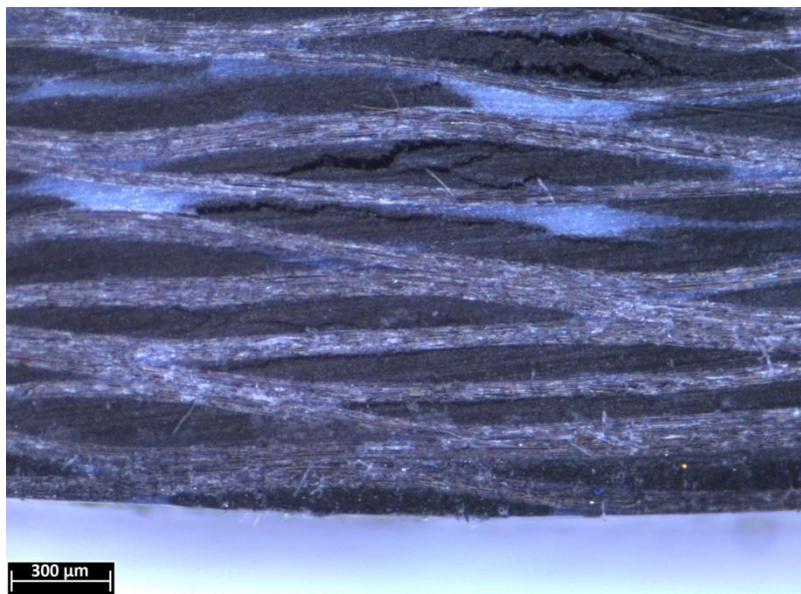
laminado de FC/PPS indica que o condicionamento salino provavelmente degradou a interface fibra/matriz.

Tabela 22. Resultado de ILSS dos compósitos de FC/PEEK e FC/PPS, após o condicionamento salino.

resfriamento	condicionamento	ILSS (MPa) do FC/PEEK	ILSS (MPa) do FC/PPS
Rápido	não condicionado	64,4 ± 2,4	27,5 ± 2,1
	Salino	65,3 ± 3,3	-
Lento	não condicionado	66,8 ± 3,2	28,1 ± 3,3
	Salino	66,3 ± 4,5	-
Ao ar	não condicionado	69,5 ± 2,6	31,4 ± 1,9
	Salino	67,1 ± 2,3	-

Não foram identificadas diferenças significativas nos modos de falha dos compósitos de FC/PEEK, antes e após o condicionamento salino. A Figura 58 apresenta micrografias representativas de laminados de FC/PEEK e FC/PPS, ensaiados por cisalhamento interlaminar (ILSS), após o condicionamento salino.

Figura 58. Estereoscopia de corpos de prova ensaiados em cisalhamento interlaminar de compósitos: (a) PPS/FC e (b) PPS/FC após condicionamento salino.



(a)



(b)

Fonte: Fornecida pela autora.

4.5.3. Condicionamento ultravioleta

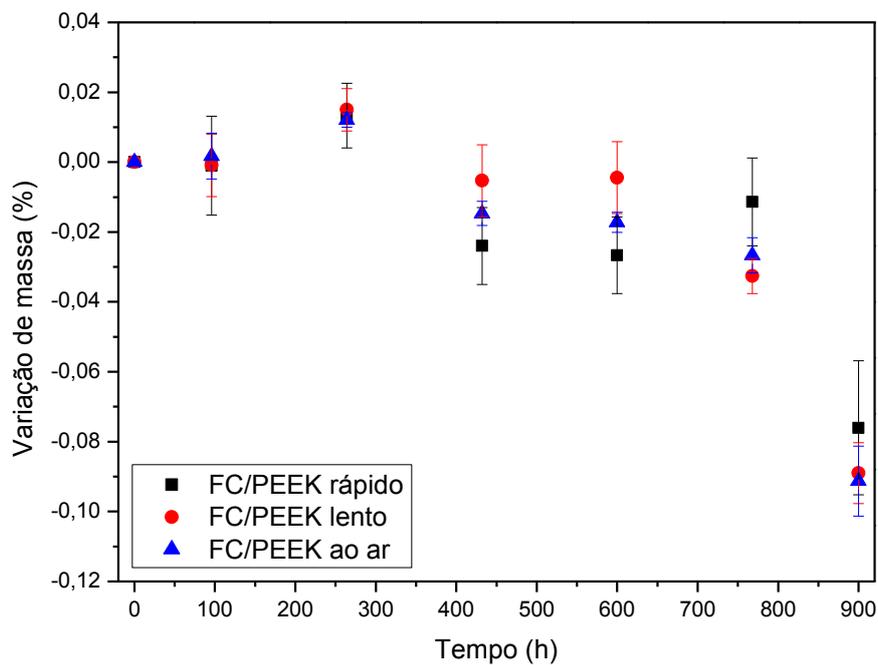
A variação de massa com o tempo das amostras de FC/PEEK e FC/PPS submetidas ao condicionamento UV é apresentada na Figura 59.

Observa-se na Figura 59(a) um ganho de massa de, aproximadamente 0,01%, após cerca de 300 h de condicionamento. Esse ligeiro aumento de massa é atribuído à condensação de água no laminado, decorrente dos períodos de condensação que intercalam os de irradiação UVA, durante o condicionamento UV do laminado de FC/PEEK. Nas horas seguintes, verificou-se uma perda de massa, que se intensificou no decorrer do condicionamento, chegando a, aproximadamente -0,09%, em 900 h. A redução na massa do laminado de FC/PEEK se deve, provavelmente, à foto-oxidação da matriz polimérica, que pode levar à erosão da superfície do laminado, reduzindo a sua massa (CUNHA, 2010).

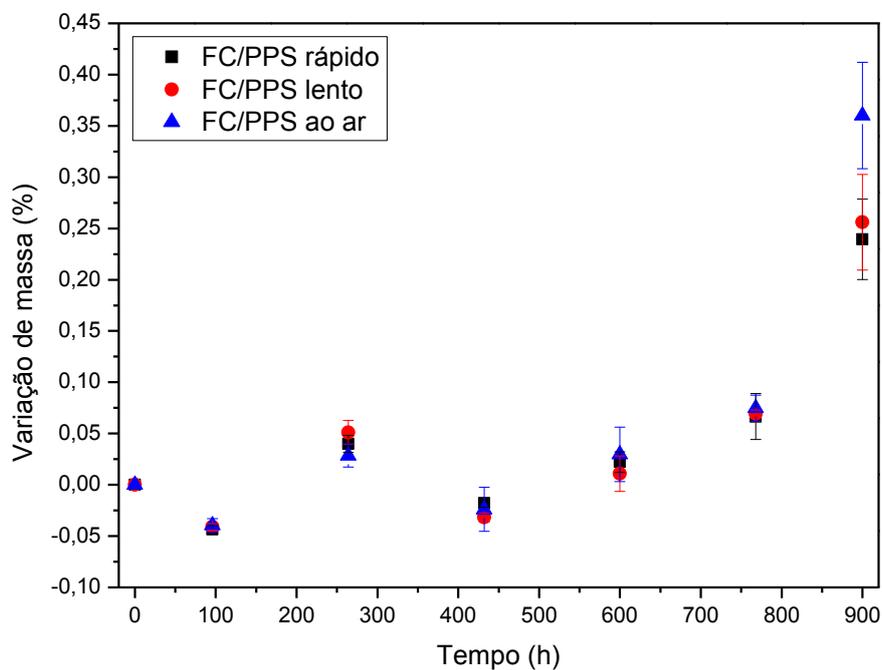
Ao se analisar a influência dos diferentes graus de cristalinidade na variação de massa do laminado de FC/PEEK, observa-se que as amostras resfriadas mais rapidamente, PEEK rápido, apresentam uma perda de massa final aproximadamente 20% menor, em relação às amostras que foram resfriadas mais lentamente. Essa diferença sugere que as amostras com maior grau de cristalinidade são mais vulneráveis aos efeitos da radiação UV.

Na Figura 59(b) observa-se uma oscilação entre ganhos e perdas de massa nas primeiras 700 h de condicionamento UV do laminado de FC/PPS. Vale lembrar que o UV e a umidade interagem de maneira sinérgica, o que pode ter provocado essa oscilação. As microtrincas e defeitos na superfície, decorrentes da foto-oxidação da matriz polimérica, aceleram a difusão da água, enquanto que a difusão de umidade causa o inchamento do polímero, intensificando a formação/propagação de trincas, essas, por sua vez, permitem que o UV penetre mais profundamente no compósito (AFSHAR et al., 2015).

Figura 59. Dados experimentais da variação de massa em função do tempo de exposição ao condicionamento ultravioleta dos compósitos: (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.



(a)



(b)

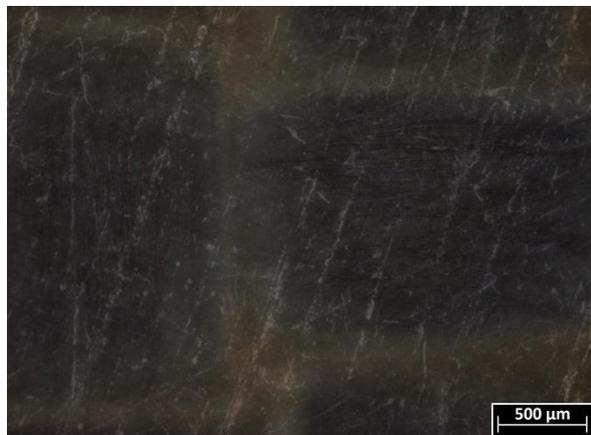
Fonte: Elaborada pela autora.

A atuação sinérgica da água e da radiação por UV nos compósitos também explica o maior ganho de massa, de aproximadamente 0,3%, observado ao final do condicionamento UV do laminado de FC/PPS. Assim, neste caso, a erosão da superfície facilitou a entrada de água para o interior do laminado, ocasionando o aumento de massa. De acordo com os resultados obtidos a partir deste estudo, a entrada de água foi mais significativa nos laminados de FC/PPS resfriados mais lentamente, sugerindo, novamente, como já observado para o laminado de FC/PEEK, que as amostras com maior grau de cristalinidade são mais vulneráveis aos efeitos da radiação UV.

Com o objetivo de facilitar a avaliação do efeito do condicionamento UV nos laminados, uma inspeção das superfícies dos laminados de FC/PEEK e de FC/PPS, após condicionamento UV, foi realizada, utilizando-se um estereoscópio óptico, como mostram as Figuras 60 e 61, respectivamente.

A análise da Figura 60 mostra que as fibras de carbono do laminado de FC/PEEK passam a aflorar na superfície do laminado, após o condicionamento UV (Figura 60(b-d)), indicando uma redução na espessura da camada do PEEK que as recobre. A foto-oxidação do polímero apresenta uma aparente intensificação com o aumento do grau de cristalinidade, sendo mais evidente no laminado de FC/PEEK, obtido por resfriamento ao ar (Figura 60(d)).

Figura 60. Estereoscopia da superfície dos laminados: (a) FC/PEEK sem condicionamento; (b) FC/PEEK rápido, após condicionamento UV; (c) FC/PEEK lento, após condicionamento UV; (d) FC/PEEK ao ar, após condicionamento UV.



(a)



(b)



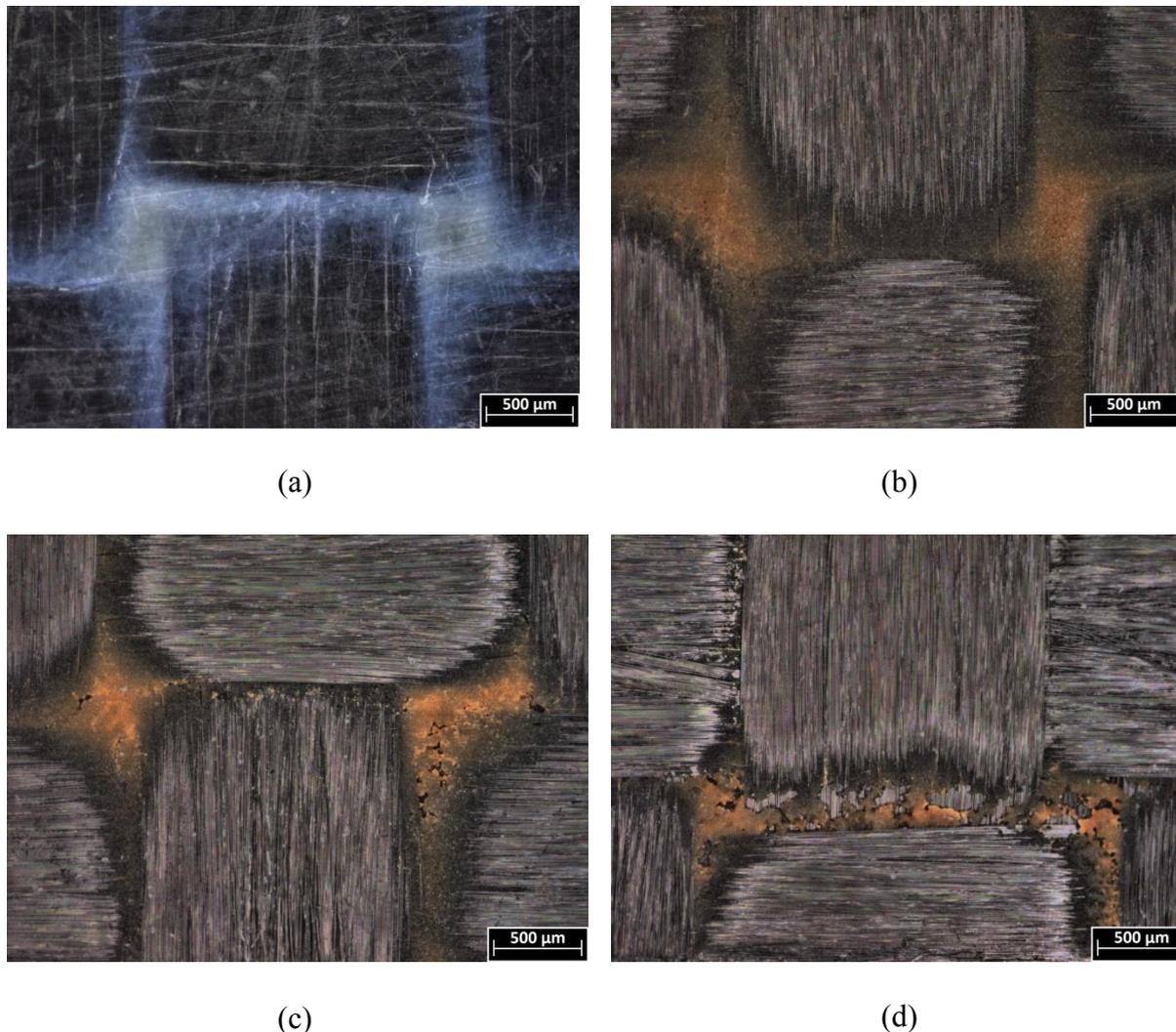
(c)



(d)

Fonte: Fornecida pela autora.

Figura 61. Estereoscopia da superfície dos laminados: (a) FC/PPS sem condicionamento; (b) FC/PPS rápido, após condicionamento UV; (c) FC/PPS lento, após condicionamento UV; (d) FC/PPS ao ar, após condicionamento UV.



Fonte: Fornecida pela autora.

Na Figura 61, que apresenta as imagens da superfície do laminado de PSS/FC após o condicionamento UV, a foto-oxidação do polímero é ainda mais evidente. Observa-se uma nítida mudança na coloração do PPS, decorrente da formação de grupos cromóforos absorvedores de UV, que conferem essa alteração por absorverem comprimentos de onda visíveis. Além disso, a erosão do polímero, assim como para o laminado de PEEK, também se intensifica com o aumento do grau de cristalinidade. Na imagem do laminado de FC/PPS,

obtido por resfriamento ao ar (Figura 61(d)), as fibras aparecem descobertas em praticamente sua totalidade e o escasso polímero restante se encontra em um estado avançado de foto-oxidação.

Ambos os resultados apresentados, do acompanhamento da variação de massa dos compósitos e da espectroscopia da superfície dos laminados, indicam que os compósitos com maior grau de cristalinidade são mais suscetíveis à degradação provocada pelos raios UV. Para entender melhor esse fenômeno é possível fazer uma analogia dos raios de luz visíveis com os raios UV, que são ambas ondas eletromagnéticas. Quando um raio de luz visível incide sobre polímeros semicristalinos, as regiões cristalinas difratam o raio, fazendo com que esses polímeros apresentem coloração opaca, já nos polímeros amorfos, esse mesmo raio passa livremente e a matriz polimérica é vista como transparente. O mesmo efeito ocorre com o raio UV, nos polímeros semicristalinos ele é difratado, permanecendo um tempo maior na estrutura do polímero e, portanto, causando um maior dano. Por isso que, quanto maior o grau de cristalinidade do polímero analisado, maior foi o dano causado pelos raios UV.

4.5.3.1. Calorimetria exploratória diferencial

O efeito da radiação ultravioleta, associado com a umidade e com o grau de cristalinidade dos compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS, foi avaliado por meio de análises de DSC. As porcentagens de cristalinidade obtidas para ambos os laminados são listadas na Tabela 23.

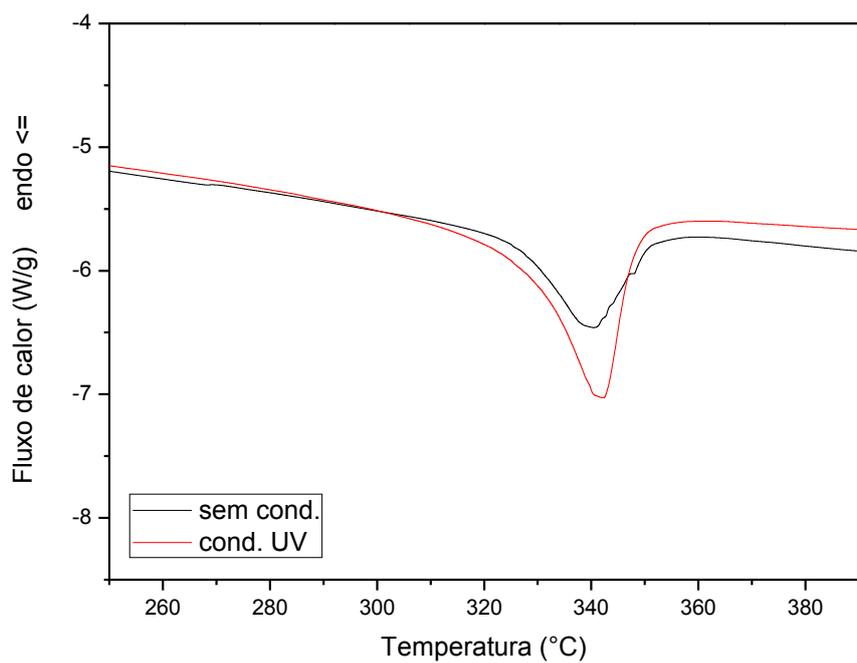
Tabela 23. Efeito do condicionamento ultravioleta na porcentagem de cristalinidade dos compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS.

resfriamento		% cristalinidade		
		Rápido	lento	ao ar
antes cond.	FC/PEEK	22,3 ± 2,2	38,2 ± 1,3	39,7 ± 0,6
	FC/PPS	51,1 ± 1,0	58,5 ± 0,8	61,9 ± 1,9
pós cond. UV	FC/PEEK	35,2 ± 1,7	36,9 ± 2,0	38,5 ± 1,1
	FC/PPS	57,3 ± 1,3	57,0 ± 1,4	57,8 ± 2,7

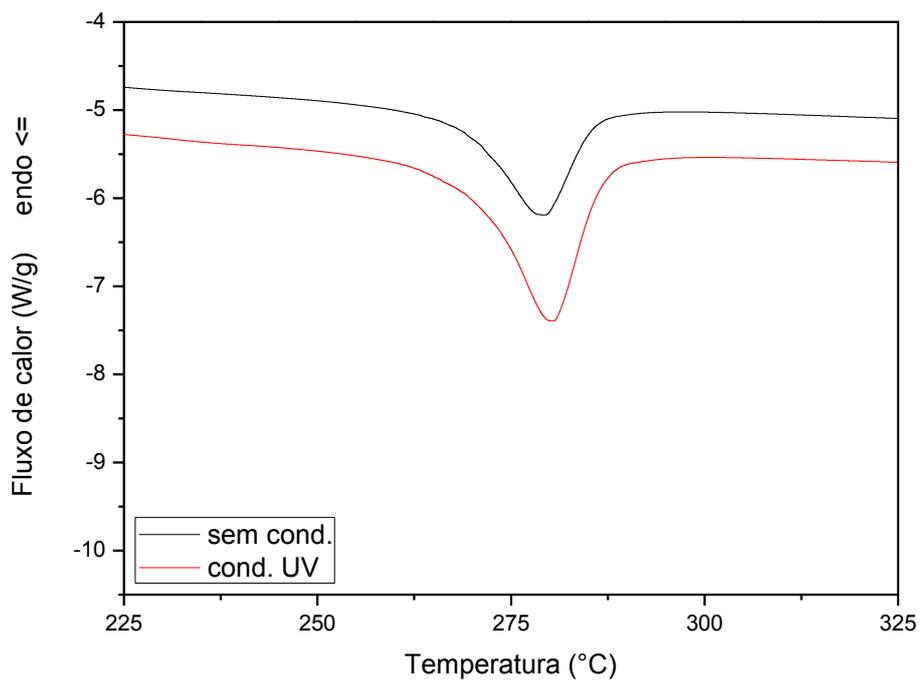
A Tabela 23 mostra que os laminados de FC/PEEK e de FC/PPS, resfriados rapidamente, apresentam um aumento no grau de cristalinidade, como mostrado na Figura 62. O aumento verificado na cristalinidade provavelmente se deve à quebra de cadeias nas regiões amorfas, conferindo a estas mobilidade suficiente para se cristalizar. Novos cristalitos podem se formar, mas geralmente esses segmentos de cadeia recém-criados se acoplam a cristalitos pré-existentes ao seu redor. Esse processo favorece o aumento da cristalinidade, formando uma cristalização secundária, relatada na literatura como “químio-cristalização” (CRAIG, WHITE e KIN; MAIA e DE PAIOLE, 2000).

Os laminados de FC/PEEK e de FC/PPS obtidos nos resfriamentos lento e ao ar não tiveram o seu grau de cristalinidade aumentado, pelo contrário, esses apresentam uma tendência à redução de seus graus de cristalinidade. Comportamento esse atribuído à provável quebra de cadeias, provocada pelo processo de foto-oxidação. No entanto, essa redução não é significativa, considerando-se os respectivos desvios padrão.

Figura 62. Efeito do condicionamento UV nas curvas de DSC do (a) FC/PEEK e (b) FC/PPS.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora.

4.5.3.2. Análise dinâmico-mecânica

Os efeitos do condicionamento UV no comportamento viscoelástico dos laminados em estudo foram avaliados por DMA. As Tabelas 24 e 25 apresentam os resultados obtidos para os laminados de FC/PEEK e de FC/PPS, respectivamente.

Ao se analisar o módulo de armazenamento (E') do laminado de FC/PEEK, obtido por resfriamento rápido (Tabela 24 e Figura 63), observa-se um aumento significativo nesse valor após o condicionamento UV. Essa variação é atribuída ao aumento no grau de cristalinidade, como observado nos resultados de DSC.

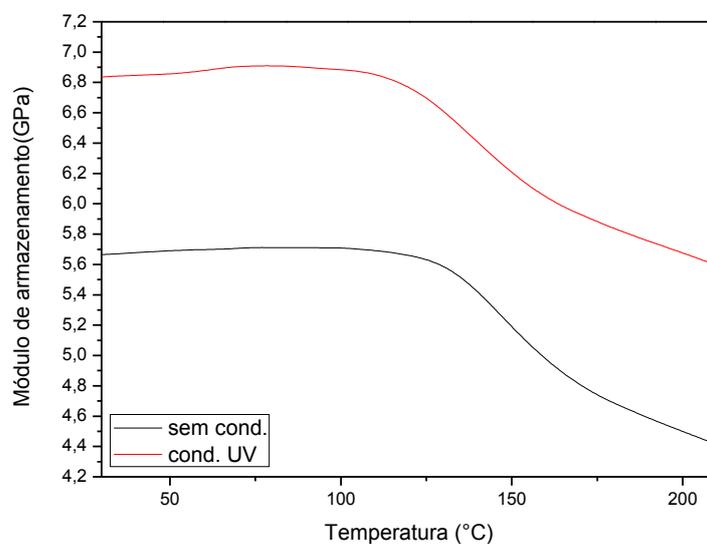
Os valores do módulo de perda (E'') e da transição vítrea, mostrados na Tabela 24, não apresentaram variações significativas. No entanto, observa-se uma tendência de redução dos valores da T_g , após o condicionamento UV. Essa redução pode ter sido ocasionada pela foto-oxidação, que rompeu ligações covalentes presentes nas regiões cristalinas do PEEK.

Os valores de $\tan \delta$ (Tabela 24 e Figura 64) aumentaram significativamente para o laminado de FC/PEEK, obtido por resfriamentos lento e ao ar. Esse comportamento indica o aumento na capacidade de amortecimento desses laminados, após o condicionamento UV e é atribuído à provável quebra de partes da cadeia molecular, no processo de foto-oxidação

Tabela 24. Resultados de DMA do laminado de FC/PEEK, após o condicionamento UV.

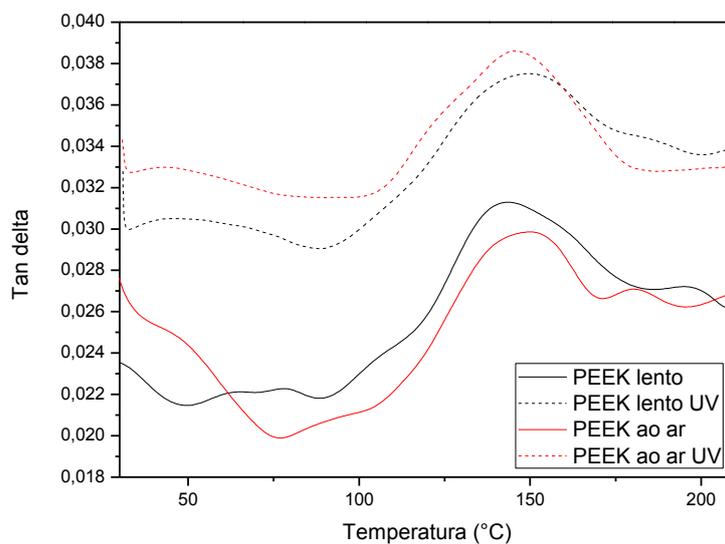
resfriamento	condicionamento	E' (GPa)	E'' (GPa)	$\tan \delta$	T_g (°C)
Rápido	não condicionado	$5,8 \pm 0,3$	$0,18 \pm 0,01$	$0,0347 \pm 0,0009$	$119,5 \pm 1,1$
	ultravioleta	$6,8 \pm 0,4$	$0,23 \pm 0,03$	$0,0367 \pm 0,0018$	$115,6 \pm 3,7$
Lento	não condicionado	$6,7 \pm 0,2$	$0,20 \pm 0,01$	$0,0313 \pm 0,0013$	$117,7 \pm 2,3$
	ultravioleta	$6,7 \pm 0,3$	$0,23 \pm 0,02$	$0,0376 \pm 0,0027$	$113,8 \pm 3,2$
Ao ar	não condicionado	$6,9 \pm 0,2$	$0,19 \pm 0,01$	$0,0298 \pm 0,0011$	$119,9 \pm 1,3$
	ultravioleta	$6,7 \pm 0,2$	$0,23 \pm 0,03$	$0,0387 \pm 0,0006$	$113,9 \pm 2,9$

Figura 63. Módulo de armazenamento do FC/PEEK rápido, obtido por DMA, após condicionamento UV.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 64. Valores de $\tan \delta$ do laminado de FC/PEEK, com resfriamentos lento e ao ar, obtido por DMA, após o condicionamento UV.



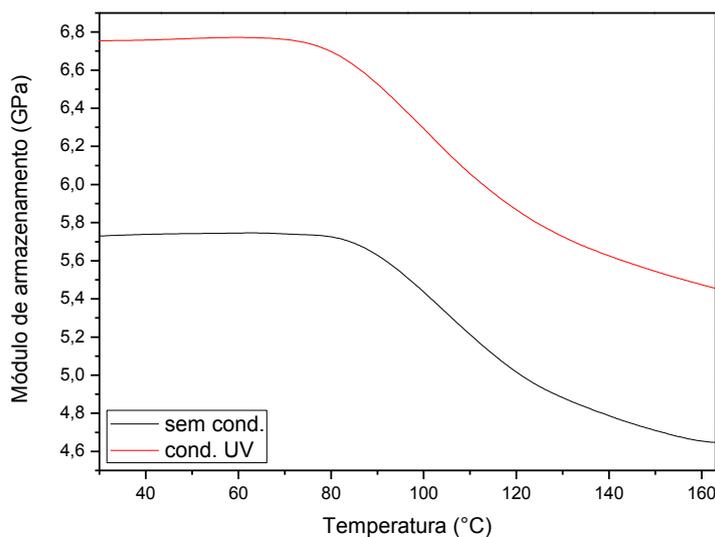
Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados de DMA obtidos para o compósito de FC/PPS (Tabela 25) apresentam algumas alterações similares às encontradas para o FC/PEEK. Tem-se um aumento no módulo de armazenamento (E') do laminado de FC/PPS, obtido por resfriamento rápido (Figura 65) e uma redução significativa na temperatura de transição vítrea, após o condicionamento por radiação UV. No entanto, não são observadas variações significativas nos valores de $\tan \delta$.

Tabela 25. Resultados de DMA do laminado de FC/PPS, após o condicionamento UV.

resfriamento	condicionamento	E' (GPa)	E'' (GPa)	$\tan \delta$	T_g (°C)
Rápido	não condicionado	$5,7 \pm 0,2$	$0,23 \pm 0,02$	$0,0441 \pm 0,0018$	$86,5 \pm 1,2$
	cond. UV	$6,8 \pm 0,3$	$0,23 \pm 0,02$	$0,0388 \pm 0,0038$	$81,4 \pm 1,2$
Lento	não condicionado	$5,8 \pm 0,3$	$0,20 \pm 0,02$	$0,0367 \pm 0,0027$	$85,9 \pm 1,1$
	cond. UV	$6,6 \pm 0,5$	$0,22 \pm 0,02$	$0,0368 \pm 0,0025$	$81,2 \pm 1,8$
Ao ar	não condicionado	$6,1 \pm 0,4$	$0,20 \pm 0,02$	$0,0354 \pm 0,0023$	$85,7 \pm 0,6$
	cond. UV	$6,6 \pm 0,7$	$0,23 \pm 0,03$	$0,0375 \pm 0,0015$	$82,2 \pm 1,6$

Figura 65. Módulo de armazenamento do laminado de FC/PPS, com resfriamento rápido, obtido por DMA, após condicionamento UV.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.5.3.3. Ensaio de vibração via excitação por impulso

O efeito do condicionamento UV sobre o módulo de elasticidade dos laminados de FC/PEEK e de FC/PPS foi avaliado pelo ensaio de vibração via excitação por impulso. A Tabela 26 apresenta os principais resultados desse ensaio.

Tabela 26. Efeito do condicionamento por radiação UV no módulo de elasticidade (E) dos compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS, por meio de ensaio de vibração via excitação por impulso.

resfriamento	condicionamento	E (GPa) do FC/PEEK	E (GPa) do FC/PPS
Rápido	não condicionado	65,5 ± 0,7	63,8 ± 0,6
	cond. UV	65,9 ± 0,4	63,7 ± 0,5
Lento	não condicionado	72,3 ± 0,7	67,2 ± 0,7
	cond. UV	67,9 ± 1,9	63,8 ± 0,7
Ao ar	não condicionado	72,8 ± 0,6	69,7 ± 0,9
	cond. UV	68,4 ± 0,5	64,1 ± 2,2

Os valores obtidos apresentam reduções significativas no módulo, após o condicionamento UV dos laminados de FC/PEEK e de FC/PPS, processados com resfriamentos lento e ao ar. Este resultado indica, novamente, que os compósitos com maior grau de cristalinidade sofreram maior degradação durante o condicionamento UV. A cisão de partes da cadeia macromolecular dos polímeros, com posterior erosão de suas superfícies, deve ter sido a provável causa desse decréscimo nos valores de módulo de elasticidade.

4.5.3.4. Resistência ao cisalhamento interlaminar

O efeito do condicionamento UV na resistência ao cisalhamento interlaminar dos laminados em estudo foi avaliado por ensaios de ILSS. Os resultados obtidos neste ensaio se encontram apresentados na Tabela 27.

Tabela 27. Resultados de ILSS após o condicionamento UV dos compósitos de FC/PEEK e de FC/PPS.

resfriamento	condicionamento	ILSS (MPa) do FC/PEEK	ILSS (MPa) do FC/PPS
Rápido	não condicionado	64,4 ± 2,4	27,5 ± 2,1
	cond. UV	72,1 ± 3,7	22,6 ± 1,6
Lento	não condicionado	66,8 ± 3,2	28,1 ± 3,3
	cond. UV	69,2 ± 2,3	19,5 ± 2,8
Ao ar	não condicionado	69,5 ± 2,6	31,4 ± 1,9
	cond. UV	68,8 ± 6,3	19,4 ± 4,2

A partir dos resultados determinados para o laminado de FC/PEEK, verificou-se que o resfriamento rápido promoveu um incremento nos valores de ILSS. Enquanto que, os resfriamentos lento e ao ar não afetaram significativamente a resistência ao cisalhamento interlaminar dos laminados expostos ao condicionamento UV. Essa alteração sugere que o aumento no grau de cristalinidade, decorrente do condicionamento UV, pode ter melhorado a interface fibra/matriz do laminado de FC/PEEK, obtido por resfriamento rápido.

Os laminados de FC/PPS, no entanto, apresentam uma redução nos valores de ILSS após o condicionamento UV, sendo essa variação mais significativa nos compósitos com maior grau de cristalinidade. Como verificado nas análises estereoscópicas das superfícies dos laminados, a foto-oxidação se mostrou mais evidente no laminado de FC/PPS, do que no de FC/PEEK. Somado ao fato, da erosão do PPS ter sido mais acentuada com o aumento da cristalinidade do PPS. Assim, o aumento da exposição das fibras de carbono pela erosão da

matriz de PPS, como consequência do aumento da profundidade de ação da foto-oxidação, foi provavelmente o responsável pela redução observada na resistência ao cisalhamento do laminado de FC/PPS. A intensificação do ingresso de água no interior do referido laminado pode também ter contribuído nesse processo, degradando a resistência ao ILSS. Contudo, não foram identificadas diferenças significativas nos modos de falha dos compósitos antes e após o condicionamento UV.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. Conclusões

A análise global dos resultados obtidos por intermédio deste trabalho permite concluir que os graus de cristalinidade das matrizes poliméricas de PEEK e de PPS influenciam significativamente na resistência mecânica dos laminados de FC/PEEK e de FC/PPS e na resistência à exposição às intempéries climáticas, como a umidade, a salinidade e a radiação ultravioleta, que, por sua vez, afeta os comportamentos mecânicos em cisalhamento e em compressão do referidos laminados. De maneira mais detalhada, os resultados obtidos mostram que:

- a nucleação de cristalitos sobre a superfície das fibras de carbono, observada por MOLP, foi favorecida nos resfriamentos mais lentos (0,5, 1 e 3 °C/min), principalmente para o polímero PEEK. Com base no comportamento da fusão do PEEK e do PPS, resultantes dos resfriamentos lento e ao ar, é possível inferir que a presença das diferentes morfologias de cristais, identificadas no DSC, auxilia no processo de nucleação sobre a superfície da fibra de carbono;

- a utilização das três diferentes taxas de resfriamento no processamento dos laminados de FC/PEEK e de FC/PPS foi eficiente para variar o grau de cristalinidade das matrizes poliméricas nos referidos laminados. O aumento na cristalinidade promoveu o aumento da resistência ao cisalhamento interlaminar e dos módulos de armazenamento e de elasticidade;

- o grau de cristalinidade das matrizes influenciou também a quantidade de umidade absorvida no condicionamento higrotérmico, onde os laminados de FC/PEEK e de FC/PPS, com o menor grau de cristalinidade, apresentaram o maior ganho em massa. As matrizes

menos cristalinas também tiveram o seu grau de cristalinidade aumentado pelo condicionamento higrotérmico, induzido, provavelmente, pela elevada temperatura da câmara e pela absorção de umidade. Como consequência, houve também um aumento na resistência ao cisalhamento interlaminar e nos módulos de armazenamento e de elasticidade;

-o ganho de massa, decorrente da absorção de água, não apresentou diferenças significativas do condicionamento higrotérmico para o salino, quando as amostras de FC/PEEK são consideradas. No entanto, as amostras de FC/PPS ganharam 4 (quatro) vezes mais massa no condicionamento salino, quando comparado com o higrotérmico. De forma geral, o laminado de FC/PEEK foi afetado de forma similar pelos dois condicionamentos realizados. Porém, o aumento da cristalinidade foi mais pronunciado no condicionamento higrotérmico. O laminado de FC/PPS, todavia, sofreu uma redução nos módulos de armazenamento e de elasticidade, devido a uma provável redução da adesão interfacial fibra/matriz, como indicam os resultados de ILSS;

- ao contrário dos condicionamentos higrotérmico e salino, o condicionamento em câmara com radiação ultravioleta afetou mais acentuadamente as amostras com maior grau de cristalinidade. As matrizes menos cristalinas tiveram o seu grau de cristalinidade aumentado, provavelmente, devido a um processo de quimio-cristalização. Como consequência, houve um aumento também no módulo de armazenamento. Por outro lado, os laminados com maior grau de cristalinidade tiveram o seu módulo de elasticidade diminuído, devido à foto-oxidação. Análises por estereoscopia mostram que a degradação foi mais intensa no laminado de FC/PPS, justificando o decréscimo da resistência ao cisalhamento interlaminar.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

A partir do trabalho realizado tem-se como sugestões para novos estudos:

- realizar ensaios de impacto nos laminados com diferentes graus de cristalinidade para avaliar a influência deste parâmetro na tenacidade dos compósitos;

- analisar as superfícies de fratura geradas nos ensaios de ILSS e de compressão pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);

- realizar condicionamento em câmara de ultravioleta dos laminados por períodos inferiores e superiores a 900 h;

- realizar ensaios de compressão nos laminados após os condicionamentos higrotérmico, salino e ultravioleta, e

- refazer o condicionamento higrotérmico dos laminados de FC/PPS, para confirmar o comportamento observado neste estudo.

5.3. Produção técnico-científica gerada durante o desenvolvimento da tese

Trabalhos diretamente gerados com a execução deste trabalho de tese até o momento:

- Congressos:

1. BATISTA, N. L.; BERNHART, G.; OLIVIER, P.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E.C. Degree of crystallinity effect in the mechanical properties of PPS/carbon composites. In: BRAZILIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, 2014, São José dos Campos. **2nd Brazilian Conference on Composite Materials – 2BCCM**, 2014.

- Artigos em revistas:

1. BATISTA, N.L.; OLIVIER, P.; BERNHART, G.; REZENDE, M.C.; BOTELHO E.C. Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical

properties of PPS/carbon fiber laminates. Aceito no **Materials Research** em setembro de 2015.

Outros trabalhos gerados neste período:

- Congressos:

1. BATISTA, N.L.; IHA, K.; BOTELHO, E.C. Evaluation of thermal cycling influence on PEI/carbon fiber composites. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, Montréal. **19th international conference on composite materials - ICCM19**, 2013.
2. BATISTA, N. L.; COSTA, M. L.; IHA, K.; BOTELHO, E. C. Avaliação da degradação térmica e estimativa da vida útil de compósitos poli(éter imida)/fibra de carbono. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2013, Florianópolis. **12º Congresso Brasileiro de Polímeros - 12 CBPol**, 2013.
3. BATISTA, N. L.; IHA, K.; BOTELHO, E. C. Evaluation of UV damage on PEI/carbono fiber composites. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS, 2013, Campos do Jordão. **XII Encontro da sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - XII SBPMat**, 2013.

- Artigos em revistas:

1. BATISTA, N.L.; FARIA, M.C.M.; IHA, K.; OLIVEIRA, P.C.; BOTELHO, E.C. Influence of water immersion and ultraviolet weathering on mechanical and viscoelastic properties of polyphenylene sulfide - carbon fiber composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 28, p. 340-356, 2015.

2. DE ALMEIDA, L.; CUNHA, F.; BATISTA, N.; ROCCO, J.; IHA, K.; BOTELHO, E. Processing and characterization of ablative composites used in rocket motors. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, p. 1474-1484, 2014.
3. MOREIRA, P.W.P.; RANGEL, A.L.R.; CONEJO, L.S.; BATISTA, N.L.; DEUS, R.C.; NISHIME, T.M.C.; KODAIRA, F.V.P.; CAMPOS, K.A.; SIQUEIRA, M.B.; KOSTOV, K.G.; MOTA, R.P. Acetylene plasma polymer treated by atmospheric dielectric barrier discharge. **Vacuum (Oxford)**, v. 107, p. 195-198, 2014.
4. BATISTA, N.L.; IHA, K.; BOTELHO, E.C. Evaluation of weather influence on mechanical and viscoelastic properties of PEI/carbon fiber composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, p. 863-874, 2013.
5. BATISTA, N. L.; COSTA, M. L.; IHA, K.; BOTELHO, E. C. Thermal degradation and lifetime estimation of poly(ether imide)/carbon fiber composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 28, p. 265-274, 2013.

6. REFERÊNCIAS

ADAMS, R. D.; SINGH, M. M. The dynamic properties of fibre-reinforced polymers exposed to hot, wet conditions. **Composites Science and Technology**, v. 56, p. 977-997, 1996.

AFSHAR, A.; ALKHADER, M.; KORACH, C. S.; CHIANG, F-P. Effect of long-term exposure to marine environments on the flexural properties of carbon fiber vinylester composites. **Composite Structures**, v. 126, p. 72–77, 2015.

AIRBUS. Especificações da aeronave A350. Disponível em: <<http://www.airbus.com/aircraftfamilies/passengeraircraft/a350xwbfamily/technology-and-innovation/>>, 2015. Acesso em: maio 2015.

AIRCRAFT INTERIORS. Especificações de polímeros da Victrex. Disponível em: <http://www.aircraftinteriorexpo-us.com/_novadocuments/43081?v=635218523527170000>, 2015. Acesso em: setembro 2015.

ALDAJAH, S.; AL-OMARI, A.; BIDDAH, A. Accelerated weathering effects on the mechanical and surface properties of CFRP composites. **Materials and Design**, v. 30, p. 833–837, 2009.

ALESSI, S.; PITARRESI, G.; SPADARO, G. Effect of hydrothermal ageing on the thermal and delamination fracture behaviour of CFRP composites. **Composites: Part B**, v. 67, p. 145–153, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B117-11**. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, West Conshohocken, PA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2344/D2344M-13**. Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2734-09**. Standard Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics, West Conshohocken, PA, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3171-15**. Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials, West Conshohocken, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3418-15**. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, West Conshohocken, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5229/D5229M-14**. Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials, West Conshohocken, PA, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6641/D6641M – 14**. Standard Test Method for Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Materials Using a Combined Loading Compression (CLC) Test Fixture, West Conshohocken, PA, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7028-07e1**. Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA T_g) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA), West Conshohocken, PA, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1876-09**. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration, West Conshohocken, PA, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G154-12a**. Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials, West Conshohocken, PA, 2012.

ASHRAFI, B. et al. Processing and properties of PEEK/glass fiber laminates: Effect of addition of single-walled carbon nanotubes. **Composites: Part A**, v. 43, p. 1267-1279, 2012.

ATEF, E.; CHAUHAN, H.; PRASAD, D.; KUMARI, D.; PIDGEON, C. Quantifying solid-state mixtures of crystalline indomethacin by raman spectroscopy comparison with thermal analysis. **ISRN Chromatography**, v. 2012, Article ID 892806, 6 páginas, 2012. doi:10.5402/2012/892806.

AVANZINI, A. et al. Wear and rolling contact fatigue of PEEK and PEEK composites. **Tribology International**, v. 57, p. 22-30, 2013.

AWAJA, F.; NGUYEN, M-T.; ZHANG, S.; ARHATARI, B. The investigation of inner structural damage of UV and heat degraded polymer composites using X-ray micro CT. **Composites: Part A**, v. 42, p. 408–418, 2011.

BARONE, J. R. Polyethylene/keratin fiber composites with varying polyethylene crystallinity. **Composites: Part A**, v. 36, p. 1518–1524, 2005.

BASCHEKA, G.; HARTWIGA, G.; ZAHRADNIK, F. Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures. **Polymer**, v. 40, p. 3433–3441, 1999.

BATISTA, N. L. **Influência das intempéries nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos PEI/fibras de carbono**. 2012. Dissertação de mestrado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos, 2012.

BÉDOUI, F; SANZOZ, F; MURTHY, N. S. Incidence of nanoscale heterogeneity on the nanoindentation of a semicrystalline polymer: Experiments and modeling. **Acta Materialia**, v. 56, p. 2296-2306, 2008.

BERTHÉ, V.; FERRY, L.; BÉNÉZET, J. C.; BERGERET, A. Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 262-269, 2010.

BISMARCK, A.; HOFMEIER, M.; DÖRNER, G. Effect of hot water immersion on the performance of carbon reinforced unidirectional poly(ether ether ketone) (PEEK) composites: Stress rupture under end-loaded bending. **Composites: Part A**, v. 38, p. 407–426, 2007.

BLOND, D.; VIEILLE, B.; GOMINA, M.; TALEB, L. Correlation between physical properties, microstructure and thermo-mechanical behavior of PPS-based composites processed by stamping **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, p. 1–13, 2014.

BOEY, F. Y. C.; LEE, T. H. Effect of matrix crystallinity on the buckling failure of a PPS thermoplastic composite. **Polymer Testing**, v. 13, p. 47-53, 1994.

BOEY, F. Y. C.; LEE, T. H.; KHOR, K. A. Polymer crystallinity and its effect on the non-linear bending creep rate for a polyphenylene sulphide thermoplastic composite. **Polymer Testing**, v. 14, p. 425-438, 1995.

BOEY, F. Y. C.; LEE, T. H.; YUE, C. Y. Annealing effects on the dynamic mechanical properties of aromatic polyphenylene sulphide fibre reinforced composite. **Polymer Testing**, v. 10, p. 221-228, 1991.

BOINARD, E.; PETHRICK, R. A.; MACFARLANE, C. J. The influence of thermal history on the dynamic mechanical and dielectric studies of polyetheretherketone exposed to water and brine. **Polymer**, v. 41, p. 1063–1076, 2000.

BOURBAN, P. E., et al. Material phenomena controlling rapid processing of thermoplastic composites. **Composites Part A**, v. 32, n. 8, p. 1045-1057, 2001.

BURAKOWSKI, L. **Estudo da Interface de Compósitos Termoplásticos Estruturais Processados a Partir de Fibras de Carbono com Superfícies Modificadas**. 2001. Tese de mestrado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos, 2001.

CALLISTER, W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**. 5. ed. Wiley, 2001.

CHEVALI, V. S.; DEAN, D. R.; JANOWSKI, G. M. Effect of environmental weathering on flexural creep behavior of long fiber-reinforced thermoplastic composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 2628-2640, 2010.

CHIVERS, R. A.; MOORE, D. R. The effect of molecular weight and crystallinity on the mechanical properties of injection moulded poly(aryl-ether-etherketone) resin. **Polymer**, v. 35, n. 1, p. 110-116, 1994.

CHU, X. X. et al. Mechanical and thermal expansion properties of glass fibers reinforced PEEK composites at cryogenic temperatures. **Cryogenics**, v. 50, p. 84-88, 2010.

COSTA, A. P.; BOTELHO, E. C.; PARDINI, L. C. Influence of environmental conditioning on the shear behavior of poly(phenylene sulfide)/glass fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 180–187, 2010.

COSTA, A. P.; BOTELHO, E. C.; PARDINI, 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.

CRAIG, I. H.; WHITE, J. R.; KIN, P. C. Crystallization and chemi-crystallization of recycled photo-degraded polypropylene. **Polymer**, v. 46, n 2, p. 505-512, 2005.

CUNHA, J. A. P. **Estudo da influência de diferentes tipos de condicionamentos ambientais nas propriedades mecânicas de compósitos de fibras de carbono/epóxi**. 2010. Tese de doutorado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos, 2010.

DANIEL, I. M.; ISHAI, O. **Engineering Mechanics of Composite Materials**. New York: Oxford University Press, 1994.

DA SILVA, L. V. **Compósitos avançados epóxi/fibra de vidro com elevado teor de nanotubos de carbono**. 2011. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

DAVIES, P.; RANNOU, F.; CANTWELL, W. J.; POMIÈS, F.; CARLSSON, L. A. Durability of composite materials in a marine environment. ICCM/9: COMPOSITES PROPERTIES AND APPLICATIONS, Volume VI. Editado por Antonio Miravete, 1993. p. 308-315

DE FARIA, M. C. M.; APPEZZATO, F. C.; COSTA, M. L.; DE OLIVEIRA, P. C.; BOTELHO, E. C.. The effect of the ocean water immersion and UV ageing on the dynamic mechanical properties of the PPS/glass fiber composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 30, n. 20, p. 1729–1737, 2011.

DEROINÉ, M.; LE DUIGOU, A.; CORRE, Y-M.; LE GAC, P-Y.; DAVIES, P.; CÉSAR, G.; BRUZAUD, S. Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 319-329, 2014.

DÍEZ-PASCUAL, A.M. et al. Mechanical and electrical properties of carbon nanotube/poly(phenylene sulphide) composites incorporating polyetherimide and inorganic fullerene-like nanoparticles. **Composites: Part A**, v. 43, p. 603–612, 2012a.

DÍEZ-PASCUAL, A. M. et al. Poly(phenylene sulphide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper: I – Structure, thermal stability and crystallization behavior. **Composites: Part A**, v. 43, p. 997-1006, 2012b.

DÍEZ-PASCUAL, A. M., NAFFAKH, M. Synthesis and characterization of nitrated and aminated poly(phenylene sulfide) derivatives for advanced applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 131, p. 605– 614, 2012a.

DÍEZ-PASCUAL, A. M., NAFFAKH, M. Towards the development of poly(phenylene sulphide) based nanocomposites with enhanced mechanical, electrical and tribological properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, p. 348-357, 2012b.

DÍEZ-PASCUAL, A. M., NAFFAKH, M. Grafting of an aminated poly(phenylene sulphide) derivative to functionalized single-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 50, p. 857–868, 2012c.

DÍEZ-PASCUAL, A. M., NAFFAKH, M. Tuning the properties of carbon fiber-reinforced poly(phenylene sulphide) laminates via incorporation of inorganic nanoparticles. **Polymer**, v. 53, p. 2369-2378, 2012d.

DI LORENZO, M. L. Spherulite growth rates in binary polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 663-689, 2003.

EL-DESSOUKY, H.M., LAWRENCE, C.A. Ultra-lightweight carbon fibre/thermoplastic composite material using spread tow technology. **Composites: Part B**, v. 50, p. 91-97, 2013.

ERRAJHI, O. A. Z.; OSBORNE, J. R. F.; RICHARDSON, M. O. W.; DHAKAL, H. N. Water absorption characteristics of aluminised E-glass fibre reinforced unsaturated polyester composites. **Composite Structures**, v. 71, p. 333–336, 2005.

ESLAMI, SHAHRAM.; HONARBAKHSH-RAOUF, A.; ESLAMI, SHIVA. Effects of moisture absorption on degradation of E-glass fiber reinforced Vinyl Ester composite pipes and modelling of transient moisture diffusion using finite element analysis. **Corrosion Science**, v. 90, p. 168–175, 2015.

FAGUAGA, E.; PÉREZ, C. J.; VILLARREAL, N.; RODRIGUEZ, E. S.; ALVAREZ, V. Effect of water absorption on the dynamic mechanical properties of composites used for windmill blades. **Materials and Design**, v. 36, p. 609–616, 2012.

FOLKES, M. J.; KALAY, G. The effect of heat treatment on the properties of PEEK and APC2. **Composites Science and Technology**, v. 46, p. 77-83, 1993.

FUJIHARA, K. et al. Influence of processing conditions on bending property of continuous carbon fiber reinforced PEEK composites. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 2525-2534, 2004.

GAO, S.-L.; KIM, J.-K. Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion. **Composites: Part A**, v. 31, p. 517-530, 2000.

GAO, S.-L.; KIM, J.-K. Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part II: interlaminar fracture toughness. **Composites: Part A**, v. 32, p. 763-774, 2001a.

GAO, S.-L.; KIM, J.-K. Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part III: impact damage performance. **Composites: Part A**, v. 32, p. 775-785, 2001b.

GARCIA-ESPINEL, J. D.; CASTRO-FRESNO, D.; GAYO, P. P.; BALLESTER-MUÑOZ, F. Effects of sea water environment on glass fiber reinforced plastic materials used for marine civil engineering constructions. **Materials and Design**, v. 66, p. 46–50, 2015.

GARCIA-GONZALEZ, D.; RUSINEK, A.; JANKOWIAK, T.; ARIAS, A. Mechanical impact behavior of polyether–ether–ketone (PEEK). **Composite Structures**, v. 124, p. 88–99, 2015.

GARDNER, S. H. An investigation of the structure-property relationships for high performance thermoplastic matrix, carbon fiber composites with a tailored polyimide interphase. 1998. Tese Doutorado. Virginia Institute and State University, Virginia, USA, 1998.

GAY D.; HOA, S. V.; TSAI, S. W. **Composite Materials: Design and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2003.

GODARA, A. et al. The influence of sterilization processes on the micromechanical properties of carbon fiber-reinforced PEEK composites for bone implant applications. **Acta Biomaterialia**, v. 3, p. 209-220, 2007.

GOYAL, R. K. et al. Effect of aluminum nitride on thermomechanical properties of high performance PEEK. **Composites: Part A**, v. 38, p. 516-524, 2007.

GU, H. Degradation of glass fibre/polyester composites after ultraviolet radiation. **Materials and Design**, v. 29, p. 1476–1479, 2008.

GUAN, X.; PITCHUMANI, R. Modeling of spherulitic crystallization in thermoplastic tow-placement process: spherulitic microstructure evolution. **Composites Science and Technology**, v. 64, 1363-1374, 2004.

HALLMANN, L. et al. The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 7213-7218, 2012.

HAMDAN, S.; SWALLOWE, G. M. Crystallinity in PEEK and PEK after mechanical testing and its dependence on strain rate and temperature. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 34, p. 699-705, 1996.

HANAFI, I. et al. Optimization of cutting conditions for sustainable machining of PEEK-CF30 using TiN tools. **Journal of Cleaner Production**, v. 33, p. 1-9, 2012.

HARRIS, L. **A study of the crystallisation kinetics in PEEK and PEEK composites**. 2011. Dissertação de mestrado. University of Birmingham, Birmingham, Inglaterra, 2011.

HOSSAIN, K. M. Z.; PARSONS, A. J.; RUDD, C. D.; AHMED, I.; THIELEMANS, W. Mechanical, crystallisation and moisture absorption properties of melt drawn polylactic acid fibres. **European Polymer Journal**, v. 53, p. 270–281, 2014.

HU, Y; LANG, A. W.; LI, X; NUTT, S. R. Hygrothermal aging effects on fatigue of glass fiber/polydicyclopentadiene composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 110, p. 464-472, 2014.

HUAIYUAN, W. et al. Tribological behaviors of hierarchical porous PEEK composites with mesoporous titanium oxide whisker. **Wear**, v. 297, p. 736-741, 2013.

JAEKEL, D. J.; MACDONALD, D. W.; KURTZ, S. M. Characterization of PEEK biomaterials using the small punch test. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, p. 1275-1282, 2011.

JENG, C.-C.; CHEN, M. Flexural failure mechanisms in injection-moulded carbon fibre/PEEK composites. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 1863-1872, 2000.

JIA, J; MAO, W; RAABE, D. Changes of crystallinity and spherulite morphology in isotactic polypropylene after rolling and heat treatment. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v.15, p 514, 2008.

JIANG, X.; KOLSTEIN, H.; BIJLAARD, F. S. H. Moisture diffusion in glass–fiber-reinforced polymer composite bridge under hot/wet environment. **Composites: Part B**, v. 45, p. 407–416, 2013.

KAFODYA, I.; XIAN, G.; LI, H. Durability study of pultruded CFRP plates immersed in water and seawater under sustained bending: Water uptake and effects on the mechanical properties. **Composites: Part B**, v. 70, p. 138–148, 2015.

KAR, K. K.; PANDEY, J. K.; RANA, S. K. **Handbook of polymer nanocomposites: Processing, performance and application**. 1. ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.

KAWAGUCHI, T.; NISHIMURA, H.; MIWA, F.; ITO, K.; KURIYAMA, T.; NARISAWA, I. Hot water resistance of glass fiber reinforced thermoplastics. **Weathering of Plastics**, p. 99-104, 1999.

KIM, N.H. et al. Material selection windows for hybrid carbons/poly(phenylene sulfide) composite for bipolar plates of fuel cell. **Polymer Testing**, v. 31, p. 537–545, 2012.

KONG, Y.; HAY, J. N. The enthalpy of fusion and degree of crystallinity of polymers as measured by DSC. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 1721–1727, 2003.

LANDEL, R. F. e NILSEN, L. E. **Mechanical properties of polymer and composites**. 2. ed. CRC Press, 1993.

LAY MA, U. V. et al. Effect of starch fractions on spherulite formation and microstructure. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1757-1765, 2011.

LEE, T. H.; BOEY, F. Y. C.; KHOR, K. A. On the determination of polymer crystallinity for a thermoplastic PPS composite by thermal analysis. **Composites Science and Technology**, v. 53, p. 259-214, 1995.

LI, J. et al. Effect of molding temperature on crystalline and phase morphologies of HDPE composites containing PP nano-fibers. **Polymer**, v. 45, p. 5719-5727, 2004.

LI, L. Direct observation of growth of lamellae and spherulites of a semicrystalline polymer by AFM. **Macromolecules**, v. 34, p. 316-325, 2001.

LUIJSTERBURG, B. J.; DE KORT, G. W.; VAN DRONGELEN, M.; GOVAERT, L. E.; GOOSSENS, J. G. P. Fast cooling of (non)-nucleated virgin and recycled poly(propylenes): Effect of processing conditions on structural and mechanical properties. **Thermochimica Acta**, v. 603, p. 94–102, 2015.

MAFFEZZOLI, A.; KENNY, J.M.; NICOLAIS, L. Thermal analysis of thermoplastic matrices. for advanced composite materials: poly(phenylene sulphide). **Thermochimica Acta**, v. 199, p. 133-146, 1992.

MAIA, D. R. J.; DE PAIOLE, M. A. Embranquecimento do polímero isotético injetado contendo TiO₂ como pigmento. **Polímeros**, v. 10, n 4, p. 209-217, 2000.

MATA, F. et al. Influence of cutting conditions on machinability aspects of PEEK, PEEK CF 30 and PEEK GF 30 composites using PCD tools. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 1980-1987, 2009.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials: engineering and science**. Boca Raton: CRC Press, 1999.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**. 2. Ed. CRC Press, 2008.

MISHRA, T. K. et al. PEEK composites reinforced with zirconia nanofiller. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 1627-1631, 2012.

MODERAIRLINES. Especificações do Boing 787. Disponível em: <http://modernairliners.com/Boeing787_files/Specifications.html>, 2015. Acesso em: maio 2015.

MOLAZEMHOSSEINI, A. et al. Nanoindentation and nanoscratching responses of PEEK based hybrid composites reinforced with short carbon fibers and nano-silica. **Polymer Testing**, v. 32, p. 525-534, 2013.

MOUZAKIS, D. E.; ZOGA, H.; GALIOTIS, C. Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites (GFRPCs). **Composites: Part B**, v. 39, p. 467–475, 2008.

MYLLÄRI, V.; RUOKO, T-P.; JÄRVELÄ, P. The effects of UV irradiation to polyetheretherketone fibres - Characterization by different techniques. **Polymer Degradation and Stability**, v. 109, p. 278-284, 2014.

NAKAMURA, H.; NAKAMURA, T.; NOGUCHI, T.; IMAGAWA, K. Photodegradation of PEEK sheets under tensile stress. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 740-746, 2006.

NGUYEN, T-C.; BAI, Y.; ZHAO, X-L.; AL-MAHAIDI, R. Effects of ultraviolet radiation and associated elevated temperature on mechanical performance of steel/CFRP double strap joints. **Composite Structures**, v. 94, p. 3563–3573, 2012.

NIELSEN, A. S.; PYRZ, R. Study of the influence of thermal history on the load transfer efficiency and fibre failure in carbon/polypropylene microcomposites using Raman spectroscopy. In: PROCEEDINGS OF THE SEVENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE INTERFACES (ICCI-VII), paper SXI-2, Shonan, Japan, 1998.

NING, N. et al. Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 1425-1455, 2012.

NISA, V. S. et al. Preparation, characterization and dielectric properties of temperature stable SrTiO₃/PEEK composites for microwave substrate applications. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 106-112, 2008.

NOGUEIRA, C. L. **Obtenção e caracterização de compósitos termoplásticos avançados à base de matrizes de poli(propileno) reforçadas com fibra de carbono**. 2004. 226f. Tese de doutorado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos, 2004.

PAN, G. et al. Fretting wear behaviors of nanometer Al₂O₃ and SiO₂ reinforced PEEK composites. **Wear**, v. 266, p. 1208-1215, 2009.

PANDIYAN, S.; ROUSSEAU, B. Factors influencing properties of interfacial regions in semicrystalline polyethylene: A molecular dynamics simulation study. **Polymer**, v. 54, p. 3586-3593, 2013.

PANTANI, R.; SORRENTINO, A. Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1089-1096, 2013.

PAPANICOLAOU, G. C.; KARAGIANNIS, D.; BOFILIOS, D. A.; VAN LOCHEM, J. H.; HENRIKSEN, C.; LUND, H. H. Impact Strength of Recycled Thermoplastic Composites Subjected to Corrosive Environment. **Polymer composites**, p. 1026-1035, 2008.

PARDINI, L. C.; LEVY NETO, F. **Compósitos estruturais: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

PARK, Y-S.; YAMAZAKI, Y. Novel Nafion/Hydroxyapatite composite membrane with high crystallinity and low methanol crossover for DMFCs. **Polymer Bulletin**, v. 53, p. 181–192, 2005.

PATEL, P. et al. Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 709-718, 2010.

PATEL, P. et al. Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 12-22, 2011.

PATEL, P. et al. Flammability properties of PEEK and carbon nanotube composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 2492-2502, 2012.

PEGORETTI, A.; PENATI, A. Recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibres composites: effects of hygrothermal aging on the thermo-mechanical behavior. **Polymer**, v. 45, p. 7995–8004, 2004.

POMIÈS, F.; CARLSSON, L. A.; GILLESPIE, J. W. Marine environmental effects on polymer matrix polymers. **COMPOSITE MATERIALS: FATIGUE AND FRACTURE – FIFTH VOLUME**, ASTM STP 1230, R. H. Martin, Ed., American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1995. p. 283-303.

QUINLAN, E. P. **Thermal and crystallinity profiles in laminates manufactured with automated thermoplastic tow placement process**. 2011. Dissertação de mestrado. McGill University, Montréal, Canadá, 2011.

RAMANATHAN, M.; DARLING, S.B. Mesoscale morphologies in polymer thin films. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 793-812, 2011.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos Estruturais: Tecnologia e Prática**. São Paulo: Artliber, 2011.

ROMOLI, L. et al. A study on UV laser drilling of PEEK reinforced with carbon fibers. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 50, p. 449-457, 2012.

ROZANSKI, A.; GALESKI, A. Plastic yielding of semicrystalline polymers affected by amorphous phase. **International Journal of Plasticity**, v. 41, p. 14-29, 2013.

SAPONARA, V. Environmental and chemical degradation of carbon/epoxy and structural adhesive for aerospace applications: Fickian and anomalous diffusion, Arrhenius kinetics. **Composite Structures**, v. 93, p. 2180–2195, 2011.

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.

SCHAMBRON, T.; LOWE, A.; MCGREGOR, H. V. Effects of environmental ageing on the static and cyclic bending properties of braided carbon fibre/PEEK bone plates. **Composites: Part B**, v. 39, p. 1216–1220, 2008.

SCHULZ, E.; KALINKA, G.; AUERSCH, W. Effect of transcrystallization in carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composites on the interfacial shear strength investigated with the single fiber pull-out test. **Journal of Macromolecular Science: Physics**, v. 35, p. 527–546, 1996.

SCHWARTZ, M. **Composite materials: Processing, Fabrication, and Application**. Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, v. 2, 1997.

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.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. 7. ed. New York: Prentice Hall, 2008.

SHARMA, M. et al. Exploring potential of Micro-Raman spectroscopy for correlating graphitic distortion in carbon fibers with stresses in erosive wear studies of PEEK composites. **Wear**, v. 270, p. 791-799, 2011.

SINMAZÇELİK, T. Natural weathering effects on the mechanical and surface properties of polyphenylene sulphide (PPS) composites. **Materials and Design**, v. 27, p. 270–277, 2006.

SONMEZ, F. O.; EYOL, E. Optimal post-manufacturing cooling paths for thermoplastic composites. **Composites: Part A**, v. 33, p. 301-314, 2002.

STEINBERGN, E. L. et al. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.17, p. 221-228, 2013.

ŠTURM, R.; GRIMBERG, R.; SAVIN, A.; GRUM, J. Destructive and nondestructive evaluations of the effect of moisture absorption on the mechanical properties of polyester-based composites. **Composites: Part B**, v. 71, p. 10–16, 2015.

TIERNEY, J. J.; GILLESPIE JR., J. W. Crystallization kinetics behavior of PEEK based composites exposed to high heating and cooling rates. **Composites: Part A**, v. 35, p. 547-558, 2004.

TOFT, M. **The effect of crystalline morphology on the glass transition and enthalpic relaxation in poly(ether-ether-ketone)**. 2011. Dissertação de mestrado. University of Birmingham, Birmingham, Inglaterra, 2011.

VAN DOMMELEN, J.A.W. et al. Micromechanical modeling of intraspherulitic deformation of semicrystalline polymers. **Polymer**, v. 44, p. 6089-6101, 2003.

VIEILLE, B. et al. Comparative study on the behavior of woven-ply reinforced thermoplastic or thermosetting laminates under severe environmental conditions. **Materials and Design**, v. 35, p. 707-719, 2012.

VIEILLE, B. et al. About the influence of stamping on thermoplastic-based composites for aeronautical applications. **Composites: Part B**, v. 45, p. 821–834, 2013.

VIEILLE, B.; TALEB, L. About the influence of temperature and matrix ductility on the behavior of carbon woven-ply PPS or epoxy laminates: Notched and unnotched laminates. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 998-1007, 2011.

VIEILLE, B.; AUCHER, J.; TALEB, L. Influence of temperature on the behavior of carbon fiber fabrics reinforced PPS laminates. **Materials Science and Engineering A**, v. 517, p. 51–60, 2009.

WANG, J.; LI, K-X.; HE, H-W.; WANG, J-L.; SUN, G-H. Kinetic and thermodynamics analysis of water absorption in unidirectional fiber reinforced composites by polyethersulphone and polyphenylene sulfide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 377, p. 330–335, 2011.

WU, G. M.; TSAI, H. Y.; LIN, S. T. Effects of saline environment on the properties of PEEK and epoxy composites. **Medical Plastics**, p. 143-147, 1998.

YANG, Y. et al. Morphology control of nanofillers in poly (phenylene sulfide): A novel method to realize the exfoliation of nanoclay by SiO₂ via melt shear flow. **Composites Science and Technology**, v. 75, p. 28-34, 2013.

YE, L.; SCHEURING, T.; FRIEDRICH, K. Matrix morphology and fibre pull-out strength of T700/PPS and T700/PET thermoplastic composites. **Journal of Material Science**, v. 30, p. 4761–4769, 1995.

YILMAZ, T., SINMAZÇELIK, T. Geometric parameters and chemical corrosion effects on bearing strength of polyphenylenesulphide (PPS) composites. **Materials and Design**, v. 28, p. 1695-1698, 2007.

ZAFAR, A.; BERTOCCO, F.; SCHJØDT-THOMSEN, J.; RAUHE, J. C. Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 656–666, 2012.

ZHANG, G. et al. Tensile and tribological behaviors of PEEK/nano-SiO₂ composites compounded using a ball milling technique. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 3073-3080, 2008.

ZHAO, Y. F. et al. Preparation and properties of electrically conductive PPS/expanded graphite nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2528-2534, 2007.

ZHOU, S. et al. Effect of carbon fiber reinforcement on the mechanical and tribological properties of polyamide6/polyphenylene sulfide composites. **Materials and Design**, v. 44, p. 493-499, 2013.