MARIA CÂNDIDA MAGALHÃES DE FARIA

ESTUDO DAS INTEMPÉRIES NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E VISCOELÁSTICAS DE COMPÓSITOS PPS/FIBRAS DE CARBONO E EPÓXI/FIBRAS DE CARBONO DE USO AERONÁUTICO

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Carlos de Oliveira

Guaratinguetá
2012

Faria, Maria Cândida Magalhães de

F224e Estudo das intempéries nas propriedades mecânicas e viscoelásticas de compósitos PPS/fibras de carbono e epóxi/fibras de carbono de uso aeronaútico / Maria Cândida Magalhães de Faria. - Guaratinguetá: [s.n.], 2012

166 f.: il.

Bibliografia: f. 155-166

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Co-orientador: Prof Dr. Pedro Carlos de Oliveira

1.Compósitos poliméricos 2. Propriedades mecânicas I. Título

CDU 620.17

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

MARIA CÂNDIDA MAGALHÃES DE FARIA

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. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO
Orientador / Unesp-Feg

Prof. Dr. GERALDO MAURÍCIO CÂNDIDO
AMR/IAE/DCTA

Prof. Dr. EVANDRO LUIS NOHARA
UNITAU

Prof. Dr. GERSON MARINUCCI
IPEN

Prof. Dr. SANDRO CAMPOS AMICO
UFRGS

Agosto de 2012

DADOS CURRICULARES

MARIA CÂNDIDA MAGALHÃES DE FARIA

NASCIMENTO	11.04.1958 – GUARATINGUETÁ / SP
FILIAÇÃO	João Batista de Faria Maria Nadir Magalhães de Faria
1977/1982	Curso de Graduação em Engenharia Química Faculdade de Engenharia de Química de Lorena
2005/2008	Mestre em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista – UNESP Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá.
2008/2012	Doutora em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista – UNESP Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu filho Felipe

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me dado forças para continuar com meus projetos de vida depois de todas as provações por que passei.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho*, pela orientação, pelos valiosos conhecimentos transmitidos e pela amizade ao longo deste trabalho de Doutorado.

Ao meu co-orientador, *Prof. Dr. Pedro Carlos de Oliveira* pelo carinho, amizade e incentivo.

À UNESP, Campus de Guaratinguetá, possibilitando-me a conclusão de um sonho.

Aos técnicos e demais funcionários do Departamento de Materiais e Tecnologia, pelos serviços prestados.

À Ten Cate e a Alltec, pelo fornecimento do material compósito estudado neste trabalho.

Aos meus Professores do programa de Pós-Graduação.

Aos meus amigos Profa. Dra. *Ana Paula Rosifini, Rogério Lago Mazur, Liliana B. Nohara, Silvia Oishi, Andressa Cecília Milanese, Ana Lúcia Escada, Diego Fernandes e Mateus Machado Mota*, minha eterna gratidão.

Ao aluno de iniciação científica *Rodrigo Peixoto Akel* pela amizade, dedicação e colaboração na parte experimental deste trabalho.

À funcionária da biblioteca, *Rosana Maria Pereira Maciel*, aos funcionários da Pós-Graduação por todo carinho e dedicação.

A *Profa. Dra. Michelle Leali Costa* pelo auxílio nas análises térmicas.

À minha amiga *Maria Emília Cavalca Correa* que tanto me incentivou para a realização desta etapa em minha vida.

À minha prima e amiga *Vera Lúcia Magalhães*, pelo carinho, apoio e dedicação.

Aos professores e técnicos da Universidade do Porto, em especial ao *Prof.Dr. Antônio Torres Marques*, por todo o apoio dado durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos aqueles que me auxiliaram direta ou indiretamente neste trabalho, muito obrigada.

Aos técnicos de mecânica *Wilson* e *Oldir* meu muito obrigada, e ao técnico da análise térmica *Lucas*.

Agradeço, ainda, à *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)*, pela concessão da bolsa de doutorado, e às agências de fomento à pesquisa e ao desenvolvimento *FAPESP* e *CNPq*, pelo suporte financeiro.

Este trabalho contou com apoio das seguintes entidades

-FAPESP- contrato n° 05/54358-7

-CAPES |demanda social|.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”.

Cora Coralina

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Aeronave produzida pela BOEING modelo B-787. 22
FIGURA 1.2 - Etapas de execução do presente trabalho 26
FIGURA 2.1 - Estrutura geral da resina epóxi. 37
FIGURA 2.2 - Representação da estrutura química de uma resina epóxi do tipo DGEBA. 38
FIGURA 2.3 - Representação da reação química de obtenção do PPS. 42
FIGURA 2.4 - Diferença de fase de um sistema elástico e viscoso. 51
FIGURA 3.1 - Microscópio óptico NIKON, modelo Epiphote 200. 66
FIGURA 3.2 - Equipamento de inspeção por ultrassom utilizado na análise dos compósitos em estudo. 67
FIGURA 3.3 - Ilustração do digestor ácido utilizado. 69
FIGURA 3.4 - Câmara de climatização higrotérmica. 71
FIGURA 3.5 - Câmara vertical de condicionamento por choque térmico *Air to Air Envirotronics,* modelo TSV.52-2-2-AC. 73
FIGURA 3.6 - Câmara de ciclagem térmica. 74
FIGURA 3.7 - DMA utilizado para a caracterização dos laminados em estudo. 75
FIGURA 3.8 - Equipamento TMA utilizado para caracterização dos laminados em estudo. 77
FIGURA 3.9 - Figura representativa de um gráfico de TMA, onde a inclinação da reta é o coeficiente de expansão térmica (α) e a mudança na inclinação representa a transição (aqui a Tg). 78
FIGURA 3.10 - Gráfico de TMA no modo expansão 79
FIGURA 3.11 - Dispositivo para ensaio ILSS. 80
FIGURA 3.12 - Geometria do corpo de prova para ensaios de tração. 81
FIGURA 3.13 - Máquina de ensaio universal INSTRON modelo 8801. 82
FIGURA 3.14 - Dispositivo utilizado nos ensaios de compressão 83
FIGURA 3.15 - Estereoscópio Leika. 84
FIGURA 4.1 - Imagens obtidas por microscopia óptica dos laminados estudados: a) PPS-C; b) epóxi-C. 88

FIGURA 4.2 - Resultados provenientes da análise de inspeção acústica dos compósitos estudados: a) epóxi-C; b) PPS-C.....90
FIGURA 4.3 - Fibras de reforços obtidas após o ensaio de digestão ácida em compósitos PPS-C. 91
FIGURA 4.4 - Resultados do ganho de massa em câmara de climatização: a) PPS-C, b) epóxi-C. 95
FIGURA 4.5 - Avaliação da difusividade dos laminados PPS-C e epóxi-C.....97
FIGURA 4.6 - Curvas representativas da tensão de cisalhamento para os laminados de PPS-C.....98
FIGURA 4.6 - Resultados comparativos dos limites de resistência ao cisalhamento Interlaminar – ILSS nas duas condições de ensaio (sem condicionamento e condicionado higrotermicamente): a) PPS-C; b) epóxi-C 100
FIGURA 4.8 - Estereofotomicrografias representativas da análise de falhas nos laminados PPS-C: (a) não condicionado; (b) condicionado**.**.....102
FIGURA 4.9 - Estereofotomicrografias representativas da análise de falhas nos laminados epóxi-C: (a) não condicionado; (b) condicionado. 103
FIGURA 4.10 - Resultados de DMA para as amostras de PPS-C submetidas ao condicionamento higrotérmico: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta.....105
FIGURA 4.11 - Resultados de DMA para as amostras de epóxi-C submetidas ao condicionamento higrotérmico: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta.....106
FIGURA 4.12 - Resultado de TMA para amostras de PPS-C (a) e Epóxi-C (b). 110
FIGURA 4.13 - Resultados comparativos dos limites de resistência ao cisalhamento Interlaminar (ILSS) para os laminados condicionados em câmara de choque térmico por 1000, 2000, 3000 e 4000 ciclos com patamares de 10 minutos: a) PPS-C, b) epóxi-C.....112
FIGURA 4.14 - Microscopia óptica do compósito PPS-C após ensaio de ILSS: a) sem condicionamento; b) 1000 ciclos; c) 2000 ciclos; d) 3000 ciclos e e) 4000 ciclos.. ...114

FIGURA 4.15 - Microscopia óptica do compósito epóxi-C após ensaio de ILSS: a) sem condicionamento; b) 1000 ciclos; c) 2000 ciclos; d) 3000 ciclos e e) 4000 ciclos.. 115
FIGURA 4.16 - Resultados de DMA para as amostras de PPS-C submetidas ao choque térmico : a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta. ... 118
FIGURA 4.17 - Resultados de DMA para as amostras de epóxi-C submetidas ao choque térmico: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta. 119
FIGURA 4.18 - Resultado de TMA para amostras condicionadas por 2000 ciclos em choque térmico de PPS-C (a) e Epóxi-C (b). 121
FIGURA 4.19 - Resultados comparativos dos limites de resistência ao cisalhamento Interlaminar – ILSS nas cinco condições de condicionamento ambiental envolvidas neste item (sem condicionamento e condicionados em câmara higrotérmica seguido de choque térmico com ciclos de 1000, 2000, 3000 e 4000): a) PPS-C, b) epóxi-C..... 123
FIGURA 4.20 - Microscopia óptica do compósito PPS-C após ensaios de ILSS: a) sem condicionamento; b) higrotérmico seguido de 1000 ciclos; c) higrotérmico seguido de 2000 ciclos; d) higrotérmico seguido de 3000 ciclos e e) higrotérmico seguido de 4000 ciclos..... 125
FIGURA 4.21 - Microscopia óptica do compósito epóxi-C após ensaios de ILSS: a) sem condicionamento; b) higrotérmico seguido de 1000 ciclos; c) higrotérmico seguido de 2000 ciclos; d) higrotérmico seguido de 3000 ciclos e e) higrotérmico seguido de 4000 ciclos..... 126
FIGURA 4.22 - Resultados de DMA para as amostras de PPS-C submetidas ao condicionamento higrotérmico seguido de choque térmico: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta... 128
FIGURA 4.23 - Resultados de DMA para as amostras de epóxi-C submetidas ao condicionamento higrotérmico seguido de choque térmico: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta... 129
FIGURA 4.24 - Resultado de TMA para amostras condicionadas higrotermicamente e, posteriormente, por 1000 ciclos em choque térmico de PPS-C (a) e Epóxi-C (b).. 131
FIGURA 4.25 - Resultados comparativos dos limites de resistência ao cisalhamento Interlaminar – ILSS nas cinco condições de ensaio: a) PPS-C; b) Epóxi-C 134

FIGURA 4.26 - Microscopia óptica do compósito PPS-C após ensaios de ILSS: a) sem condicionamento; b) 1000 ciclos seguido de higrotérmica; c) 2000 ciclos seguido de higrotérmica; d) 3000 ciclos seguido de higrotérmica e e) 4000 ciclos seguido de higrotérmica..... 135
FIGURA 4.27 - Microscopia óptica do compósito Epóxi-C após ensaios de ILSS: a) sem condicionamento; b) 1000 ciclos seguido de higrotérmica; c) 2000 ciclos seguido de higrotérmica; d) 3000 ciclos seguido de higrotérmica e e) 4000 ciclos seguido de higrotérmica..... 136
FIGURA 4.28 - Resultados de DMA para as amostras de PPS-C submetidas ao choque térmico seguido de condicionamento higrotérmico: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta... 138
FIGURA 4.29 - Resultados de DMA para as amostras de epoxi-C submetidas ao choque térmico seguido de condicionamento higrotérmico: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta 139
FIGURA 4.30 - Resultados de TMA para amostras condicionadas por choque térmico em 1000 ciclos seguido de condicionamento higrotérmico: PPS-C (a) e Epóxi-C (b). 141
FIGURA 4.31 - Comparação dos resultados mecânicos dos laminados PPS-C e Epóxi-C condicionados: a) resistência à tração; b) resistência à compressão..... 148
FIGURA 4.31 - Microscopia óptica dos compósitos Epóxi-C e PPS-C após ensaios de tração: a) PPS-C sem condicionamento; b) PPS-C condicionado por ciclagem térmica; c) Epóxi-C sem condicionamento; d) Epóxi-C condicionado por ciclagem térmica.... 149

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Principais propriedades dos polímeros PEEK, PEI e PPS. 43

TABELA 3.1 - Principais especificações dos laminados utilizados neste trabalho 63

TABELA 4.1 - Resultados provenientes dos ensaios de digestão ácida para as amostras de PPS-C e epóxi-C. 91

TABELA 4.2 - Resultados de ganho de massa para os laminados PPS-C e epóxi-C, em % 93

TABELA 4.3 - Coeficiente de difusão e valores de n e D para os laminados em estudo. 97

TABELA 4.4 - Avaliação da T_g (°C) dos laminados de PPS-C e epóxi-C. 107

TABELA 4.5 - Avaliação por TMA dos laminados de PPS-C e epóxi-C. 110

TABELA 4.6 - Avaliação da T_g (°C) dos laminados de PPS-C e epóxi-C. 117

TABELA 4.7 - Avaliação por TMA dos laminados de PPS-C e epóxi-C condicionados por choque térmico 120

TABELA 4.8 - Avaliação da T_g (°C) dos laminados de PPS-C e epóxi-C. 130

TABELA 4.9 -Avaliação por TMA dos laminados de PPS-C e Epóxi-C condicionados higrotermicamente seguidos por choque térmico 132

TABELA 4.10 - Avaliação da T_g (°C) dos laminados de PPS-C e epóxi-C. 140

TABELA 4.11 - Avaliação por TMA dos laminados de PPS-C e Epóxi-C condicionados por choque térmico seguido de higrotérmica 142

TABELA 4.12 - Resumo dos principais resultados obtidos a partir dos condicionamentos higrotérmico, choque térmico, higrotérmico seguido de choque térmico e choque térmico seguido de higrotérmico, para o laminado PPS-C 144

TABELA 4.13 - Resumo dos principais resultados obtidos a partir dos condicionamentos higrotérmico, choque térmico, higrotérmico seguido de choque térmico e choque térmico seguido de higrotérmico, para o laminado epóxi 145

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
b	Largura do corpo de prova
Cdp	Corpo de prova
CTA	Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DMT	Departamento de Materiais e Tecnologia
DMTA	Análise Termo Dinâmico-Mecânica
DMT	Departamento de Materiais e Tecnologia
DSC	Calorimetria Exploratória de Varredura
E’	Módulo de armazenamento
E”	Módulo de perda
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
FC	Fibra de carbono
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
h	Espessura do corpo-de-prova
HS	Harness Satin
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
ILSS	*Interlaminar Shear Strength*
INEGI	Instituto de Mecânica e Gestão Industrial
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
mb	Massa da viga
mf	Massa da fibra
M	Percentual de massa
Ma	Massa do acelerômetro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mu	Massa da amostra úmida
n	Coeficiente de Fick

P_{max}	Força máxima
PEEK	Poli(éter-éter-cetona)
PEI	Poli(éter-imida)
PPS	Poli Sulfeto de Fenileno
PPS-C	Poli sulfeto de fenileno reforçado com fibras de carbono
T	Temperatura
TA	Thermal Analysis
tan δ	Fator de perda ou amortecimento (E"/E')
Tg	Temperatura de transição vítrea
TMA	Análise Termomecânica
TGA	Análise Termogravimétrica
UNESP	Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultra Violeta
α	Coeficiente de expansão térmica linear

FARIA, M. C. M. **Estudo das intempéries nas propriedades mecânicas e viscoelásticas de compósitos PPS/fibras de carbono e epóxi/fibras de carbono de uso aeronáutico.** 2012**.** 154f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

RESUMO

Durante o século XX os materiais compósitos estruturais receberam especial atenção dos pesquisadores, o que levou a uma rápida evolução tecnológica acarretando uma intensa procura e posterior obtenção de materiais com características mecânicas cada vez mais elevadas, principalmente no que diz respeito ao módulo de elasticidade e a resistência mecânica. Dessa forma, os materiais tradicionalmente aplicados em engenharia aeroespacial, como o aço e o alumínio entre outros, vêm sendo substituídos por uma nova classe de materiais denominada materiais compósitos, em particular os de matrizes poliméricas reforçadas com fibras contínuas, em resposta à impossibilidade de aumento de resistência e tenacidade nos materiais homogêneos associado a redução de massa específica. Entretanto, devido às aeronaves operarem em uma grande variedade de condições ambientais tais como: ar frio e seco, em condições quentes e úmidas e diferentes gradientes de temperatura, estas condições adversas sempre devem ser consideradas na utilização de materiais aeronáuticos. Portanto, torna-se extremamente importante a avaliação da resistência às intempéries por parte dos materiais a serem selecionados para aplicações estruturais, principalmente em estruturas primárias. Dentro desse contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência da temperatura e umidade em laminados de aplicação aeronáutica (PPS/fibras de carbono e epóxi/fibras de carbono), a partir da exposição desses materiais a ambientes agressivos (câmaras higrotérmica, de ciclagem térmica e de choque térmico) e, posteriormente, estudar a degradação das suas propriedades mecânicas por meio de ensaios de tração, compressão e cisalhamento interlaminar e das suas propriedades térmicas utilizando-se das técnicas de DMA e TMA. A partir dos resultados encontrados neste trabalho, foi observado que para os laminados de PPS/fibras de carbono nenhum condicionamento utilizado induziu diferenças significativas seja na temperatura de transição vítrea, seja no desempenho mecânico destes compósitos, o qualificando para aplicações aeronáuticas quanto a estes requesitos, entretanto, quando utilizada a sobreposição de condicionamentos (higrotérmico e choque térmico) em amostras de laminados de epóxi/fibras de carbono, foram observados aumentos significativos nos valores tanto de resistência mecânica quanto na temperatura de transição vítrea indicando que os laminados de resina epóxi, provavelmente, passaram por um processo de pós-cura quando da realização destes condicionamentos, sendo induzido um aumento de seu grau de reticulação.

PALAVRAS-CHAVE: compósitos poliméricos, propriedades mecânicas, propriedades viscoelásticas, intempéries.

FARIA, M. C. M. **Intemperie study on the mechanical and viscoelastic properties of PPS/carbon fiber and epoxy/carbon fiber composites of aeronautical use.** 2012**.** 154f. Thesis (PhD in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

ABSTRACT

During the 20th century the structural composites received special attention of the researchers leading to the very fast technological development of such materials. This way, occurred the preparation of materials with good mechanical properties, mainly concerning high mechanical strength and stiffness. So, the materials usually applied in aeronautical engineering, as steel and aluminium among others, have been substituted by a new class of materials, named composite materials, particularly polymeric matrix reinforced with continuous fibers answering the difficulty in increasing of mechanical strength and toughness in the homogeneous materials. Therefore, because the aircraft are always operating under different environment conditions such as dry and cold air, warm and wet conditions and large cyclical variations of temperature, these conditions have to be taken into consideration in the utilization of the aeronautical materials. However, it is extremely important the evaluation of the resistance of the materials to the intemperate weather to be selected for structural applications, mainly as primary structures. In this context the aim of this work was the evaluation the influence of intemperate weather in the laminates of aeronautical application (PPS/carbon fiber and epoxy/carbon fiber), submitting these materials to aggressive environment and study the degradation of their mechanical properties by tensile, compression and interlaminar shear tests as well as thermal properties by DMA and TMA. From these found results, it was observed that for PPS/carbon fiber laminates no one used conditioning generate significant differences in the glass transition temperature nor on the mechanical performance of its composite, qualifying this laminate for aeronautical application when its necessary this kind of requirements, therefore, when is used the overlap of hygrothermal and thermal shock conditioning in epoxy/carbon fiber laminates, it was observed significant increases in the values of mechanical resistance and glass transition temperature, indicating that the epoxy resin laminates, probably, had a post cured process when this thermoset specimen is submitted to these conditionings, being induced an increased of its reticulation degree.

KEY-WORDS: polymeric composites, mechanical properties, viscoelastic properties, intemperie.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 21
1.1 Considerações Iniciais 21
1.2 Objetivo 25
1.3 Motivação 25
1.4 Metodologia utilizada 26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 29
2.1 Considerações Iniciais 29
2.2 Compósitos estruturais de matrizes poliméricas 35
2.2.1 Compósitos de matriz termorrígida 37
2.2.1.1 Matriz polimérica termorrígida - epóxi 39
2.2.2 Compósitos poliméricos termoplásticos 40
2.2.2.1 Poli(Sulfeto de Fenileno) - Matriz termoplástica 42
2.3 Compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono 45
2.4 Interface 46
2.5 Propriedades mecânicas e viscoelásticas 48
2.6 Degradação de compósitos poliméricos 55
2.6.1 Efeitos da absorção de umidade a temperatura constante 60
2.6.2 Efeitos da variação de temperatura 61
3 MATERIAIS E MÉTODOS 65
3.1 Matérias-primas 65
3.2 Caracterização das matérias-primas 66
3.2.1 Caracterização morfológica 67
3.2.2 Avaliação físico-química 70
3.2.2.1 Digestão química da resina 70
3.3 Condicionamentos ambientais 71
3.3.1 Câmara higrotérmica 72
3.3.2 Câmara de choque térmico 74
3.3.3 Câmara de ciclagem térmica 75
3.4 Ensaios viscoelásticos e mecânicos 77

3.4.1 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) 77
3.4.2 Análise Termomecânica (TMA)..... 78
3.4.3 Ensaios de cisalhamento interlaminar por *short-beam* (ILSS)..... 81
3.4.4 Ensaios de tração 83
3.4.5 Ensaios de compressão 84
3.5 Análise Fractográfica..... 85
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 87
4.1 Caracterização inicial dos compósitos 87
4.1.1 Análise morfológica 87
4.1.2 Análises por disgestão ácida. 90
4.2 Efeitos dos condicionamentos ambientais..... 92
4.2.1 Efeito do condicionamento higrotérmico 92
4.2.1.1 Absorção de umidade 92
4.2.1.2 Comportamento mecânico..... 98
4.2.1.3 Comportamento viscoelástico 104
4.2.1.4 Análise Termomecânica (TMA)..... 108
4.2.2 Efeito do condicionamento por choque térmico..... 111
4.2.2.1 Comportamento mecânico..... 111
4.2.2.1.1 Cisalhamento interlaminar por “short-beam”..... 111
4.2.2.2 Comportamento viscoelástico 116
4.2.2.3 Análise termomecânica (TMA)..... 120
4.2.3 Efeito da alternância de diferentes condicionamentos ambientais..... 122
4.2.3.1 Condicionamento higrotérmico seguido de choque térmico..... 122
4.2.3.1.1 Comportamento mecânico..... 122
4.2.3.1.2 Comportamento viscoelástico 127
4.2.3.1.2 Análise Termomecânica (TMA)..... 130
4.2.3.2 Condicionamento por choque térmico seguido de higrotérmico 133
4.2.3.2.1 Comportamento mecânico..... 133
4.2.3.2.2 Comportamento viscoelástico 137
4.2.3.2.3 Análise Termomecânica (TMA)..... 140
4.2.3.3 Avaliação das condições mais agressivas de condicionamento 142

4.2.3.4 Condicionamento por Ciclagem Térmica.....146
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....150
5.1 Conclusões.....150
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....152
5.3 Trabalhos Técnico-Científicos Gerados.....153
5.3 Publicados.....153
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 155

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Iniciais

O progresso científico decorrente do contínuo desenvolvimento no estudo das propriedades dos materiais existentes e de novos materiais surge devido à necessidade da melhoria do desempenho das estruturas e equipamentos, fornecendo oportunidades para o crescimento de novas tecnologias (MARTINS, 2009).

Dentro deste contexto, durante o século XX foi observada uma rápida evolução tecnológica que levou a uma intensa procura e posterior obtenção de materiais homogêneos com características mecânicas cada vez mais elevadas, principalmente no que diz respeito ao módulo de elasticidade e a resistência mecânica. Entretanto, mesmo nos materiais mais sofisticados, verifica-se que o aumento da resistência geralmente corresponde a um aumento de sua fragilidade associado à rigidez do sistema traduzindo-se, muitas vezes, na inaplicabilidade estrutural destes materiais (REINA, 2002). De forma a satisfazer essa crescente procura e exigência, os materiais tradicionalmente aplicados em engenharia, como o aço, o alumínio, entre outros, vêm sendo substituídos por uma nova classe de materiais denominada materiais compósitos, em particular, os de matrizes poliméricas reforçadas com fibras contínuas, para dar resposta à impossibilidade de aumento de resistência e tenacidade nos materiais homogêneos (DINIS, 2009).

A manufatura dos materiais compósitos baseia-se em uma idéia simples de combinar e colocar em serviço dois ou mais materiais macro-constituintes distintos que, geralmente, diferem em composição química e/ou física, com o objetivo de se obter propriedades específicas, diferentes daquelas que cada constituinte apresenta quando avaliado separadamente, tendo uma interface reconhecível entre os componentes. Cada um dos constituintes mantém suas propriedades físicas e químicas, embora o material resultante dessa combinação apresente propriedades superiores às

dos constituintes separadamente (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Atualmente, os compósitos são considerados materiais de engenharia heterogêneos e multifásicos, nos quais pelo menos um dos componentes fornece a resistência ao esforço, enquanto que o outro atua como meio de transferência dos esforços, denominado como componente matricial ou matriz.

Os compósitos poliméricos avançados são materiais de engenharia constituídos de fibras de reforço dispersas em uma matriz polimérica, com orientação definida ou não, ocupando a maior fração em volume do material (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011). Estes apresentam, porém, um comportamento mecânico bastante complexo devido à sua heterogeneidade e anisotropia e, além disso, fibras e matriz possuem características bastante distintas entre si. Por exemplo, as fibras cerâmicas, geralmente constituídas de boro, grafite, vidro ou carbono, exibem um comportamento praticamente elástico, enquanto que a matriz polimérica exibe um comportamento viscoelástico fortemente dependente das condições ambientais (OLIVEIRA, 2004).

O grande interesse em relação aos materiais compósitos deve-se primeiramente às suas propriedades mais atrativas, como elevada resistência e módulo de elasticidade específicos, o que, potencialmente, resulta em grande alteração de peso, garantindo estruturas extremamente rígidas e leves. Estas propriedades, aliadas à sua excelente resistência à fadiga, fácil conformabilidade, boa resistência à corrosão, baixo coeficiente de expansão térmica e boas características de amortecimento, torna os materiais compósitos ideais para ambientes de condições severas. Devido à sua heterogeneidade, as propriedades dos compósitos estruturais podem ser ajustadas aos requisitos de projeto baseado na escolha: do material da matriz; do material das fibras; da orientação das fibras e da sua fração volumétrica em cada lâmina, do número de lâminas e da sua sequência de empilhamento (REINA, 2002).

Uma das principais vantagens apresentadas pelos materiais compósitos, porém,

reside na possibilidade de se projetar o material para cada situação desejada, não apenas em termos de sua estrutura, mas também de sua própria constituição. Desta forma, as fibras podem ser arranjadas de acordo com as condições de carregamento e, assim sendo, tanto a estrutura quanto seus componentes podem ser otimizados para um melhor desempenho.

Para o projeto de estruturas em compósitos é essencial que o projetista conheça, além das características mecânicas como resistência e rigidez, o comportamento do material durante a sua vida útil, assim como as mudanças que poderão ocorrer sob as condições de serviço requeridas em uma determinada aplicação. Se estas mudanças forem conhecidas antecipadamente, poderão ser levadas em consideração durante a fase de elaboração do projeto e os limites aceitáveis de resistência e deformação poderão ser estimados para toda a vida útil da estrutura (OLIVEIRA, 2004;OFFRINGA, 1996; BOTELHO, 2002; DAMATO, 2010).

Na indústria aeronáutica, o emprego de compósitos poliméricos avançados abrange desde componentes estruturais como empenagens verticais e horizontais, nervuras de asas e fuselagens de grandes aeronaves comerciais até estruturas secundárias, como por exemplo: peças de acabamento interno; tubulações de ar condicionado entre outros. Exemplos significativos destas aplicações podem ser encontrados na aeronave Boeing-787, ilustrada na Figura 1.1, a qual vem sendo produzida com aproximadamente 50% de materiais compósitos, 20% de alumínio, 15% de titânio, 10% de aço e 5 % de outros materiais. Esta aeronave apresenta um custo por milha 12% inferior quando comparado a outras aeronaves de mesmo porte, graças à sua estrutura constituída de materiais compósitos, pesando apenas 130 toneladas, contra 180 toneladas do A330, que é considerado um concorrente direto. Além disso, o consumo de combustível do 787 é 20% menor quando comparado com seus concorrentes (MOTA, 2011).



Figura 1.1. Aeronave produzida pela BOEING modelo B-787 (MOTA, 2011).

Em se tratando de aplicações aeronáuticas, torna-se extremamente importante a avaliação da resistência às intempéries por parte dos materiais selecionados para aplicações estruturais, principalmente em estruturas primárias. Os compósitos estruturais de uso aeronáutico e espacial, quando submetidos às condições de serviço, são expostos a uma grande variedade de condições ambientais em serviço tais como: incidência de radiação ultravioleta (UV), variações súbitas de temperatura, absorção de umidade, dentre outros (FARIA, 2008; DAMATO, 2010; MAZUR, 2010). Assim sendo, conhecer os efeitos do envelhecimento sobre os materiais compósitos é fundamental para sua utilização em estruturas utilizadas na indústria aeroespacial.

Os mecanismos que controlam a durabilidade dos compósitos incluem alterações físicas e químicas na matriz polimérica, redução de resistência e rigidez das fibras, além da perda da aderência na interface fibra-matriz (OLIVEIRA, 2004; LIAO et. al., 1999). Considera-se que nas condições ambientais de serviço das estruturas, tanto fibra quanto matriz podem ser afetadas por umidade, oscilações de temperatura, radiação UV e agentes químicos como sais e ácidos. Do ponto de vista da engenharia estrutural, é importante conhecer quais propriedades são alteradas pelos processos de envelhecimento e de que maneira estas alterações ocorrem. A degradação devida ao envelhecimento dos materiais compósitos ocorre em diferentes ambientes e condições de serviço e limita severamente a durabilidade das estruturas que empregam estes materiais em sua constituição. Usualmente, existem acoplamentos dos efeitos da

degradação química, térmica e radiação UV em associação com as tensões mecânicas atuantes (OLIVEIRA, 2004, FARIA, 2008).

1.2. Objetivo

O objetivo desse trabalho foi avaliar os efeitos das intempéries em laminados de aplicação aeronáutica (fibras de carbono/PPS e fibras de carbono/Epóxi), a partir da exposição desses materiais em ambientes agressivos e, posteriormente, estudar a degradação das suas propriedades mecânicas e viscoelásticas.

1.3. Motivação

Os motivos mais relevantes que justificam a elaboração do presente trabalho são:

- aprimoramento do conhecimento na área de estudo dos efeitos dos condicionamentos ambientais em materiais compósitos para uso aeronáutico visando a obtenção de dados que permitam a substituição das tradicionais ligas metálicas;

- avaliação das propriedades mecânicas e viscoelásticas sob condições ambientais adversas;

- contribuição para o desenvolvimento de tecnologia de fabricação e utilização de materiais estratégicos a partir da obtenção de um banco de dados que permita prever a resposta de compósitos poliméricos quando submetidos a ambientes agressivos.

1.4. Metodologia Utilizada

O presente trabalho foi executado, de maneira sistemática, adotando as etapas relacionadas na Figura 1.2. Além deste capítulo (Capítulo 1 - Introdução), o conteúdo deste trabalho encontra-se estruturado em outros 5 Capítulos e um apêndice, como se segue:

No Capítulo 2, Revisão Bibliográfica, é apresentada uma pesquisa sobre o estado da arte em compósitos termoplásticos e termorrígidos, os principais condicionamentos ambientais envolvidos em materiais com aplicações aeronáuticas e as principais características dos ensaios mecânicos e viscoelásticos utilizados neste trabalho.

O Capítulo 3, Materiais e Métodos, apresenta, de forma sistemática, a metodologia utilizada nesta pesquisa, enfatizando:

- material utilizado;
- análise preliminar da matéria-prima como recebida via ensaios de microscopia óptica, inspeção por ultrassom, e digestão ácida;
- condicionamentos ambientais utilizados em câmaras higrotérmica, de choque térmico e de ciclagem térmica;
- avaliações térmicas, via análises de DMA e TMA, e mecânica, via ensaios de tração e de cisalhamento ILSS dos laminados antes e após a realização dos condicionamentos ambientais;
- avaliação fractográfica dos laminados após a realização dos ensaios mecânicos.

Já no Capítulo 4, é apresentada uma discussão criteriosa dos resultados obtidos neste trabalho. Parte das discussões e conclusões aqui apresentadas já foram publicadas em congressos nacionais e internacionais.

Como Capítulo 5, encontram-se as considerações finais contendo: as conclusões e sugestões para trabalhos futuros, assim como a produção científica gerada.

O Capítulo 6 apresenta toda a bibliografia consultada segundo a norma ABNT NBR 10520 de 2007. Por fim, no Apêndice A encontra-se o procedimento utilizado no ensaio de digestão ácida para a avaliação do teor volumétrico de fibras.

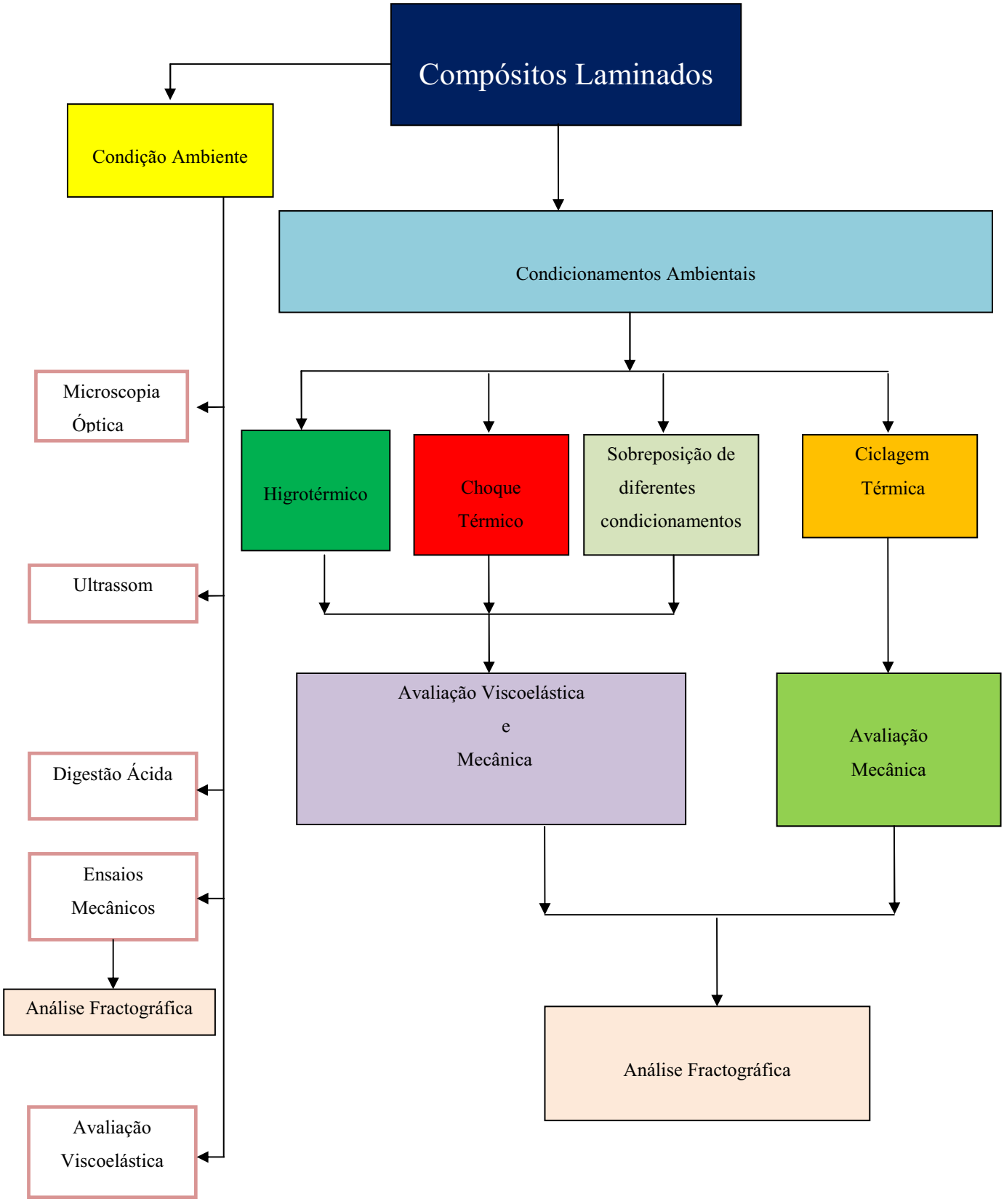


Figura 1.2. Etapas de execução do presente trabalho.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Considerações iniciais

Muitos dos avanços tecnológicos ocorridos ao longo da evolução da sociedade moderna aconteceram devido às opções oferecidas pelos novos materiais desenvolvidos pelo homem. O século XX presenciou o emergir, o desenvolvimento e a introdução, de modo definitivo, dos materiais compósitos na indústria aeroespacial.

A seguir é apresentado um breve relato da evolução dos materiais compósitos.

História dos Materiais Compósitos Avançados

1932 - DuPont lança um polímero baseado em poliamida termoplástica, patenteado como nylon 6,6.

1936 - DuPont patenteia uma resina poliéster insaturada.
Fibra de vidro é patenteada pela Owens Illinois e Corning Glass.

1937 - Ray Greene constrói o primeiro veleiro utilizando fibra de vidro e resina poliéster.

1938 - P. Castan e S. Greenlee obtém a primeira patente de resina epóxi.

1942 - Owens-Corning começa a fabricar, em fibra de vidro/poliéster, partes para aviões utilizados na II Grande Guerra Mundial.
Ray Greene produz, em fibra de vidro/poliéster, a aeronave Day Sailer.

1944 - Primeira aeronave com fuselagem em fibra de vidro voa na base da força aérea americana de Wright-Patterson. Forças aliadas desembarcam na Normandia em

embarcações feitas com componentes em fibra de vidro.

1945 - Mais de 3 mil toneladas de fibra de vidro são produzidas para aplicações militares.

Hartzell inicia a construção de pás de hélices utilizando material compósito.

1946 - Ciba comercializa a primeira resina epóxi.

1947 - Utilização de fibra de vidro/poliéster na fabricação de motores de foguete.

1948 - Alguns milhares de veleiros são produzidos utilizando fibra de vidro.

1950 - Goldsworthy desenvolve o processo de fabricação de compósitos a partir do processo de pultrusão.

Método Marco para infusão de resina líquida na fabricação de compósitos é patenteado pela Muskat.

Compósitos de fibra de vidro são utilizados na indústria química devido à sua elevada resistência quanto à corrosão.

1953 - O Chevy Corvette é o primeiro automóvel com corpo fabricado inteiramente em fibra de vidro.

1957 - Cientistas inventam a fibra de carbono utilizando algodão e fibra de celulose.

1958 - Satin-Goben produz pás de hélice de helicóptero para o modelo Alouette II em Chambery/França.

1959 - Smith patenteia o processo de modelagem a vácuo para grandes estruturas em fibra de vidro.

1961 - Fabricação das primeiras fibras de carbono utilizando poliacrilonitrila (PAN).

1964 - H301 Libelle (Dragonfly) é o primeiro planador construído com 100% de fibra de vidro a receber um certificado nos EUA e na Alemanha.

Geringer recebe a patente do processo RTM (*Resin Transfer Molding*).

1969 - Espumas rígidas são utilizadas como núcleo em laminação de painéis.

Lemes processados em epóxi e fibra de Boro são utilizados em um caça F-4 fabricado pela General Dynamics.

Windecker AC-7, primeiro avião feito em material compósito a receber certificação da FAA.

1971 - DuPont lança o Kevlar® (fibra de aramida).

Pequenas amostras de fibra de carbono fabricadas com PAN são comercializadas pela indústria.

Empresa Excel desenvolve o primeiro esqui produzido com um núcleo em honeycomb.

1973 - Início do desenvolvimento de varas de pesca e eixos de taco de golfe produzidos com fibra de carbono.

Desenvolvimento do primeiro esqui de água feito com fibra de vidro e núcleo de espuma.

1974 - Lockheed fornece o primeiro Hercules C-130 para a USAF com asas produzidas em epóxi e fibra de Boro.

1975 - Primeiro quadro de bicicleta produzido com tubos de carbono produzidos e comercializados pela Exxon Graftek.

1976 - Primeiro vôo do caça VOUGHT A-7D CORCER II, fabricado com asas em

grafite, Boro e epóxi.

1977 - Bill Lear desenvolve o Lear Fan, a primeira aeronave construída em fibra de carbono e epóxi. Este avião nunca recebeu certificação, no entanto quase todos os aviões fabricados com materiais compósitos nos dias de hoje usam algumas tecnologias desenvolvidas para o Lear Fan.

1978 - Hartzell reintroduz as hélices de materiais compósitos para o avião CASA 212.

1981 - John Barnard projeta e a Hercules Aerospace constrói o primeiro chassi monocoque de carbono para a McLaren F1 Racing Team.

1982 - Cinco aeronaves Boeing 737-200 entram em serviço utilizando estabilizadores horizontais fabricados em materiais compósitos.

1985 - Fabricante de bicicletas Trek começa a produzir, em larga escala, bicicletas em fibra de carbono.

Airbus A310 é o primeiro avião comercial fabricado com caixa de torção feita em fibra de carbono e epóxi.

1986 - Voyager, uma aeronave construída com fibra de carbono e resina epóxi, faz o primeiro vôo ao redor do mundo sem a necessidade de reabastecimento.

1987 - 350 componentes feitos com compósitos, principalmente de estruturas secundárias, passam a fazer parte de aeronaves destinadas a vôos comerciais.

1988 - O avião BEECH STARSHIP é a primeira aeronave com asa e fuselagem em fibra de carbono a receber certificação da FAA.
- Airbus A-320 é o primeiro avião comercial a entrar em serviço com uma cauda vertical construída 100% em compósito.

1989 - O bombardeiro B-2 faz seu primeiro voo. Primeira aeronave a utilizar materiais compósitos em toda sua estrutura e fuselagem.

1992 - Primeira ponte para pedestres construída 100% com compósitos é instalada em Aberfeldy, Escócia.

1995 - Boeing 777 entra em serviço. Primeiro jato comercial com toda a cauda construída 100% em materiais compósitos.

1996 - Primeira ponte veicular construída utilizando 100% de materiais compósitos em Russell, USA.

2002 - Airbus A-340 entra em serviço como a primeira aeronave a substituir alumínio por compósitos termoplásticos em seus componentes da asa.

2005 - Primeiro voo do Airbus A-380. Primeiro grande jato comercial que possui caixa de torção feita 100% em fibra de carbono.

2010 - Nasce a **Rocarbon Composites**. Primeira empresa brasileira de engenharia em Materiais Compósitos Avançados a obter certificação **Abaris Advanced Composite Training** para design, construção e reparo utilizando esses materiais.

Em meados do século XX a classe de materiais compósitos iniciou a sua caminhada de sucesso e daí em diante a sua aplicação industrial não parou mais de crescer. Atualmente, dentre os materiais de engenharia disponíveis, os materiais compósitos ocupam um lugar de destaque, desde a fabricação de artigos simples utilizados no cotidiano até aplicações em estruturas e componentes para a indústria aeroespacial (ALMEIDA, 2010; DIACENO, 2010). Este fato se deve basicamente às vantagens que estes possuem em relação aos materiais tradicionais, dentre as quais se

sobressaem sua facilidade de processamento, elevadas rigidez e resistência mecânica e seu baixo peso específico, principalmente em se tratando de compósitos constituídos de matrizes poliméricas (MOURA, MORAIS, MAGALHÃES, 2005).

Leitão (2007) define genericamente compósito como materiais formados pela combinação, em escala macroscópica, de dois ou mais materiais distintos. Assim, os compósitos poliméricos são constituídos basicamente por dois componentes: a matriz polimérica, que pode ser termoplástica ou termorrígida e o reforço, que pode estar na forma de fibras contínuas, curtas ou de particulados. Este material pode também ser definido como um material em que os seus constituintes, ou seja, a fibra e a matriz, não conseguem atender, separadamente, os requisitos exigidos de propriedades para uma determinada solicitação, mas que quando unidos produzem uma adequada resistência aos esforços impostos ao material (MATHEUS, RAWLINGS, 1994; TINÔ, 2010, MARINUCCI, 2011).

De acordo com Moura (2005), apesar do papel fundamental no desempenho dos compósitos, devido à sua pequena seção resistente, as fibras não podem ser diretamente utilizadas em aplicações estruturais de engenharia. De fato, cabem à matriz as funções essenciais de dar forma estável ao compósito, de assegurar a distribuição eficiente de carga pelas fibras e de proteger as superfícies das mesmas.

Ainda segundo Moura (2005), os materiais compósitos podem classificar-se segundo vários critérios, sendo o critério que utiliza o tipo de matriz um dos mais utilizados. A facilidade do processamento e a baixa densidade dos polímeros (geralmente abaixo de 1,2 g/cm^3) fazem com que os compósitos de matriz polimérica sejam atualmente os mais utilizados quando o desempenho mecânico específico é necessário. Segundo Nogueira (2004), tanto a matriz polimérica quanto o reforço retêm suas identidades individuais, podendo estes serem fisicamente identificados apresentando, porém, uma interface entre eles, o que lhes confere uma atuação única na aplicação final do conjunto.

Desta forma, em materiais compósitos, com uma ou mais fases contínuas, um importante constituinte a ser considerado consiste na interface entre o reforço e a matriz. A interface é a região bidimensional onde ocorre o contato entre os componentes do compósito. Esta região é a primeira responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar falhas prematuras, comprometendo o desempenho do material. Portanto, além das propriedades individuais de cada componente do compósito, a interface deve ser a mais adequada possível visando aperfeiçoar a combinação das propriedades envolvidas. A preocupação com a interface fez com que a tecnologia de fabricação de materiais compósitos desenvolvesse processos e/ou produtos para facilitar a acoplagem dos componentes da região interfacial (BURAKOWSKI, 2001).

De modo a atender as exigências de uso de materiais nas indústrias aeronáutica e espacial como segurança em vôo, maior eficiência de equipamentos de rastreamento, hoje a aplicação tanto de compósitos termoplásticos quanto termorrígidos em determinadas regiões de uma aeronave tem que atender a severos requisitos de resistência mecânica em uma faixa de - 60 ºC a +80ºC (BOTELHO, 2002).

2.2. Compósitos estruturais de matrizes poliméricas

Quando a combinação do reforço e da matriz polimérica confere ao compósito menores valores de massa específica e maiores valores de resistência mecânica e rigidez, esses materiais são denominados compósitos poliméricos estruturais, fazendo parte dos compósitos avançados (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Os compósitos estruturais, segundo Leitão (2007), foram inicialmente utilizados na indústria aeronáutica no início da década de 70 do século XX para atender a demanda de estruturas de baixo peso com elevados valores de resistência e módulo de elasticidade, que eram requisitos de aeronaves comerciais como os Boeing 757, 767 e

777, inclusive num projeto mais moderno para a época, como o Airbus A320, que apresenta vários componentes estruturais fabricados em compósitos.

Leitão (2007, *apud* CHAWLA 1998), relata que a diminuição de peso alcançado a partir da substituição de estruturas metálicas por estruturas processadas utilizando compósitos poliméricos na construção da aeronave Boeing 767 foi de aproximadamente uma tonelada. Atualmente, conforme citado na *homepage* Vince Kelly´s Carbon Fiber (2006), a aeronave Boeing 787 vem utilizando uma grande quantidade de materiais compósitos poliméricos, principalmente utilizando como reforço fibra de carbono em sua estrutura alcançando, consequentemente, uma economia de combustível de cerca de 25% quando comparado a outras aeronaves comerciais de mesmo porte (TARPANI, 2009).

De acordo com Rezende, Costa e Botelho (2011), os materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras de alto desempenho vêm se destacando como uma classe importante de material estrutural, em substituição aos materiais metálicos no processamento de muitos componentes nos quais o peso é crítico, principalmente na indústria aeronáutica. Devido à baixa massa específica, às suas excelentes propriedades mecânicas e por permitir ao projetista a flexibilidade de produzir peças complexas com propriedades locais específicas, os compósitos têm conquistado cada vez mais espaço em aplicações como material de engenharia.

Ainda segundo a literatura (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011), dentre as características dos compósitos poliméricos destacam-se a sua maior resistência específica, ou seja, a sua elevada resistência aliada a uma economia de massa, quando comparados aos materiais convencionais, além de suas elevadas resistências à corrosão e à fadiga, moldagem de peças de formatos complexos e orientação das fibras em direções desejadas.

As matrizes poliméricas são classificadas por diversas formas. As mais comuns

envolvem a estrutura química, método de preparação, comportamento mecânico e características tecnológicas. Tanto os termoplásticos, quanto os termorrígidos usufruem dos benefícios oferecidos pelas fibras como elemento de reforço, porém, possuem propriedades e processamentos característicos. Mesmo com os avanços tecnológicos atuais, uma das limitações dos materiais poliméricos para sua utilização industrial encontra-se associada à sua utilização em temperaturas acima da transição vítrea (T_g). Esta limitação não ocorre somente devido às propriedades mecânicas serem afetadas pelas elevadas temperaturas de utilização, mas também por conta da maior propensão à fluência e, principalmente, pelo dano permanente causado pela degradação térmica e oxidativa ao material polimérico. Assim, dois sistemas de matrizes podem ser utilizados em compósitos poliméricos: matrizes termoplásticas e matrizes termorrígidas, as quais necessitam de uma avaliação técnica que depende da aplicação (processo) e de seu custo associado (LEITÃO, 2007).

2.2.1. Compósitos de matriz termorrígida

Segundo os autores Moura, Morais, Magalhães, (2005) as matrizes dos compósitos classificados como termorrígidos são constituídas por polímeros que exibem reações de cura, em que as moléculas formam estruturas tridimensionais bastante rígidas constituídas de ligações covalentes, portanto, não podem ser reprocessadas, uma vez que após curadas assumem forma permanente. Estes polímeros, também designados por termoendurecíveis ou termofixos são frequentemente fornecidos para processamento sob a forma de uma mistura de dois ou três componentes: resina, acelerador e catalisador. Quando estes componentes são misturados na proporção adequada, dá-se a reação de cura, e a constituição da estrutura tridimensional. Alguns sistemas de resina requerem a aplicação adicional de calor e pressão para se efetuar a cura, em outras, porém, a cura ocorre à temperatura ambiente. Como exemplos de resinas termorrígidas, têm-se as resinas fenólicas, poliésteres, furfurílicas e epóxi. As resinas do tipo epóxi possuem grande aplicação na indústria aeronáutica devido à combinação de propriedades mecânicas oferecidas

quando são reforçadas por fibras contínuas.

Um ciclo adequado de cura para qualquer processo pode ser determinado a partir de análises reológicas e térmicas. Entre as variáveis a serem consideradas incluem-se o tipo e a concentração de agentes de cura, acelerador ou catalisador, tempo, pressão e temperatura de cura, cura única ou em várias etapas com pós-cura e a interação destes fatores. Normalmente, a propriedade de cada resina é otimizada independentemente e a prática usual é estabelecer condições que resultem numa combinação de propriedades desejáveis. As resinas termorrígidas, quando curadas, não podem mais serem fundidas ou dissolvidas. Portanto, estas perdem suas propriedades elásticas quando aquecidas na temperatura de transição vítrea, tornando-se limitada para uso de componentes estruturais; porém, tem melhor estabilidade dimensional, resistência ao calor, e resistências química e elétrica quando comparadas às matrizes termoplásticas. O processo de cura dos materiais compósitos à base de matrizes termorrígidas geralmente ocorre de forma exotérmica e, devido às variações de temperatura envolvidas e nos diferentes coeficientes de expansão térmica entre a matriz e o reforço, podem surgir tensões residuais no material. Estas tensões conhecidas como "tensões de cura", costumam favorecer o aparecimento de microtrincas quando da solicitação de cargas externas (RODRIGUES, 2007).

Contudo, as propriedades mecânicas das resinas tendem a melhorar com um tratamento de pós-cura a altas temperaturas. Uma das principais vantagens das resinas termorrígidas é a maior facilidade de impregnação do reforço, dado que antes da cura, estas apresentam viscosidades bastante inferiores à dos termoplásticos.

As matrizes termorrígidas vêm sendo muito utilizadas na fabricação dos compósitos estruturais de uso aeronáutico devido, principalmente, à resistência a solventes e às temperaturas de serviço mais elevadas apresentadas por elas. Dentre as resinas termorrígidas mais utilizadas podem-se destacar as epóxis, fenólicas, bismaleimidas, benzoxazinas e poliimidas. As resinas epóxis apresentam boas propriedades mecânicas, elevada resistência química, baixa absorção de umidade e são de baixo custo (COSTA, 2005; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

2.2.1.1. Matriz polimérica termorrígida - epóxi

Ortiz (2008), afirma que uma das famílias de resinas termorrígidas mais conhecidas é a da resina epóxi. Segundo Costa (2005), estas resinas foram introduzidas no mercado após a Segunda Guerra Mundial e podem ser consideradas como um avanço tecnológico sobre outros materiais termorrígidos, como as resinas fenólicas e poliésteres, por superarem algumas de suas propriedades mecânicas e químicas ultrapassando-as, assim, em um grande número de aplicações.

Os sistemas de resina epóxi são formados por uma resina básica, também chamada de pré-polímero, por um agente de cura (ou endurecedor) e, eventualmente, por um acelerador de reação. A essa formulação básica podem ainda ser acrescentados outros produtos, tais como: diluentes, agentes anti-espumantes, cargas, entre outros (COSTA, 2005; JUNIOR, 2006; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

O termo genérico "epóxi" refere-se ao grupo químico caracterizado por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono unidos entre si (anéis de oxirano) como ilustrado na Figura 2.1 (LEE, NEVILLE, 1967).

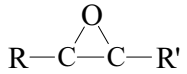


Figura 2.1 – Estrutura geral da resina epóxi (LEE, NEVILLE, 1967).

Uma das resinas epóxi mais utilizadas é a baseada no diglicidil éter de bisfenol-A (Figura 2.2), conhecida pela abreviação DGEBA (*Diglycidyl Ether of Bisphenol A*), sendo esta obtida a partir da reação entre epicloridrina e o bisfenol-A na presença de um catalisador alcalino (MARQUES, 2010; MOTA, 2011).

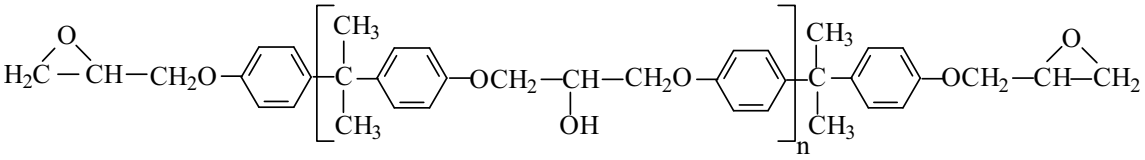


Figura 2.2 - Representação da estrutura química de uma resina epóxi do tipo DGEBA (MOTA, 2011).

De acordo com Rezende, Costa, Botelho (2011), dentre as vantagens dos sistemas epóxis destacam-se também as excelentes propriedades associadas às fibras, o seu bom comportamento térmico, boa estabilidade dimensional, baixa contração na cura, excelente aderência aos materiais metálicos, boa resistência à abrasão, bom isolamento elétrico, e por serem autoextinguíveis. As desvantagens associadas a estes sistemas consistem em: apresentarem um tempo de cura prolongado; necessidade de preparação de moldes específicos e do uso de um bom desmoldante; a temperatura de operação limitada em determinadas aplicações e a baixa resistência química aos ácidos sulfúrico e nítrico, a cetonas e solventes clorados.

2.2.2. Compósitos poliméricos termoplásticos

A maioria dos polímeros empregados como matrizes para os compósitos termoplásticos são formados a partir de macromoléculas individuais lineares sem qualquer reticulação entre si. Estas moléculas de grandes dimensões são mantidas nas suas posições por meio de ligações secundárias (forças intermoleculares), tais como forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio (MOURA, MORAIS, MAGALHÃES, 2005; BISMARCK, HOFMEIER, DÖRNER, 2007).

De acordo com a literatura (LEITÃO, 2007), quando se aquecem os polímeros termoplásticos, estas ligações são temporariamente quebradas e passa a existir uma maior mobilidade molecular que permite sua reconformação com mudança de estado físico da matéria. Com o resfriamento posterior, o estado físico anterior é

reestabelecido, uma vez que as ligações secundárias são também reestabelecidas.

Moura, Morais, Magalhães (2005), afirmam que em geral os termoplásticos se destacam por apresentarem maior resistência ao impacto, maior tenacidade à fratura e menor absorção de água, quando comparados com os polímeros termorrígidos.

As matrizes termoplásticas podem ser processadas por injeção ou por termoformagem e, desta forma, podem ser recicladas, o que constitui em um ponto importante nos dias de hoje. A expansão na utilização dos compósitos constituídos de matriz termoplástica sempre foi limitada pela maior dificuldade em se impregnar completamente os reforços contínuos (BEUKERS, 2003; MOURA, MORAIS, MAGALHÃES, 2005).

Segundo Mazur (2010), apesar dos polímeros termorrígidos serem os principais responsáveis pela maior demanda de matrizes utilizadas no processamento de compósitos poliméricos, os polímeros termoplásticos têm continuamente se mantido como uma interessante alternativa para aplicações estruturais, devido à sua maior tenacidade à fratura, maior resistência ao impacto e maior tolerância a danos quando comparados aos termorrígidos.

Ainda de acordo com Franco (2008) recentes avanços melhoraram as propriedades mecânicas e térmicas das matrizes termoplásticas, facilitando o emprego deste tipo de material como matriz para compósitos estruturais. Esses avanços tornaram-nas mais competitivas com as resinas termorrígidas tradicionais, especialmente para a indústria de transporte, onde estas são utilizadas em painéis, armações de portas, engrenagens, etc. O aumento do peso molecular e da cristalinidade das matrizes termoplásticas gerou um consequente aumento da temperatura de fusão cristalina para esta classe de materiais, aumentando a gama de temperaturas de serviço, além de melhorar as propriedades mecânicas dos mesmos.

Também segundo Franco (2008), a utilização de matrizes termoplásticas como matriz em compósitos estruturais melhora a dureza e a resistência ao impacto. Além disso, esses compósitos podem ser reciclados tanto antes como após terem sido processados, e o processo de conformação é feito de maneira rápida e em apenas uma única operação.

Rezende, Costa, Botelho (2011) afirmam que o objetivo dos compósitos termoplásticos de atender às exigências do uso de materiais na indústria aeronáutica e espacial, como segurança em vôo e maior eficiência de equipamentos de rastreamento, dentre outras, e atualmente a aplicação dos mesmos em determinadas regiões da aeronave, deve atender a requisitos de resistência mecânica em uma faixa de temperatura que varia de - 60°C a +80°C, dependendo de sua aplicação. Em função disso, vários polímeros estão sendo utilizados visando a obtenção de compósitos poliméricos, e dentre estes se destaca o poli(sulfeto de fenileno).

2.2.2.1. Poli(Sulfeto de Fenileno) - Matriz termoplástica

O poli(sulfeto de fenileno), ou PPS, tem atraído um considerável interesse como polímero de engenharia, devido aos seus valores de módulo de elasticidade e resistência à tração e à sua boa estabilidade dimensional. Muitas de suas aplicações são determinadas a partir de sua elevada temperatura de deflexão (aproximadamente 227°C), de sua resistência à chama e de sua estabilidade mesmo na presença de líquidos orgânicos (WIEBECK; HARADA, 2005; MARQUES, 2010).

Estas propriedades fazem do PPS um polímero particularmente útil nas indústrias automotiva e eletrônica, sendo largamente utilizado na fabricação de válvulas de esfera, conexões elétricas, componentes para baterias e telefones, cabos de fibra óptica, componentes eletrônicos e como matriz termoplástica para compósitos avançados (WIEBECK, HARADA, 2005).

A estrutura cristalina do PPS é ortorrômbica e a sua repetição intramolecular reflete na extensão da cadeia principal em que o grupo sulfeto define uma conformação ziguezague planar (BURAKOWSKI, 2001; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

As transições térmicas para este polímero ocorrem excepcionalmente em elevadas temperaturas, quando comparado a polímeros alifáticos, devido à restrita mobilidade da cadeia imposta pela presença de grupos fenil na cadeia principal. As propriedades dos polímeros semicristalinos, como o PPS, dependem do grau de cristalinidade e da morfologia da estrutura polimérica (BURAKOWSKI, 2001).

O poli(sulfeto de fenileno) (PPS) foi obtido no final do século XIX, como evidenciado nos estudos de Friedel e Crafts, sendo recente a sua utilização na indústria. Entre os anos de 1940 e 1950, diversas tentativas para a produção desse material falharam. Apenas em 1967, a empresa Phillips Petroleum Company estabeleceu um método de obtenção do PPS por meio da síntese do para-dicloro-benzeno e sulfeto de sódio. O desenvolvimento desse processo marcou o início da sua comercialização em escala industrial, a partir de 1972 (WIEBECK; HARADA, 2005).

O poli(sulfeto de fenileno) é um polímero termoplástico, semicristalino, composto por uma série de anéis aromáticos alternados com átomos de enxofre e com elevadas temperaturas de transição vítrea (90°C) e de fusão cristalina (280°C), quando comparado a outros termoplásticos convencionalmente utilizados (JANG; KOBAYASHI, 2003; PERNG, 2000; MARQUES, 2010). Esta matriz polimérica é proveniente da polimerização por condensação do para-dicloro-benzeno com o sulfeto de sódio, em solventes polares, como apresentado na Figura 2.3 (LAGE, KAWANO, 1999; MANO,1999 WIEBECK; HARADA, 2005).

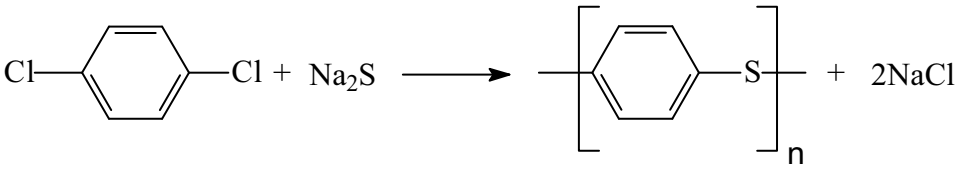


Figura 2.3 - Representação da reação química de obtenção do PPS (FARIA, 2008).

Este material apresenta um custo elevado, porém, a estabilidade da estrutura molecular lhe confere características especiais, tais como excelente resistência química e baixa degradação térmica. Quando misturado com fibras de vidro, de carbono ou outros tipos de reforços fibrosos, torna-se um plástico de engenharia de alto desempenho, tendo um conjunto de características dentre as quais se destacam: boa estabilidade térmica quando submetido por períodos prolongados de tempo a temperaturas de até 200ºC; resistência a uma grande variedade de produtos químicos; solventes e corrosivos, mesmo em temperaturas elevadas; auto-extinguível (possuindo classificação de flamabilidade UL94V-0) sem que seja necessária aditivação para este fim; boa estabilidade dimensional; boas características dielétricas e isolantes que permanecem constantes em uma grande faixa de condições (PERNG, 2000; WIEBECK; HARADA, 2005; ARICI, 2005). Em relação ao desempenho mecânico da matriz de PPS destacam-se: elevado módulo de flexão; elevados valores de resistências à fluência e à tração; elevada resiliência e, em combustão forçada, queima com baixa geração de fumaça. Esta matriz polimérica também apresenta baixa absorção de umidade (entre 0,01 e 0,05%) (PERNG, 2000; WIEBECK; HARADA, 2005; ARICI, 2005).

O PPS é um material frágil que apresenta, como principal desvantagem, baixa tenacidade à fratura (0,1 – 0,2 kJ/m^2) (FARIA, 2008). Atualmente, o emprego desta matriz polimérica vai desde o setor eletro-eletrônico, passando pelo automobilístico, de eletrodomésticos, petroquímico e de utensílios de cozinha (LAGE, 1999). A Tabela 2.1 resume algumas das principais propriedades do PPS.

Tabela 2.1. Principais propriedades dos polímeros PEEK, PEI e PPS (BURAKOWSKI, 2001).

Propriedades Físicas	PEEK	PEI	PPS
Massa específica (g/cm^3)	1,31	1,35	1,43
Absorção de umidade (%)	0,13	0,24	0,03
Dureza Rockwell M	99	110	93
Dureza Rockwell R	130	120	130
Dureza Shore	85	86	86
Propriedades Mecânicas	**PEEK**	**PEI**	**PPS**
Resistência à tração (MPa)	90	100	69
Módulo de Elasticidade (GPa)	3,6	3,6	3,7
Alongamento (%)	39,2	44,9	4,1
Módulo de Flexão (GPa)	4,0	4,5	5,1
Resistência ao Impacto Izod (J/cm)	0,74	0,67	0,31
Propriedades Térmicas	**PEEK**	**PEI**	**PPS**
Temp. de deflexão a 1,8 MPa (°C)	170	200	130
Temp. de fusão (°C)	340	---	280
Temp. máx. de serviço ar (°C)	220	200	140
Temp. processamento (°C)	370	360	350
Temp. transição vítrea (°C)	143	220	88

Atualmente, compósitos processados com PPS vêm sendo amplamente utilizados na indústria aeronáutica, podendo-se destacar que a EMBRAER vem produzindo diversas peças utilizando estes compósitos, com ganhos reais, em suas novas aeronaves.

2.3. Compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono

Rodrigues (2007) afirma que os materiais compósitos com reforços de fibras contínuas consistem normalmente de fibras de alto módulo de elasticidade e resistência mecânica, envolvidas em matrizes poliméricas com interfaces distintas entre elas. Dessa forma, ambas, fibras e matriz, conservam suas identidades química e

física e, ainda, produzem uma combinação de propriedades que não podem ser atingidas com um dos constituintes agindo de forma isolada. Em geral, as fibras são as principais responsáveis pelo transporte de cargas, enquanto que a matriz as mantém na localização e direção desejadas, agindo como um distribuidor de cargas e protegendo as fibras de danos ambientais. Ainda segundo Rodrigues (2007), as propriedades dos compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas dependem de vários fatores, sendo os principais: módulo e resistência da fibra; estabilidade química da resina; resistência interfacial; diâmetro e comprimento das fibras; fração volumétrica e forma de distribuição das fibras na matriz.

Vários materiais podem ser utilizados como reforço nos compósitos poliméricos dentre os quais estão incluídos as fibras de vidro, carbono e aramida, como também as fibras naturais. A fibra, denominada de reforço nos compósitos, é um corpo que tem elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais (razão de aspecto) (LEITÃO, 2007).

As fibras de carbono apresentam baixa massa específica quando comparadas às outras fibras cerâmicas como as de vidro, por exemplo, e possuem as melhores propriedades mecânicas dentre os materiais utilizados para a fabricação de compósitos poliméricos estruturais. Estas propriedades permitem a utilização destas fibras como reforço em compósitos para a fabricação de estruturas utilizadas em aeronaves, embarcações náuticas, automóveis, como também na fabricação de artigos esportivos e equipamentos para a indústria química (BURAKOWSKI, 2001; BARKER, 2005).

As fibras são comercializadas na forma de filamentos contínuos, fibras curtas ou tecidos. As fibras de carbono destacam-se, principalmente, por duas de suas principais características: módulo de elasticidade e resistência à tração, tais como (PARDINI, 2000; NETO, PARDINI, 2006):

a) fibra de alta resistência (HT);

b) fibra de ultra alta resistência (UHT);
c) fibra de módulo de elasticidade intermediário (IM);
d) fibra de alto módulo de elasticidade (HM).

A seguir são apresentadas algumas propriedades das fibras de carbono, que são atrativas para a fabricação de compósitos poliméricos (LEITÃO, 2007):

a) propriedades mecânicas: elevada resistência mecânica; alto módulo de elasticidade; baixa densidade e baixa resistência à fadiga.
b) propriedades químicas: elevada resistência a ácidos; bases e solventes orgânicos.
c) propriedades térmicas: baixa expansão térmica, baixa condutividade térmica.
d) propriedades eletromagnéticas: baixa absorção de raios X.
e) propriedades elétricas: boa condutividade elétrica.

2.4. Interface

Rodrigues (2007) afirma que a qualidade da interface entre a matriz e o reforço é um fator de grande importância no desempenho mecânico de compósitos estruturais. Para que ocorra interação entre componentes de diferentes naturezas químicas e de quaisquer dimensões ou forma, é essencial a existência de uma área de contato entre elas. Quanto maior for essa área, maior a possibilidade de ocorrer entre os dois componentes uma interação de natureza física, química ou físico-química. A interface envolve a existência de uma região de transição química e física ou gradiente de fronteira. Em um compósito reforçado com fibras, por exemplo, pode-se dizer que existem três fases: a superfície da fibra, a interface fibra/matriz e a matriz (COSTA, 2005; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

A região da interfase pode ser considerada como sendo uma zona de difusão, de nucleação, de reação química ou qualquer combinação entre esses parâmetros (NOHARA, 2004; GUILLEMINOT, 2007).

As características da interface dependem da união na interface, da configuração, da estrutura ao redor da interface e das propriedades físicas e químicas de seus constituintes. Como resultado, a interface tem uma forte influência nas propriedades dos compósitos. Em geral, as ligações na interface são descritas em termos de forças intermoleculares e energia livre na superfície. Na prática, os fatores que influenciam na interação interfacial são: umidade; reações químicas; adsorção e difusão; camada de tensão residual; morfologia da superfície e efeito da rugosidade (NOHARA, 2004; GUILLEMINOT, 2007).

2.5. Propriedades mecânicas e viscoelásticas

A avaliação das propriedades mecânicas de materiais compósitos e detalhes estruturais deve ser conduzida de maneira que satisfaçam os seguintes objetivos: caracterização de materiais ou processos; desenvolvimento de projeto permissível; qualificação de materiais para determinadas aplicações; controle de qualidade; avaliação da resistência e durabilidade sob cargas cíclicas ou estáticas e avaliação da influência do dano ou da degradação na resistência residual. Os compósitos poliméricos são frequentemente obtidos ao mesmo tempo em que o componente é manufaturado e, portanto, possuem uma grande variedade de propriedades, as quais são dependentes da fibra, resinas, empilhamento, fração volumétrica, etc. Assim, os requisitos de testes geralmente são mais exigentes do que para outros materiais convencionais (BOTELHO, 2002; PAIVA; MAYER; REZENDE, 2005).

O comportamento mecânico dos compósitos poliméricos é caracterizado pela resposta que estes materiais apresentam quando submetidos às tensões ou deformações. Assim, em função dos polímeros possuírem uma estrutura molecular peculiar, quando comparados a outros materiais, como as cerâmicas e os metais, o seu comportamento mecânico é único. Podem ser mencionados além da composição química, os seguintes fatores estruturais que tem relação direta com as propriedades

mecânicas dos polímeros: massa molar; ramificações e ligações cruzadas; cristalinidade, incluindo a morfologia cristalina; copolimerização, incluindo tipo de copolímero; orientação molecular, reforços e outros aditivos (BOTELHO, 2002; MORAIS, 2006).

De acordo com Reina (2002) o grande interesse em relação aos materiais compósitos deve-se, primeiramente, às suas propriedades mecânicas mais atrativas, como elevada resistência específica e elevado módulo de elasticidade específico, o que, potencialmente significa grande economia de peso, garantindo estruturas extremamente resistentes e leves. Estas propriedades, aliadas à sua excelente resistência à fadiga, fácil formabilidade, boa resistência à corrosão, baixo coeficiente de expansão térmica e boas características de amortecimento, torna os materiais compósitos ideais para serem utilizados em ambientes de condições severas.

Devido à sua heterogeneidade, as propriedades estruturais dos compósitos podem ser ajustadas aos requisitos de projeto de escolha levando-se em consideração: o material da matriz; o material das fibras; a orientação das fibras e a fração volumétrica do reforço em cada camada; o número de camadas e a sequência do seu empilhamento e finalmente, mas não menos importante, a possibilidade de selecionar um revestimento à medida da aplicação pretendida (COSTA, 2005; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

É interessante para a indústria, segundo Rodrigues (2007), que seja feita uma previsão das propriedades mecânicas durante o projeto e a fabricação dos compósitos. Para tal, várias equações semi-empíricas são encontradas na literatura (FARIA, 2008). Infelizmente, muitas vezes a complexidade dos processos de fabricação faz com que os resultados obtidos experimentalmente não coincidam com aqueles previstos. Para melhorar o desempenho dos compósitos pode-se modificar a fibra ou a matriz. A modificação de uma matriz termorrígida pode gerar aumento da resistência ao impacto, entretanto, esta pode também aumentar a absorção de água ou, por outro

lado, tornar o material mais quebradiço. Já a modificação química das fibras de forma controlada, pode melhorar a adesão fibra-matriz. Enfim, faz-se necessário combinar, as propriedades da matriz e do reforço buscando um compósito de qualidade (FARIA, 2008).

Ainda segundo Rodrigues (2007), quase todo o desenvolvimento de compósitos, até os dias atuais, tem como principal objetivo a aplicação estrutural, portanto as propriedades mecânicas são as que despertam maior interesse. Dentre as propriedades de maior relevância destaca-se o módulo de elasticidade ou módulo de Young, que está diretamente relacionado com a rigidez do compósito. O módulo de elasticidade depende diretamente da fração volumétrica da fibra e da matriz, assim como da direção de laminação das fibras de reforço. Como o módulo da fibra é normalmente superior ao da matriz, conforme se aumenta a fração de fibras espera-se um aumento no módulo do compósito. No entanto, outros fatores devem ser considerados, como o comprimento das fibras, uma vez que fibras muito curtas terão poucos pontos de contato com a matriz, podendo-se desprender mais facilmente.

Como afirma Rodrigues (2007, apud FARIA, 2008), quando as fibras de elevado módulo e resistência mecânica são embebidas numa matriz frágil (baixa resistência e módulo, comparados com a fibra), espera-se que a resistência do compósito seja devida, principalmente, à resistência das fibras.

O módulo elástico será primeiramente controlado pelas fibras, mas também será afetado pela matriz, e a deformação de falha será determinada pelo módulo relativo da fibra e da matriz. Um fator importante a ser destacado é o comprimento crítico no qual a fibra suporta a tensão máxima (FARIA, 2008).

De acordo com a literatura (ZENASNI et al, 2006; FARIA, 2008), são vários os fatores que influenciam as propriedades mecânicas dos compósitos destacando-se: processos de fabricação; ângulo da fibra na laminação; configuração do compósito;

percentual de fibra; tipo de resina; presença de vazios; formas de carregamentos; mecanismo de dano; qualidade da interface e presença de condições adversas de umidade e temperatura.

Métodos envolvendo testes mecânicos vêm sendo amplamente utilizados na investigação da estrutura e do comportamento viscoelástico de materiais poliméricos, com o objetivo de se determinar sua rigidez e características de umidade para várias aplicações (JUNIOR, 2006).

Rodrigues (2007 apud MARQUES, 2010) afirma que, com relação à interface, quando a ligação matriz/fibra é fraca pode ocorrer uma diminuição da resistência à oxidação por facilitar a exposição da fibra e ainda, estimular a oxidação no interior do compósito. Nem sempre uma melhoria na adesão promove aumento na resistência do compósito, principalmente com relação ao impacto. O ideal seria uma combinação de propriedades para se obter compósitos resistentes e que apresentem reprodutividade de propriedades durante os testes ou ensaios mecânicos.

De acordo com Brito, Junior, Pardini, (2006), a viscoelasticidade é um comportamento típico de materiais poliméricos, e esta propriedade influencia diretamente nas aplicações e processos de obtenção de compósitos de matriz polimérica. A viscoelasticidade pode ser investigada por meio de experimentos dinâmicos, nos quais os módulos de armazenamento (E') e de perda (E") são dois parâmetros importantes de viscoelasticidade.

A análise a partir da técnica de deformação oscilatória requer uma perturbação mínima do material e o uso da propagação desta perturbação fornece várias informações a respeito de sua estrutura (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001). Os materiais não "ecoam" sob o mesmo choque, na mesma frequência e duração. Tal propriedade de "amortecimento" é muito útil em materiais utilizados, por exemplo, em cascos de veleiros, pois as vibrações do mar ou dos motores não irão entrar em

ressonância quando são utilizados metais e materiais plásticos na composição de seus cascos (BOTELHO, 1998).

Análise Dinâmico-Mecânica - DMA (também conhecida por Análise Térmica Dinâmico-Mecânica) aplicada a polímeros vem sendo muito utilizada nestes últimos anos. Incluem-se para a utilização desta técnica não só os materiais puros como também, sistemas poliméricos monofásicos e polifásicos abrangendo blendas poliméricas, copolímeros e compósitos. O fato da sensibilidade obtida por esta técnica ser por volta de três ordens de grandeza superior à de outras técnicas de análise térmica (tais como DSC, TMA, etc.) torna possível sua utilização para a determinação de transições físico-químicas fracas, normalmente imperceptíveis por outras técnicas (BOTELHO, 1998; CASSU, FELISBERTI, 2005; MARINUCCI, 2011).

Quando um material elástico é solicitado pela aplicação de uma tensão senoidal, este responde imediatamente por meio de uma deformação também senoidal. Todos os materiais poliméricos são viscoelásticos, isto é, apresentam simultaneamente em condições deformacionais componentes elásticas e viscosas. Portanto, quando se analisa um polímero solicitado com uma tensão senoidal, a resposta à deformação será também senoidal, porém atrasada em relação à solicitação aplicada inicialmente (Figura 2.4). Este atraso é o resultado do tempo necessário para que ocorram os rearranjos moleculares (acomodação molecular) associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela. Assim, a deformação resposta se apresentará fora de fase em relação à solicitação aplicada.

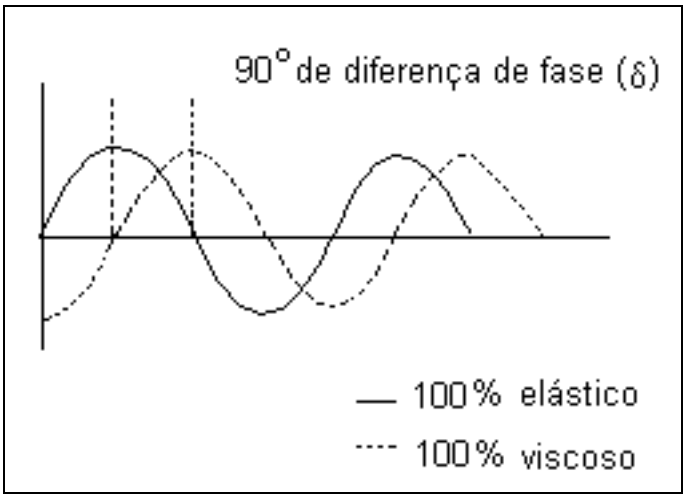


Figura 2.4 - Diferença de fase de um sistema elástico e viscoso (BOTELHO, 1998).

A relação de fase entre as ondas de tensão aplicada e a deformação resultante fornece informações sobre os tipos de resposta (elástica ou viscosa) da amostra. Uma resposta elástica caracteriza-se por um ângulo de fase zero, ou seja, as duas ondas são superpostas. Já a resposta de um fluido puramente viscoso caracteriza-se por uma diferença de fase de 90^o (BOTELHO, 1998).

O módulo complexo G* (cisalhamento) é dado pela equação 2.1, sendo suas componentes real e imaginária os módulos de estocagem, G' (equação 2.2) e de perda G''(equação 2.3), respectivamente (BOTELHO, 1998).

$$G^* = G' + iG'' \qquad (2.1)$$

$$G' = G^*.\cos\delta \qquad (2.2)$$

$$G'' = G^*.\mathrm{sen}\delta \qquad (2.3)$$

Estes módulos encontram-se relacionados com o ângulo de fase δ de tal forma que um aumento do módulo de estocagem para um dado módulo de elasticidade resulta na diminuição de δ (BOTELHO, 1998). A componente real do módulo elástico

é denominada de módulo de estocagem por representar a porção da deformação reversível. Já a parte imaginária representa a porção da deformação irreversível (BOTELHO, 1998).

Esta mesma analogia pode ser feita para o módulo complexo E* (tração/flexão), como pode ser observado pela equação 2.4.

$$E^* = E' + iE'' \qquad (2.4)$$

onde: E' = módulo de estocagem ou armazenamento e E'' = módulo de perda.

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (dissipação na forma de calor) pela energia potencial máxima estocada por ciclo é chamado amortecimento ou fator de perda (equação 2.5)(BOTELHO 1998).

$$\tan \delta = G''/G' = E''/E' \qquad (2.5)$$

O amortecimento é um indicativo de quão longe está o comportamento do material do comportamento elástico ideal. Materiais com alto amortecimento dissipam grande parte da energia que foi utilizada para deformá-lo, na forma de calor. Materiais com comportamento Newtoniano (ex. água) são um caso extremo de total dissipação da energia em calor com amortecimento infinito ($\tan \delta = \infty$). Por outro lado, um material perfeitamente elástico (ex. mola ideal) não apresenta amortecimento ($\tan \delta =$ zero). Materiais poliméricos apresentam um comportamento intermediário entre estes dois extremos e, portanto são chamados viscoelásticos com zero $< \tan \delta < \infty$ (na prática de 0,001 a 3) (BOTELHO, 1998).

O módulo de armazenamento corresponde à rigidez do material sob carregamento mecânico. A complexidade dos mecanismos de amortecimento em compósitos reforçados com fibras pode ser tratada sob dois diferentes aspectos:

amortecimento em baixa deformação ou em alta deformação. O amortecimento em deformações reduzidas é governado pela matriz polimérica, a qual obedece às relações de viscoelasticidade. As deformações elevadas induzem a formação de microtrincas, as quais contribuem para o amortecimento por fricção. Adicionalmente, a interface fibra/matriz afeta significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos e influencia também no grau de amortecimento durante o ensaio mecânico.

2.6. Degradação de compósitos poliméricos

De acordo com Rodrigues (2007), degradação de polímeros é qualquer reação destrutiva que pode ser causada por agentes químicos, físicos ou mecânicos ou em simultaneidade. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidenciada pela deterioração progressiva destas propriedades, incluindo o aspecto visual. Em determinados casos, as reações de degradação podem ser desejáveis, como por exemplo, para rejeitos poliméricos não recicláveis, como sacos de lixo, fraldas e embalagens de curta duração. Porém, em geral, as reações de degradação são indesejáveis, principalmente quando se deseja materiais com aplicações estruturais.

De acordo com Grassie (1985 apud RODRIGUES 2007), nos compósitos poliméricos pode ocorrer a degradação da matriz polimérica, do reforço ou do sistema como um todo. Na ausência de luz e à temperatura ambiente, a maioria dos polímeros é estável por longos períodos de tempo. Porém, sob a ação da luz do sol, a taxa de oxidação dos polímeros é acelerada e este efeito pode ser exacerbado pela presença de poluentes atmosféricos, como o nitrogênio e óxidos de enxofre, que são frequentes na atmosfera industrial. Neste caso, a degradação ocorre devido aos fenômenos de fotólise, decomposição química ocasionada pela luz e foto-oxidação. Em geral, a fotólise conduz primeiramente à insaturação do polímero, por outro lado a foto-oxidação conduz a produção de aldeídos e ácidos carboxílicos.

De acordo com estudos realizados por Oliveira (2004), para o projeto de estruturas em compósitos é essencial que o projetista conheça, além das propriedades mecânicas como limite de resistência à tração e rigidez, o comportamento do material durante a vida útil do projeto, ou seja, quais mudanças irão ocorrer no compósito sob as condições requeridas de serviço em uma determinada aplicação. Se estas mudanças forem conhecidas antecipadamente, poderão ser levadas em consideração na fase de projeto e os limites aceitáveis de resistência e deformação poderão ser estimados para toda a vida útil da estrutura. Desta forma, tem-se a necessidade de se estudar melhor o comportamento destes materiais, principalmente no que se refere à sua degradação frente a agentes ambientais. Conhecer os efeitos do envelhecimento sobre os materiais compósitos é de fundamental importância para a utilização nas estruturas primárias.

Os mecanismos que controlam a durabilidade dos compósitos incluem alterações físicas e químicas na matriz polimérica, redução de resistência e rigidez das fibras, além da perda da aderência na interface fibra-matriz (LI et al.,2009). Considera-se que nas condições ambientais normais de serviço das estruturas, tanto fibra quanto matriz podem ser afetadas por umidade, oscilações de temperatura, radiação ultravioleta (UV) e agentes químicos.

Segundo Silva (2002 apud RODRIGUES, 2007), para avaliar a degradação de polímeros e compósitos poliméricos em condições de serviço, esses materiais devem ser submetidos a ensaios de envelhecimento acelerado ou natural. Nos ensaios de envelhecimento natural o compósito é exposto às condições ambientais próximas da condição real de sua utilização. A grande vantagem deste ensaio encontra-se justamente em simular condições reais de uso do material. Entretanto, o ensaio é lento e exige longos períodos de exposições para que os fatores da degradação possam agir no material.

Ainda segundo Silva (2002), os ensaios de envelhecimento acelerado possuem a vantagem da rapidez, fornecendo dados sobre o provável desempenho do material ao

longo da sua vida útil. Nestes ensaios, são simuladas as condições de exposição do material, porém com intensidades elevadas, de modo a acelerar o processo de degradação. Nos ensaios acelerados os processos normalmente estudados são a termo-oxidação, uso contínuo em temperaturas elevadas, a foto-oxidação, exposição à radiação ultravioleta e a absorção de umidade.

Os processos de degradação podem ser monitorados pelas mudanças no estado físico e nas propriedades mecânicas do material. Os ensaios mecânicos convencionais (tração, flexão e cisalhamento) e as técnicas de análises térmicas mostram-se bastante úteis para este fim.

O envelhecimento dos compósitos é normalmente classificado em envelhecimento físico e químico e cada um destes processos possui diferentes efeitos. Do ponto de vista da engenharia estrutural, é importante conhecer quais propriedades são alteradas pelos processos de envelhecimento e de que maneira estas alterações ocorrem. Deve-se, ainda, distinguir claramente os efeitos de endurecimento (*hardening*) e amolecimento (*softening*). O processo de amolecimento ocorre quando o material perde resistência e rigidez (como no caso de falhas) e este processo deve ser modelado com parâmetros do material dependentes do tempo em uma análise incremental. O processo de endurecimento é aquele no qual o material se solidifica (por redução de volume livre, ou aparecimento de novas ligações cruzadas, etc) em sua configuração real (OLIVEIRA, 2007).

A degradação devido ao envelhecimento dos materiais compósitos, ocorre em diferentes ambientes e condições de serviço e limita severamente a durabilidade das estruturas que empregam estes materiais em sua constituição. Usualmente, existem acoplamentos dos efeitos da degradação (química, térmica e radiação UV) em associação com as tensões atuantes.

Conforme estudos realizados por Oliveira (2007), em estruturas de materiais

compósitos a degradação se dá basicamente de duas formas: uma química e outra física.

O envelhecimento químico ocorre, principalmente, devido à oxidação que, aliada a outros fatores como temperatura e tempo de exposição, provocam alterações irreversíveis na estrutura molecular do material. O efeito mais conhecido do chamado envelhecimento físico é um fenômeno pelo qual os materiais amorfos, especialmente polímeros, buscam continuamente o equilíbrio termo-dinâmico quando se encontram a temperaturas abaixo de sua T_g. Durante esse processo o material torna-se mais frágil e apresenta aumento na densidade e na rigidez e diminuição da viscosidade. O envelhecimento físico é termo-reversível, ou seja, se o material for mantido a uma temperatura acima de sua temperatura de transição vítrea por um determinado período denominado como "rejuvenescimento", voltará a ter suas características originais (OLIVEIRA, 2007).

O efeito mais conhecido do envelhecimento físico é um fenômeno que ocorre quando os materiais amorfos, especialmente polímeros, são expostos às temperaturas abaixo de suas respectivas T_g's. Nestas condições o material requer certo período de tempo para atingir o equilíbrio termo-dinâmico. Durante este processo as propriedades do material alteram-se continuamente. Basicamente, ocorre aumento da densidade e da rigidez do material. Este efeito é termo-reversível, ou seja, depois de aquecido a temperaturas acima de sua T_g, por um período de rejuvenescimento, o material comporta-se como se não tivesse sofrido envelhecimento físico antes (OLIVEIRA, 2007).

O efeito do volume livre é muitas vezes referenciado apenas como envelhecimento físico (FARIA, 2008). A expressão efeito de volume livre pode não ser totalmente adequada, uma vez que a teoria de volume livre é apenas uma das teorias, talvez a mais antiga, que explica a transição vítrea (FARIA, 2008).

Em termos da teoria de volume livre, quando um polímero é resfriado abaixo de sua temperatura de transição vítrea, o material não atinge o equilíbrio termo-dinâmico instantaneamente. O equilíbrio do chamado volume livre do material, desenvolve-se gradualmente durante um período no qual as estruturas moleculares alteram-se, modificando assim, o comportamento mecânico dos polímeros. Como resultado, tem-se um aumento de rigidez, da densidade e da viscosidade e uma diminuição nas taxas de fluência e relaxação. Os polímeros tornam-se mais rígidos e mais frágeis (FARIA, 2008).

Vários estudos experimentais mostram que os compósitos apresentam uma maior influência do envelhecimento físico nas propriedades dominadas pelo desempenho da matriz (cisalhamento e resposta transversal), mas, mesmo nos compósitos cuja sequência de laminação acarreta em um comportamento dominado pelas características das fibras, os efeitos do envelhecimento físico são importantes. Os efeitos de volume livre no envelhecimento físico são totalmente reversíveis quando o material é aquecido a temperaturas acima da T_g. Este comportamento pode ser importante na análise de estruturas que devem suportar elevadas temperaturas de serviço como os componentes estruturais das aeronaves (FARIA, 2008).

O envelhecimento químico ou ambiental é resultado de diferentes agentes como umidade relativa, condições de carregamento, radiação ultravioleta (UV), etc, e leva a alterações irreversíveis na estrutura molecular do material. Exceto no caso de fibras naturais, é a matriz a maior responsável pelo desempenho em longo prazo dos compósitos. As matrizes poliméricas possuem comportamento viscoelástico influenciado pelas condições ambientais, tais como umidade, temperaturas e radiação UV (FARIA, 2008).

A ação conjunta de todos estes fatores no comportamento e durabilidade dos compósitos é um fenômeno bastante complexo que ocorre a nível molecular. O estudo deste fenômeno e a modelagem do comportamento dele resultante são tarefas cruciais

para determinação da vida útil e segurança das estruturas produzidas em material compósito.

2.6.1. Efeitos da absorção de umidade à temperatura constante

As aeronaves comerciais são usadas por períodos de até 30 anos, portanto, é importante que os materiais utilizados na construção de aeronaves mantenham suas propriedades durante todo o seu período de vida, mesmo nos ambientes mais severos (BOTELHO, PARDINI, REZENDE, 2007; YANN et al., 2006;).

Efeitos tais como umidade e temperatura, presentes na atmosfera devem ser sempre considerados nos projetos de laminados estruturais. A umidade, por exemplo, penetra na matriz polimérica pelo processo de difusão até que a concentração de equilíbrio seja atingida, sendo esse mecanismo acentuado pelo aumento da temperatura. Neste caso, a umidade pode causar a expansão volumétrica da matriz polimérica, gerando pequenas variações dimensionais e tensões internas (FARIA, 2008).

Referências aos processos de degradação sob a ação simultânea de temperatura e umidade são encontradas na literatura (CÂNDIDO, 2000; FARIA, 2008, MAZUR, 2010). Esses efeitos de degradação podem ser reversíveis quando a exposição ocorre por um período de curta duração. Porém, quando a exposição ocorre por tempos prolongados com a combinação de umidade e mudanças de temperatura, estes efeitos podem ser irreversíveis, causando a degradação química da matriz e o deslocamento da interface (BRADLEY, 1995; BISMARCK, HOFMEIER, DORNER, 2007).

2.6.2. Efeitos da variação de temperatura

De acordo com a literatura (PAPANICOLAOU et al, 2008; DAMATO, 2010), em aplicações aeronáuticas, os componentes estruturais podem ser submetidos tanto a esforços mecânicos como a ciclos de variação de temperatura. Nos compósitos poliméricos, repetitivos ciclos de variação de temperatura podem resultar no desenvolvimento de fadiga térmica do laminado, devido à diferença do coeficiente de expansão térmica existente entre a matriz e as fibras de reforço, ao nível microscópico, e também devido à diferença no coeficiente de expansão térmica existente entre camadas adjacentes, quando empilhadas em diferentes orientações.

A definição de fadiga, de modo geral, pela norma ASTM E1823-96 9 (1996), é o processo de mudança localizada, permanente e progressiva na estrutura, que ocorre no material sujeito a flutuações de tensões e deformações que pode culminar em trincas ou completa fratura depois de um número suficiente de flutuações.

Particularmente, a fadiga térmica é um modo de falha importante que ocorre em materiais e equipamentos submetidos a mudanças bruscas e cíclicas de temperatura, como em usinas termoelétricas e termonucleares, cilindros de laminação, turbinas a gás, motores diesel, turbinas de aeronaves, entre outros (ALVARENGA JR., 2006).

Ainda segundo a literatura (ALVARENGA JR., 2006), fadiga térmica é, por definição, um processo de aplicação repetitiva de ciclos térmicos, durante o qual tensões e deformações são resultantes exclusivamente da imposição de gradientes de temperatura sem a aplicação de cargas mecânicas. A falha inicia-se pela ocorrência de trincas na superfície do material, que se propagam com a continuidade da aplicação dos ciclos térmicos, podendo resultar na ruptura do material.

A resistência do material à fadiga térmica é uma característica importante para o aumento da sua vida útil em diversas aplicações na engenharia. Por outro lado, é uma propriedade difícil de ser determinada experimentalmente, pois o comportamento em serviço é influenciado por um número de fatores difíceis de serem reproduzidos em laboratório (ALVARENGA JR., 2006; BRANDIN, SOUZA, ALVES JR., 2009).

A condição real de carregamento térmico em serviço de estruturas é difícil de ser simulada com precisão em laboratório. Entretanto, a simulação dos ciclos térmicos sofridos deve ser tão precisa quanto possível. O corpo de prova usado no ensaio deve ser capaz de reproduzir as condições de trabalho do componente. Resultados assim obtidos permitiriam avaliar a vida em serviço do material ensaiado, identificando os fatores que influenciam na durabilidade das estruturas utilizadas.

O tempo de vida útil do material ou resistência à fadiga térmica é função do número de ciclos térmicos necessários para a ocorrência da primeira trinca visível. Porém, em materiais, especialmente se o ciclo de fadiga térmica causa substancial deformação, o instante no qual uma única trinca ocorre torna-se de difícil identificação, assim como a presença de uma rede de finas trincas na superfície pode aparecer quase simultaneamente (ALVARENGA JR., 2006; CAPELA et al.,2004).

Fadiga térmica é o termo usado para relacionar as variações dos gradientes de temperatura ao carregamento e às deformações cíclicas. Os problemas de fadiga térmica envolvem tanto os carregamentos mecânicos quanto os carregamentos induzidos pela temperatura, mostrando que a fadiga térmica pode ser mais danosa que a fadiga mecânica (ALVARENGA JR., 2006; FIGIEL, KAMINSKI, 2003).

A expressão fadiga térmica foi usada para referirem-se às falhas provocadas pelos esforços repetidos induzidos termicamente, como aqueles que resultam de gradientes de temperatura e de esforços de compressão para evitar a expansão entre componentes diversos. Uma proporção elevada de falhas por fadiga térmica em

serviço é causada pelo gradual trincamento dos materiais sob ciclos de temperatura repetitivos, e uma compreensão de suas características conduzirá ao projeto satisfatório de componentes que sofrem ciclos de temperatura e carga em serviço (ALVARENGA JR., 2006; FRENOT, ROUQUIE, 2004; FRENOT, HO, 2006; RAMANUJAM et al.,2008).

Sob elevados ciclos de variação de temperatura, um dos problemas mais severos observados em materiais compósitos é o rompimento da colagem entre seus constituintes. Até o momento, poucos trabalhos têm sido realizados com relação ao desenvolvimento de danos causados por fadiga térmica ou variações súbitas de temperatura em materiais compósitos.

De acordo com a literatura (PAPANICOLAOU, XEPAPADAKI, TAGARIS, 2008; SONG et al.,2008), sob ciclos térmicos, o primeiro dano observado são as microtrincas formadas na matriz polimérica. Essas microtrincas não somente causam mudanças nas propriedades mecânicas e térmicas do compósito, mas também constituem pequenos caminhos pelos quais agentes corrosivos podem penetrar no material. Além disso, essas microtrincas agem como nucleadores de outros tipos de danos como delaminações e fraturas longitudinais (HENAF-GARDIN; LAFARIE-FRENOT, 2002; GOPKALO,2009).

.

As microtrincas induzidas a partir de elevadas variações cíclicas de temperatura, em diferentes matrizes poliméricas (termorrígidas e termoplásticas), são formadas por diferentes mecanismos, dependo da natureza química de cada matriz. Por exemplo, as resinas epóxis são mais rígidas e frágeis que o termoplástico PEEK. Assim, no caso da resina epóxi predomina a formação de elevada densidade de trincas transversais. Já no caso do PEEK, devido à sua natureza viscoelástica, há a formação de baixa densidade de trincas longitudinais (GUNTHER, HUBNER, 1995; SALEKEEN et al.,2007).

O aumento na densidade de trincas originadas por fadiga térmica pode ser medido a partir do amortecimento mecânico do compósito, submetido ao condicionamento por variações súbitas de temperatura. A fricção gerada nas microtrincas pode causar um aumento no fator de perda, tan δ, da matriz polimérica (GUNTHER, HUBNER, 1995; DAMATO, 2010).

De acordo com Silva (2011), neste tipo de ensaio, geralmente os corpos de prova são submetidos a variações cíclicas de temperatura, entre -50ºC a 80°C, sendo esta a faixa de temperatura na qual as aeronaves convencionais operam (envelope de voo). Dessa forma, um estudo sistemático simulando as variações de temperatura de uma aeronave em serviço e o impacto dessas variações no desempenho mecânico e físico-químico dos materiais utilizados em aplicações aeronáuticas se faz necessário, conferindo, assim, maior segurança em voo.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATÉRIAS-PRIMAS

Os compósitos de matriz PPS reforçados com fibras de carbono (PPS-C) foram processados via moldagem por compressão a quente e foram fornecidos pela empresa holandesa Ten Cate Advanced Composites.

Os compósitos de resina epóxi reforçados com fibras de carbono (Epóxi-C) foram fornecidos pela empresa ALLTEC. Durante este processo, a consolidação do material pré-impregnado foi realizada em autoclave pelo processo de cura a vácuo para garantir a fração volumétrica de fibra e a adesão entre as camadas do laminado. As fibras do compósito foram orientadas em ângulos predeterminados e empilhadas em uma sequência de camadas para produzir laminados sólidos de elevado padrão de qualidade. No ciclo de cura utilizado para o sistema de resina epóxi adotado neste trabalho, a temperatura atingiu o valor máximo de 121°C e com 0,69 MPa (6,9 bar) de pressão. O vácuo foi de 0,083 MPa (0,83 bar) com taxa de aquecimento e resfriamento de 2,5 °C/min. Essa atividade é monitorada e avaliada por termopares, manômetros e vacuômetro. Após a cura, todos os laminados foram desmoldados e inspecionados visualmente.

As especificações de ambos os compósitos estudados neste trabalho de pesquisa encontram-se apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Principais especificações dos laminados utilizados neste trabalho.

Laminados	PPS/Carbono	Epóxi/Carbono
Código	PPS-C	Epóxi-C
Espessura nominal (mm)	2,50	3,30
Tipo de Tecido	5HS	*Plain weave*
Construção	$[(0,90)]_{3s}$	$[(0,90)]_{3s}$
Dimensões (mm)	480 x 480	480 x 480

Após a obtenção dos laminados termoplásticos e termorrígidos o trabalho foi dividido em três etapas:

1 – Caracterização das matérias-primas como recebidas: os laminados PPS-C e Epóxi-C foram caracterizados por ensaios morfológicos, com o propósito de avaliar a qualidade dos compósitos em estudo;

2 – Condicionamento ambiental dos compósitos em estudo, sendo utilizados três tipos de condicionamentos em ambos os laminados, sendo estes: condicionamento em câmara higrotérmica, condicionamento em câmara de choque térmico e condicionamento em câmara de ciclagem térmica.

3 – Avaliação do desempenho mecânico e térmico dos laminados termoplásticos e termorrígidos: os laminados antes e após serem submetidos aos condicionamentos ambientais foram avaliados quanto ao seu desempenho térmico (análise dinâmico-mecânica - DMA e análise termomecânica - TMA) assim como quanto ao seu comportamento mecânico (cisalhamento ILSS, tração e compressão). Neste trabalho, foi definido como 0° a orientação do urdume e 90° a da trama de ambos os compósitos. Dentro desta definição, todos os ensaios mecânicos foram realizados na direção a 0°. A seguir são detalhadas as metodologias utilizadas nos ensaios realizados neste trabalho.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Regiões aleatórias dos laminados de PPS-C e Epóxi-C foram selecionadas com o intuito de avaliar a qualidade do material em estudo antes da realização dos condicionamentos ambientais e dos ensaios mecânicos. A seguir são apresentados os ensaios realizados com este intuito.

3.2.1. Caracterização morfológica

Microscopia óptica

A excelente qualidade de fabricação que se exige dos laminados estruturais com aplicações aeronáuticas pode ser assegurada pela avaliação de sua quantidade de porosidade e existência de bolsas de resina, assim como pela presença mínima de vazios, trincas e delaminações que podem ser geradas durante o seu processamento.

Um nível de até 2% de vazios em volume é tipicamente considerado aceitável (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011). Entretanto, o nível aceitável pode ser diferente dependendo do material, aplicação e tipo de carregamento. Os tipos de descontinuidades aceitáveis dependem da aplicação do produto. Em alguns casos, a aceitação é fundamentada em normas estabelecidas pelo fornecedor e/ou pelo cliente (FRANCO, 2003; FARIA, 2008).

Antes da realização dos condicionamentos ambientais e dos ensaios mecânicos, os laminados em estudo foram caracterizados como recebidos por ensaios de ultrassom e microscopia óptica. O exame microestrutural do compósito fornece informações a respeito da morfologia da fibra, orientação e número de camadas, distribuição das fibras, tamanho e distribuição das falhas que podem ocorrer na etapa de fabricação, tais como vazios, porosidades, objetos estranhos, desalinhamento de fibras, rugas nas camadas, bolsas de resina, além de danos estruturais causados por delaminações e microtrincas.

Assim sendo, para a realização deste trabalho, as amostras utilizadas para as análises por microscopia óptica foram seccionadas dos laminados, como recebidos, e embutidas a frio, em moldes de PVC, com resina acrílica para que a temperatura não degradasse a matriz polimérica termoplástica e termorrígida ou causasse eventuais

problemas na interface dos compósitos em estudo. Após a etapa de embutimento foi realizado o lixamento em lixadeira rotativa com sistema de água, utilizando lixas com cinco diferentes gramaturas: 220, 320, 400, 600 e 1000. A cada troca de lixa a direção do lixamento é alterada em 90º, prosseguindo até o desaparecimento das estrias provocadas pelo processo anterior. Depois de encerrado o processo de lixamento, as amostras foram lavadas em água corrente e submetidas a um processo de limpeza utilizando um sistema de ultrassom, com o intuito de remover impurezas e resíduos que eventualmente persistam nas amostras após o processo de lavagem. Em seguida, as amostras foram polidas em uma politriz, utilizando alumina e foram novamente submetidas à limpeza via ultrassom.

A caracterização microscópica foi realizada utilizando-se um microscópio óptico NIKON, modelo Epiphote 200, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Guaratinguetá, ilustrado na Figura 3.1. A partir deste procedimento experimental, foi possível avaliar a espessura, compactação e homogeneidade dos constituintes dos compósitos estudados.



Figura 3.1 - Microscópio óptico NIKON, modelo Epiphote 200.

Análise por ultrassom

A análise por ultrassom dos compósitos recebidos foi realizada em um equipamento do tipo C-*scan* (Equipamento de Inspeção Acústica), da empresa MATEC, Modelo PSS-600, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Campus de Guaratinguetá, conforme ilustrado na Figura 3.2. Esta análise foi realizada em duas placas de cada compósito, sendo utilizadas placas com dimensões de 300 mm x 200 mm, as quais foram posteriormente utilizadas para a obtenção dos corpos de prova para os demais ensaios e condicionamentos.



Figura 3.2 - Equipamento de inspeção por ultrassom utilizado na análise dos compósitos em estudo.

Especificamente para este trabalho, esta análise teve como objetivo avaliar a existência de delaminações e vazios internos produzidos durante o processo de fabricação de materiais. O método atualmente mais utilizado para a avaliação de compósitos é o de transmissão por coluna d'água. Nesse método, a amostra é imersa

em água juntamente com um par de transdutores de cada lado. O transdutor é um dispositivo que contém um cristal piezoelétrico, que converte a energia elétrica em vibrações mecânicas, que são transmitidas através da peça e recebidas por um transdutor na outra face da amostra, mostrando as variações da atenuação do ultrassom nas diferentes áreas do material.

Um fator muito importante a ser considerado na operação de inspeção é o alinhamento dos jatos de água do equipamento utilizado. Esses são ajustados de forma manual ou mecânica até formar um disco de água laminar perpendicular à linha dos jatos. Durante a operação de varredura, os dados de atenuação são registrados em um sistema de aquisição de dados do equipamento, na forma de níveis de voltagem e impressos em um gráfico de diferentes cores que identificam as áreas com descontinuidades no laminado.

3.2.2. Avaliação Físico-Química

3.2.2.1. **Digestão química da resina**

O volume de fibras dos compósitos termoplásticos e termorrígidos foi determinado via digestão ácida da matriz polimérica em um meio líquido previamente selecionado, de modo que o ataque consumisse a matriz polimérica restando apenas o reforço. A digestão química da matriz é um método padronizado pela norma ASTM D 3171 que permite determinar o teor de fibras de um laminado. Este consiste em um método simples e popular para degradar a resina em um sistema de digestão a quente, sem atacar fortemente as fibras. Neste trabalho, o ácido sulfúrico concentrado foi utilizado como reagente para o processo de digestão dos laminados, especificado pelo Procedimento B da norma anteriormente citada.

A digestão ácida foi realizada em 6 amostras de cada laminado (PPS-C e Epóxi-C) utilizando uma balança analítica de 0,0001g de precisão da marca Micronal e um digestor ácido Marconi, como ilustrado na Figura 3.3.



Figura 3.3 - Ilustração do digestor ácido utilizado.

Após a digestão da matriz, os resíduos foram filtrados, lavados, secos e pesados e os teores de fibra e resina foram determinados. As frações volumétricas de fibras, resina e vazios foram calculadas a partir da massa de fibras obtida após o ensaio de digestão ácida, dos valores teóricos das massas específicas dos constituintes e do volume do compósito, conforme apresentado no Apêndice A.

3.3. CONDICIONAMENTOS AMBIENTAIS

Como dito anteriormente, neste trabalho foram realizados três diferentes tipos de condicionamentos ambientais, sendo estes: higrotérmico, choque térmico e por ciclagem térmica (aquecimento e resfriamento controlados), assim como uma associação destes condicionamentos sendo estas: higrotérmico seguido de choque térmico e choque térmico seguido de higrotérmico. A seguir encontra-se uma descrição dos condicionamentos realizados.

3.3.1. Câmara higrotérmica

O condicionamento em câmara higrotérmica é um teste gravimétrico que controla a alteração do ganho de umidade no compósito em função do tempo, pela medida da mudança de massa em amostras de acompanhamento (controle) completamente expostas à condição ambiental de testes, até que essas alcancem o estado efetivo de equilíbrio de umidade (saturação) na estrutura do compósito.

A exposição higrotérmica em câmara de climatização é baseada na norma ASTM D 5229/D 5229 M-92 para materiais compósitos a serem submetidos a ensaios mecânicos posteriores na condição úmida.

Para avaliar o efeito do condicionamento higrotérmico nos compósitos poliméricos estudados, amostras destinadas aos ensaios de resistências ao cisalhamento ILSS, análise dinâmico-mecânica - DMA e análise termomecânica - TMA foram submetidas a este condicionamento.

As amostras foram expostas à temperatura de 80°C, onde o teor de umidade relativo selecionado foi de 90% por um período de oito semanas (período médio para se atingir a saturação de umidade). Estes parâmetros foram programados em uma câmara de condicionamento higrotérmico Marconi modelo MA 835/UR disponível no Laboratório de Condicionamento Ambiental do Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT), da UNESP, Guaratinguetá, calibrada para manter, por monitoramento automático, o valor da temperatura com incerteza de 1%.

Antes de iniciar a climatização, todos os corpos de prova foram secos em uma estufa a vácuo da marca Quimis, modelo Q819V2, pertencente ao Laboratório de Cerâmica do DMT, por períodos médios de 48 h na temperatura de 60°C. Este

procedimento foi realizado com base na norma ASTM C 562-85. Em seguida, esses corpos de prova foram transferidos para a câmara de climatização, ilustrada na Figura 3.4, e iniciado o condicionamento.



Figura 3.4 - Câmara de climatização higrotérmica.

O cálculo da absorção de umidade em cada compósito exposto à climatização é definido como o ganho médio de massa expresso pela equação 3.1, conforme descrito na norma ASTM D 5229/D 5229- 04.

$$\%\text{umidade} = \frac{(\text{massa da amostra úmida} - \text{massa da amostra seca})}{(\text{massa da amostra seca})} \times 100(\%) \quad (3.1)$$

3.3.2. Câmara de choque térmico

Para o condicionamento realizado por choque térmico dos laminados, foi utilizada uma câmara da marca Envirotronics, modelo TSV 5-2-2-2-AC (*Two zone vertical Thermal Shock),* disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá, conforme ilustrado na Figura 3.5. O condicionamento por choque térmico simula os efeitos de degradação dos materiais causados a partir da variação súbita de temperatura (especificamente para este trabalho, a temperatura variou entre -50ºC e 80ºC), simulando as condições descritas no envelope de vôo de uma aeronave comercial.

A câmara de choque térmico utilizada neste trabalho possui dois compartimentos, sendo um superior e outro inferior. O compartimento superior é responsável pelo aquecimento das amostras (com limite de até -65ºC). A comunicação entre estes dois compartimentos é realizada por um elevador vertical, que permite a programação desejada de permanência das amostras em cada câmara. Para o condicionamento por choque térmico foram confeccionados corpos de prova, que foram utilizados para as caracterizações mecânicas e viscoelásticas. Os laminados em estudo, antes de serem condicionados, foram secos em estufa a 80ºC, por um período de 24 h. Após esse período, essas amostras foram transferidas para câmara de choque térmico e expostas a alternados ciclos de resfriamento (-50ºC) e aquecimento (+80ºC), sendo mantidas por 10 min em cada patamar, por períodos de 1000, 2000, 3000 e 4000 ciclos.



Figura 3.5 - Câmara vertical de condicionamento por choque térmico *Air to Air Envirotronics,* modelo TSV.52-2-2-AC.

3.3.3. Câmara de ciclagem térmica

O condicionamento por ciclagem térmica foi realizado em uma câmara modelo WEISS WK3-1500/70 (Figura 3.6) pertencente ao Instituto de Mecânica e Gestão Industrial - INEGI locado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal. O condicionamento por choque térmico simula os efeitos de degradação dos materiais causados a partir da variação lenta de temperatura (4ºC/min).



Figura 3.6. Câmara de ciclagem térmica.

Para o condicionamento por ciclagem térmica foram confeccionados corpos de prova, para serem utilizados nas caracterizações mecânicas por meio de ensaios de tração e compressão. Os laminados em estudo, antes de serem condicionados, foram secos em estufa a 80ºC, por um período de 24 h. Após esse período, essas amostras foram transferidas para câmara de ciclagem térmica e iniciado o ensaio no qual a T variou de -50ºC a 80ºC.

3.4. ENSAIOS VISCOELÁSTICOS E MECÂNICOS

3.4.1. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)

Os ensaios de DMA foram utilizados com o intuito de se avaliar o efeito dos condicionamentos ambientais nas propriedades viscoelásticas e na temperatura de transição vítrea dos laminados PPS-C e Epóxi-C. Desta forma, utilizou-se um equipamento DMA 6100 da SII-Nanotechnology Inc., apresentado na Figura 3.7. Todas as análises foram realizadas em um dispositivo de "dual cantilever" (modo de flexão), utilizando a frequência de 1,0 Hz; amplitude de 10 μm; uma força aplicada de 2000 mN; aquecimento de 35^{o}C até 220^{o}C a uma taxa de aquecimento de 3ºC/min, em atmosfera inerte de N_2 com fluxo de 100 ml/min. As amostras foram analisadas em triplicata tendo como dimensões (60 mm x 12 mm) (comprimento x largura).



Figura 3.7 - DMA utilizado para a caracterização dos laminados em estudo.

3.4.2. Análise Termomecânica (TMA)

A análise termomecânica é a técnica a partir da qual a deformação de um material, sob carga não oscilatória, é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura.

De forma geral, a análise termomecânica pode ser utilizada no estudo das mudanças nas dimensões (comprimento, espessura ou largura) de uma amostra a partir de variações da temperatura do material (BANDEIRA, 2011). A deformação mecânica em materiais ocorre, principalmente, de três modos: tração, cisalhamento e compressão. Quando uma tensão é aplicada sobre um corpo sólido, este tende a sofrer uma deformação proporcional.

A Figura 3.8 apresenta o equipamento utilizado no presente trabalho. Basicamente este equipamento é composto de uma ponta de teste que fica em contato com a amostra sendo este acoplado a um sensor de descolamento vertical (LVDT) de forma que, qualquer variação na dimensão da amostra possa ser detectada. A amostra é colocada sobre um suporte de quartzo dentro de um forno com temperatura programável e controlada.

Os compósitos utilizados neste estudo foram ensaiados em um TMA/SS 6100 (*Thermo Mechanical Analysis*), marca *SII- Nanotechnology Inc. – Seiko,* modelo EXSTAR6000, *SW Muse Standard Analysis* Versão 6.2U, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Campus de Guaratinguetá. Este equipamento foi calibrado em altura, temperatura e força, de acordo com as especificações do fornecedor, e checado periodicamente com padrões. Os objetivos deste teste foram à obtenção da temperatura de transição vítrea para a comparação com os resultados

obtidos nas análises de DMA e a obtenção de dados para o cálculo do coeficiente de expansão térmica dos materiais.



Figura 3.8 - Equipamento TMA utilizado para caracterização dos laminados em estudo.

Diferentes acessórios, ou ponteiras (*probes*), podem ser adaptados na extremidade do eixo de deslocamento (LVDT), determinando, assim, o tipo de deformação da análise: penetração; compressão; expansão; flexão ou tração. No presente trabalho o *probe* utilizado foi o de expansão.

Os ensaios de expansão são efetuados de modo a fornecer os coeficientes de expansão térmica linear (α) antes e após a ocorrência da transição vítrea (Tg). A Figura 3.9 mostra um gráfico representativo de TMA. A T_g de um polímero corresponde à expansão do volume livre permitindo maior mobilidade da cadeia polimérica acima desta transição. O aumento do volume livre é causado pelo aumento da energia absorvida pelas cadeias e este aumento do volume livre permite que diferentes tipos de movimentos da cadeia ocorram. Abaixo da T_g vários segmentos da cadeia com diferentes volumes livres existem, dependendo da história térmica e do processamento do polímero, onde o segmento com pelo menos um volume livre está mais relaxado (Figura 3.9).

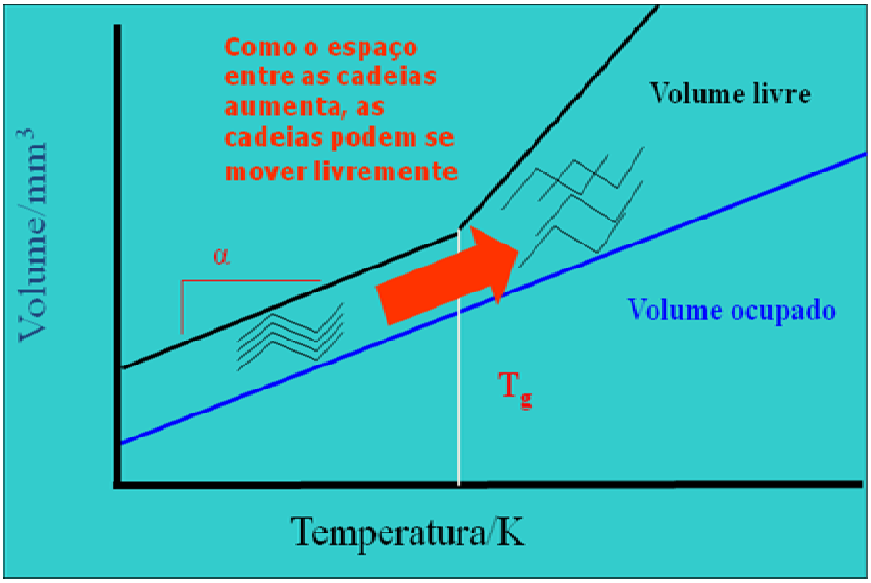


Figura 3.9 - Figura representativa de um gráfico de TMA, onde a inclinação da reta é o coeficiente de expansão térmica (α) e a mudança na inclinação representa a transição (aqui a Tg) (MENARD, 2004).

Assim, no modo expansão (Figura 3.10) à medida que a temperatura aumenta, a amostra se expande e um aumento de dimensão é observado. Este aumento é proporcional ao coeficiente de expansão térmica linear (α), o qual pode ser calculado a partir da equação (3.1) (ASTM E 831-06):

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L.\Delta T} \qquad (3.1)$$

Onde, α é o coeficiente de expansão térmica linear ($°C^{-1}$); ΔL é a variação de dimensão no intervalo de temperatura ΔT (μm); L é o tamanho inicial (mm) e ΔT é o intervalo de temperatura (°C).

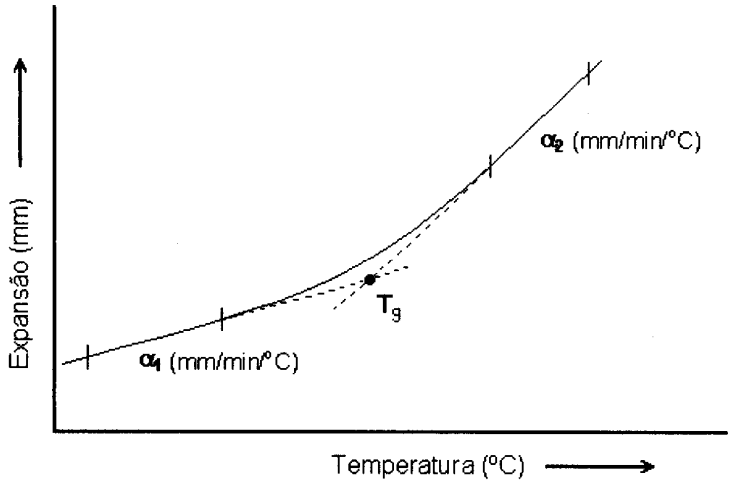


Figura 3.10 - Gráfico de TMA no modo expansão.

Para as análises de TMA, os corpos de prova foram analisados segundo a norma a ASTM E 1545 (2011).

As amostras foram cortadas em fresas e lixadas para a obtenção de dimensões repetitivas de (7,0 x 7,0) mm (comprimento x largura) e deixadas expostas a um ambiente com temperatura, umidade e luz controladas, por um período não inferior à 24h. Os corpos de prova foram analisados em triplicata, utilizando-se o modo de compressão sob as seguintes condições: modo de medida: expansão; medidas dinâmicas na faixa de 30 a 270ºC; taxa de aquecimento de 3ºC.min^{-1}; força de 49 mN e atmosfera de N_2 (100 mL.min^{-1}).

3.4.3. Ensaios de cisalhamento interlaminar por *short-beam* (ILSS)

O método de cisalhamento em três pontos é o de mais simples realização, requer uma pequena quantidade de material, fornecendo valores comparativos confiáveis de resistência ao cisalhamento interlaminar. Por este motivo, este método foi adotado para a avaliação dos materiais em estudo. Este método descrito na norma ASTM D2344 estabelece, para compósitos reforçados com fibras contínuas, uma razão vão/espessura igual a 4 e razão comprimento/espessura igual a 6. Estes ensaios foram

realizados para amostras não climatizadas e climatizadas em câmaras higrotérmica e de choque térmico, utilizando-se uma máquina universal de ensaios da marca Shimadzu, com célula de carga de 50 kN, acoplada a um computador que gera graficamente as curvas de carga em função do deslocamento, disponível no laboratório de ensaios mecânicos do DMT, UNESP, Campus de Guaratinguetá (Figura 3.11). A resistência ao cisalhamento interlaminar foi calculada de acordo com a Equação 3.2:

$$R = 3\sigma_{máx}/4le \qquad (3.2)$$

onde: R= resistência ao cisalhamento interlaminar,

P=carga máxima de ruptura,

l = largura do corpo de prova, em mm,

e = espessura do corpo de prova, em mm.



Figura 3.11 - Dispositivo para ensaio ILSS (SILVA, 2011).

3.4.4. Ensaios de tração

Estes ensaios foram realizados para amostras não climatizadas e climatizadas em câmara de ciclagem térmica. Os corpos de prova utilizados nos ensaios de resistências à tração longitudinal foram baseado na norma ASTM D 3039/D 3039 M-00.“Tabs” de 40 mm x 25 mm foram colados com filme adesivo a base de resina epóxi para reduzir a concentração de tensões na interface de colagem, distribuir homogeneamente as forças de agarramento na fixação do corpo de prova na máquina de ensaio mecânico e proteger a superfície do laminado contra danos. Os “tabs” são processados a partir de laminados de fibra de vidro/epóxi que, devido ao baixo módulo de elasticidade do compósito, deformam-se elasticamente distribuindo tensões por uma grande área, absorvendo energia.

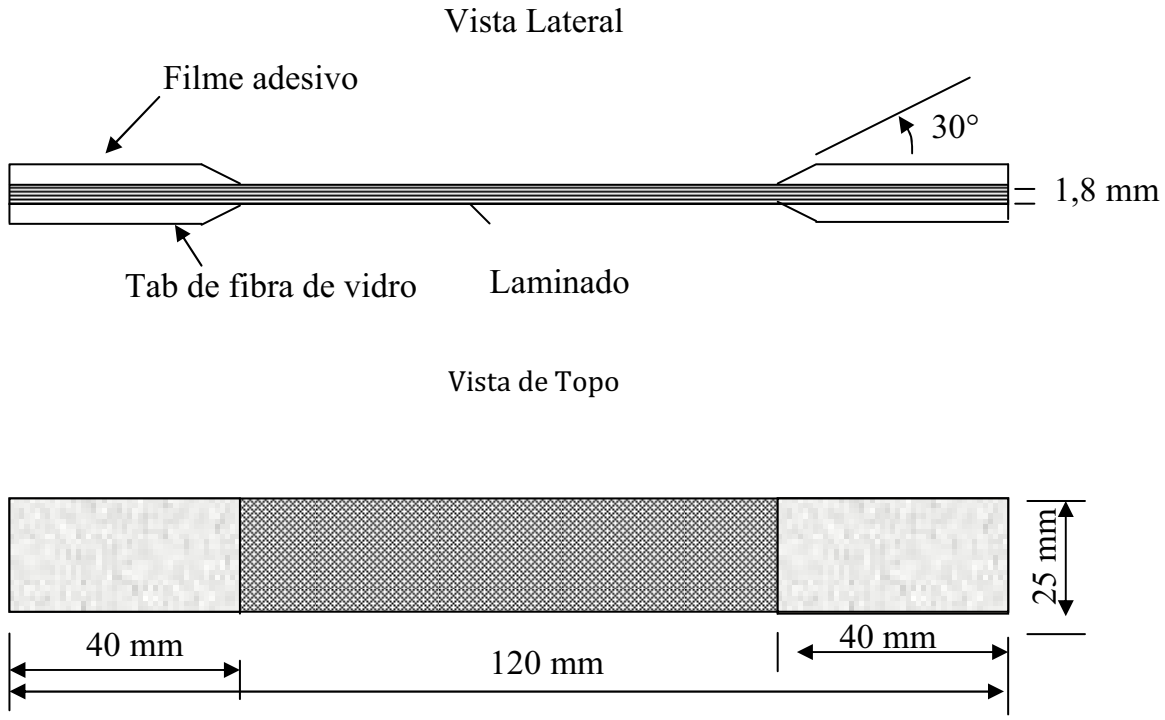


Figura 3.12 - Geometria do corpo de prova para ensaios de tração.

Os ensaios de tração foram realizados em equipamento INSTRON, modelo 8801 com célula de carga de 10 kN, à temperatura ambiente e velocidade de 2 mm/min, disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de

Materiais e Tecnologia, UNESP, Guaratinguetá, ilustrado na Figura 3.13. Estes ensaios foram realizados para amostras não climatizadas e climatizadas em câmara de ciclagem térmica.



Figura 3.13 - Máquina de ensaio universal INSTRON modelo 8801.

3.4.5. Ensaios de compressão

Estes ensaios foram realizados para amostras não climatizadas e climatizadas em câmara de ciclagem térmica. Os ensaios de compressão foram realizados de acordo com a norma ASTM D3410, utilizando corpos de prova com as seguintes dimensões: 100 mm de comprimento e 12,3 mm de largura em uma máquina de ensaios universal da Shimadzu (Autograph AG-X Series), a uma velocidade constante de 1,27 mm/min, a temperatura ambiente. A Figura 3.14 ilustra o dispositivo utilizado nesse ensaio de compressão.

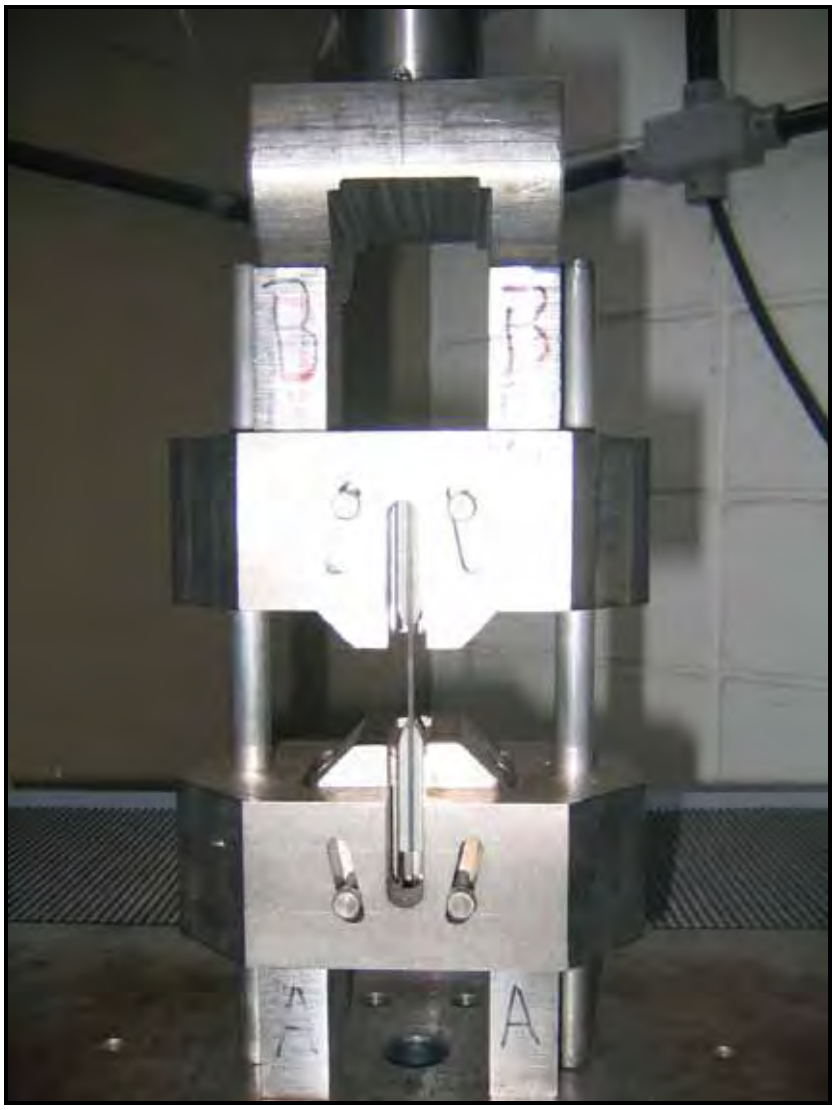


Figura 3.14 - Dispositivo utilizado nos ensaios de compressão.

3.5. Análise Fractográfica

No presente trabalho, a técnica de estereofotomicroscopia foi utilizada para se observar a superfície e as fraturas dos compósitos poliméricos após os ensaios mecânicos. Esta técnica é geralmente utilizada quando não se necessitam de grandes ampliações para se verificar o tipo de fratura, apresentando as seguintes vantagens: é de rápida execução, não necessita de preparação prévia de amostras, permite a

observação direta em peças e/ou corpos de prova ensaiados, bem como permite o registro das imagens quando o estereoscópio encontra-se acoplado à câmera e/ou microcomputador com software específico.

Neste trabalho foi utilizado um estereoscópio da marca Leika permitindo aumentos de 6 a 66 vezes. Este estereoscópio encontrava-se acoplado a um microcomputador com um programa de captação e registro de imagens, conforme apresenta a Figura 3.15. Os laminados submetidos aos ensaios de compressão e tração foram avaliados a partir deste ensaio com o objetivo de se elucidar o mecanismo de fratura em cada caso.



Figura 3.15 - Estereoscópio Leika.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

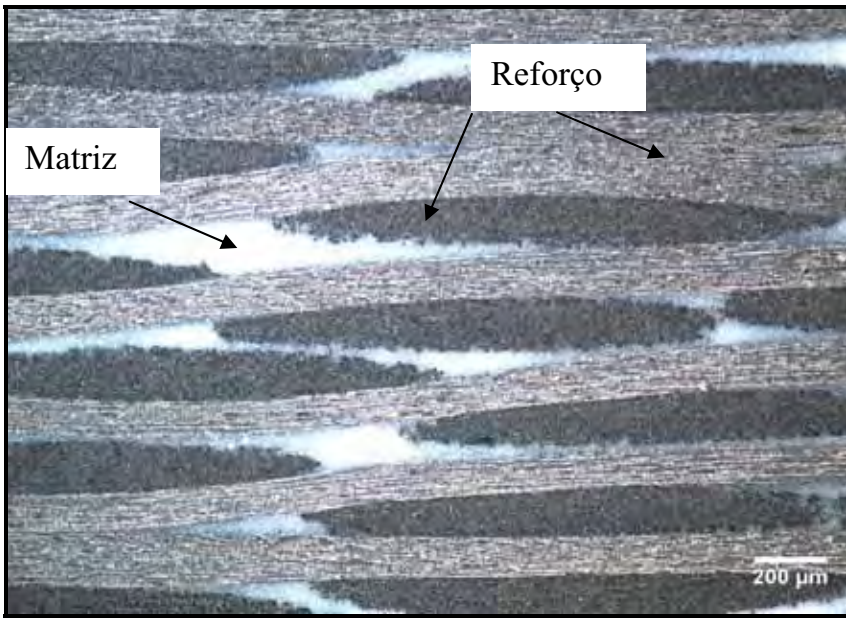
4.1. CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS COMPÓSITOS

4.1.1. Análise morfológica

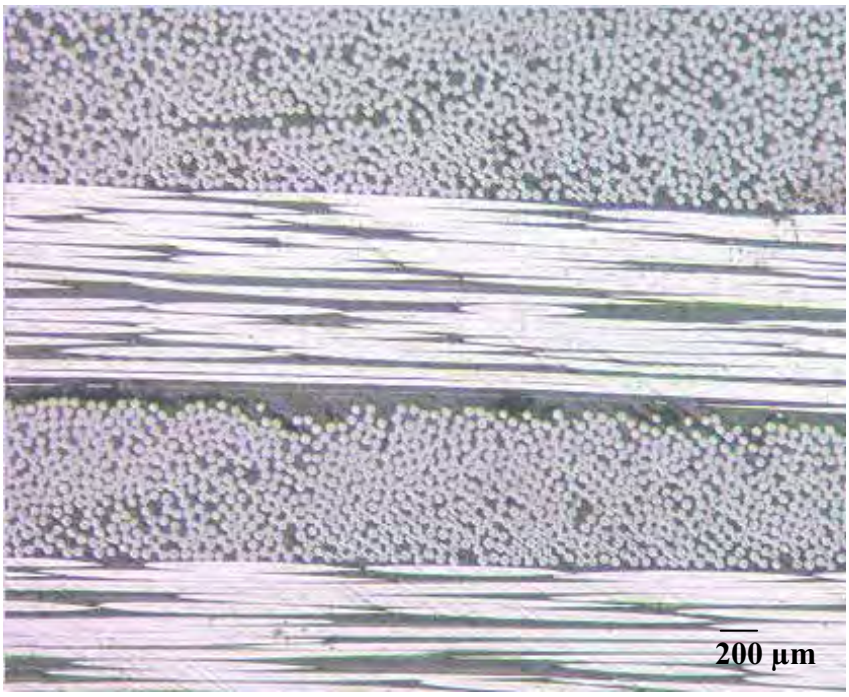
Uma análise microestrutural preliminar dos compósitos foi realizada pela técnica de microscopia óptica utilizando amostras polidas dos laminados de PPS-C e Epóxi-C, antes da realização dos condicionamentos ambientais e das caracterizações mecânica e viscoelástica.

A fotomicrografia apresentada na Figura 4.1a é representativa da avaliação da qualidade obtida após a compactação das camadas dos laminados (PPS-C), antes da realização dos condicionamentos ambientais e das análises térmicas e mecânicas. A partir da análise da Figura 4.1a observa-se que as camadas de compósitos termoplásticos (PPS-C) apresentam-se bem compactadas, gerando materiais mais homogêneos e com pouca quantidade de regiões ricas em matriz polimérica (embora estas existam) entre as camadas de tecido, indicando uma boa infiltração da matriz polimérica no reforço e uma adequada interface entre a matriz e o reforço. O mesmo comportamento foi observado para a amostra Epóxi-C, como evidenciado a partir da Figura 4.1b. Estas características são desejadas, pois estão diretamente relacionadas com melhores propriedades mecânicas e físicas dos materiais processados.

Desta forma, as fotomicrografias obtidas dos laminados confirmam que os processos utilizados de moldagem (moldagem por compressão a quente para o compósito termoplástico e cura em autoclave para o compósito termorrígido) produziram compósitos adequados para aplicações aeronáuticas, ambos apresentando poucas regiões de elevada porosidade ou defeitos intrínsecos aos processos de fabricação.



a)

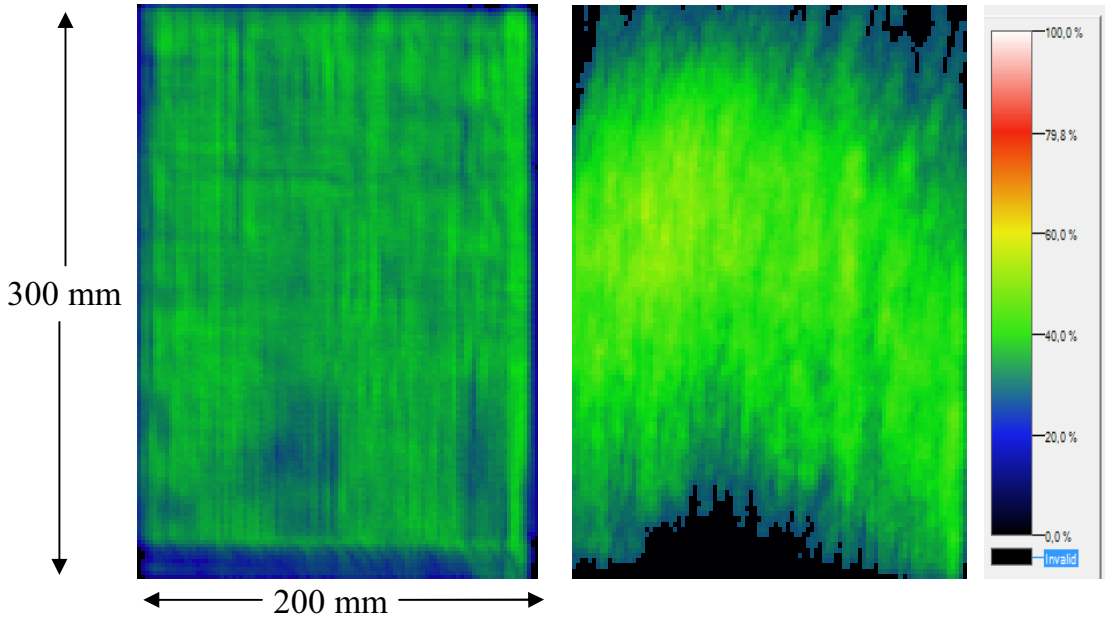


b)

Figura 4.1. Imagens obtidas por microscopia óptica dos laminados estudados: a) PPS-C; b) Epóxi-C.

Para esta avaliação preliminar envolvendo a técnica de microscopia óptica, devem ser ressaltados os seguintes pontos: esta avaliação tem como objetivo somente avaliar a qualidade de fabricação dos dois laminados utilizados (Epóxi-C e PPS-C), não sendo possível estabelecer qualquer parâmetro de comparação entre eles, uma vez que, devido à utilização de diferentes tipos de tecidos, diferentes frações volumétricas de fibra/matriz e, portanto, os efeitos de capilaridade promovidos por estes tecidos serem diferentes, esta comparação fica prejudicada; para confirmar as conclusões preliminares aqui apresentadas, é necessário a realização de uma inspeção por Microscopia Eletrônica de Varredura.

O padrão de qualidade dos compósitos termoplásticos e termorrígidos foi também avaliado utilizando-se a técnica de varredura por ultrassom de transmissão por coluna de água. As Figuras 4.2a e 4.2b são representativas das amostras de PPS-C e Epóxi-C, respectivamente. A inspeção por ultrassom, tipo C-scan, foi realizada em duas amostras de cada laminado. Para a realização deste teste, primeiramente o equipamento de ultrassom foi calibrado, sendo escolhida a melhor região do laminado em análise como referência. Esta região foi considerada como 100% de atenuação e as demais regiões encontradas foram comparadas a esta sendo criado, desta forma, um mapa de atenuação. Os laminados foram posicionados no equipamento de varredura na mesma orientação.



a) b)

Figura 4.2. Resultados provenientes da análise de inspeção acústica dos compósitos estudados: a) Epóxi-C; b) PPS-C.

A partir destes resultados foi observado que tanto o compósito termorrígido quanto o termoplástico apresentaram, na região central do laminado, uma possível melhor impregnação da matriz sobre o reforço, com baixa quantidade de poros (colorações esverdeadas) e uma região ruim nas bordas do laminado (colorações esverdeadas e pretas), com uma maior quantidade de poros. Devido a este problema foram cortados 15 milímetros da borda de todas as amostras, antes de serem preparados os corpos de prova a serem utilizados nos ensaios mecânicos e viscoelástico.

4.1.2. Análises por digestão ácida

Ensaios de digestão ácida foram realizados com o intuito de confirmar as frações volumétricas obtidas para o reforço e a matriz utilizados nos laminados PPS-C e Epóxi-C, assim como para determinar o teor de vazios. A Figura 4.3 apresenta, de forma ilustrativa, as fibras de carbono extraídas após a realização deste ensaio para os

laminados de PPS-C. Como esperado, após a realização desta análise, em ambos os casos, toda a matriz (tanto PPS quanto epóxi) foi totalmente digerida pela solução ácida.



Figura 4.3. Fibras de reforço obtidas após o ensaio de digestão ácida em compósitos PPS-C.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos provenientes destes ensaios tanto para o laminado PPS-C quanto para o laminado Epóxi-C. Os cálculos foram realizados considerando-se como densidades: 1,43 g/cm^3 para o PPS; 1,20 g/cm^3 para a resina epóxi e 1,91 g/cm^3 para a fibra de carbono, valores obtidos a partir do método de Arquimedes.

Tabela 4.1. Resultados provenientes dos ensaios de digestão ácida para as amostras de PPS-C e Epóxi-C.

Compósito	Teor volumétrico de matriz (%)	Teor volumétrico de fibras (%)	Teor volumétrico de vazios (%)
PPS-C	45,8±3,0	54,0±3,0	0,2±0,1
Epóxi-C	37,6±2,3	61,2±2,3	1,2±0,3

A partir dos resultados encontrados, pode ser evidenciado que os laminados termoplásticos de PPS-C apresentam um baixo teor de vazios quando comparado aos compósitos termorrígidos Epóxi-C.

4.2. EFEITOS DOS CONDICIONAMENTOS AMBIENTAIS

4.2.1. Efeito do Condicionamento Higrotérmico

4.2.1.1. Absorção de Umidade

Os efeitos da umidade e temperatura devem ser sempre considerados nos projetos de laminados para aplicação estrutural. Como descrito no Capítulo 2, a umidade penetra na matriz polimérica pelo processo de difusão até que o equilíbrio seja atingido, sendo esse mecanismo acentuado pelo aumento da temperatura. De acordo com a literatura (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011), a umidade absorvida nos compósitos de matriz polimérica pode reduzir a resistência mecânica e a rigidez do laminado, decorrentes do efeito da plasticização da matriz com o enfraquecimento da interface fibra/matriz. A Tabela 4.2 e a Figura 4.4 apresentam os valores de ganho de massa dos laminados de PPS-C e Epóxi-C, estudados em função do tempo de exposição em câmara higrotérmica.

A análise dos dados apresentados na Tabela 4.2 e na Figura 4.4a indica que a concentração de umidade nas amostras de controle dos laminados dos compósitos PPS-C no condicionamento higrotérmico aumenta linearmente com o tempo na primeira semana de exposição. Nessa etapa, as amostras absorvem água muito rapidamente, alcançando um estado conhecido como pseudo-equilíbrio, mantendo a quantidade de água praticamente a mesma depois de um determinado período de tempo, como já observado em trabalhos anteriores (FARIA, 2008). A água permanece no compósito como água livre e tende, com o tempo, a penetrar na matriz polimérica

pelo gradiente de concentração. Com a contínua exposição, o processo de absorção de umidade se torna mais lento e muitos autores atribuem a esse período, o início do processo de relaxação da cadeia polimérica e o preenchimento higrotérmico dos vazios existentes (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; MAYER, 2003; CUNHA, 2006; FARIA, 2008).

Entretanto, quando comparado com o compósito termorrígido (Epóxi-C), pode ser constatado que o laminado PPS-C, absorve um baixo conteúdo de umidade. Este comportamento ocorre devido a diferenças entre a polaridade das matrizes epóxi e PPS associado, provavelmente, a diferenças entre o tipo de tecido e a quantidade de vazios que estes laminados apresentam. Quanto maior for a polaridade da matriz, maior será a sua capacidade de absorção de água. As matrizes epóxi, que curam por meio de grupos hidroxilas e amínicos, possuem em sua estrutura tridimensional grupos fortemente polares (OH) que podem facilmente se ligar a moléculas de água por meio de ligações de hidrogênio. Porém, uma vez que matrizes de PPS apresentam um caráter bem menos polar, este fato leva a uma menor absorção de umidade.

Tabela 4.2. Resultados de ganho médio de massa para os laminados PPS-C e Epóxi-C, em %.

Laminados	**Tempo em semanas**	**1ª**	**2ª**	**3ª**	**4ª**	**5ª**	**6ª**	**7ª**	**8ª**
PPS-C		0,068	0,075	0,068	0,074	0,078	0,084	0,078	0,081
Epóxi-C		0,860	0,988	0,979	1,289	1,292	1,490	1,639	1,751

A Figura 4.4b mostra que o laminado constituído de resina epóxi não atinge o equilíbrio de ganho de umidade, mesmo quando considerados tempos de exposições em câmara higrotérmica superiores a 2 meses. Um comportamento análogo é referenciado pela literatura (BAO, YEE, 2002), sendo este atribuído a um processo de difusão em dois estágios: o primeiro ocorrendo até a absorção de 1,2% de umidade e o segundo, a partir deste ponto. Em ambos os casos, a difusão é dominada pela matriz.

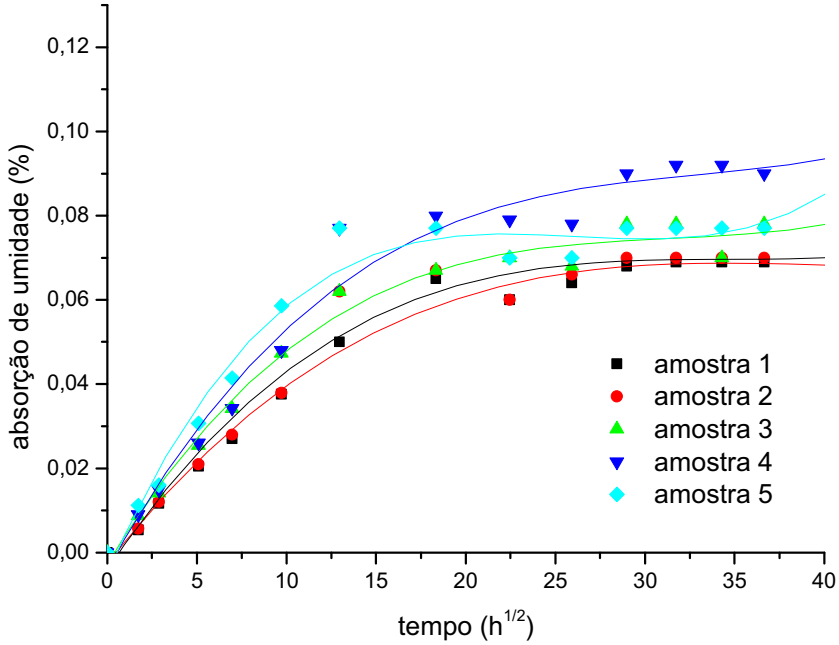
Ainda segundo o mesmo autor, o modelo de difusão em dois estágios assume a existência de efeitos de difusão e de relaxação estrutural controlada, respectivamente, devido a uma sobreposição de interações envolvendo os mecanismos de sorção, difusão e capilaridade em regiões interfaciais entre a fibra e a matriz. Quando se deseja calcular o valor da difusividade média deste sistema, pode ser utilizada a equação 4.1 (BAO, YEE, 2002):

$$M_t = M_{\infty 0}(1 + k\sqrt{t})\left\{1 - \exp\left[-7{,}3\left(\frac{Dt}{h^2}\right)^{0{,}75}\right]\right\} \qquad (4.1)$$

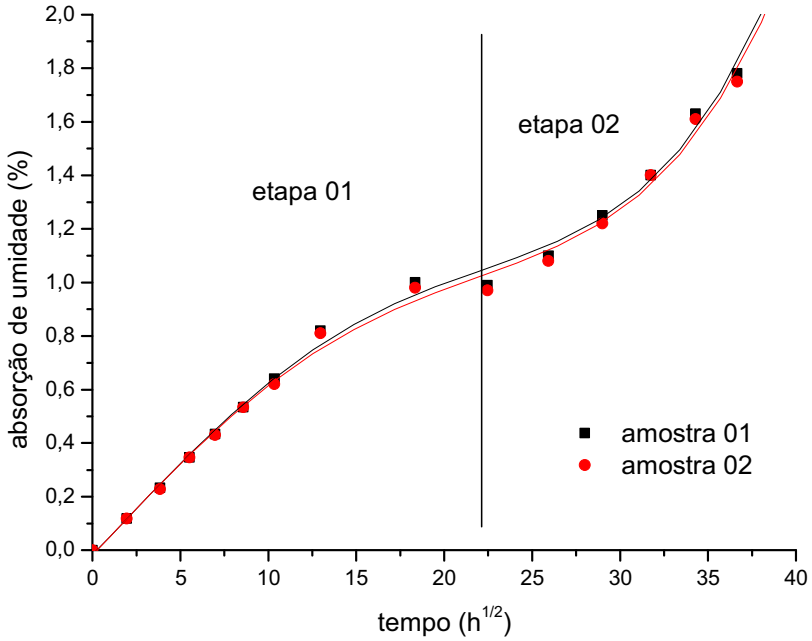
onde M_t representa o ganho de massa da amostra em função do tempo, $M_{\infty 0}$ corresponde ao ganho máximo de umidade na situação de quase-equilíbrio, no final do primeiro estágio, k caracteriza a taxa de relaxação durante o ganho de água, t é o tempo de análise, h é a espessura da amostra e D corresponde ao valor da difusividade média, em todo o processo.

Uma vez que o processo de absorção ocorreu de forma diferenciada para os laminados termoplástico e termorrígido, diferentes equações tiveram que ser utilizadas para quantificar a difusividade destes materiais.

A Figura 4.5 apresenta os gráficos obtidos utilizando as equações 4.1 (Epóxi-C) e 4.2 (PPS-C) e pontos a partir dos quais se fez regressões lineares para a obtenção dos valores de D (difusividade) para os laminados estudados. A partir dos resultados obtidos, foi obtida a Tabela 4.3. A equação 4.3 foi utilizada para a obtenção do valor de n, para o laminado Epóxi-C.



a)



b)

Figura 4.4. Resultados do ganho de massa em câmara de climatização: a) PPS-C; b) Epóxi-C.

$$M_T/M_\infty = 4/b\ (D/\pi)^{0,5}\ t^{0,5} \qquad (4.2)$$

$$M_t / M_\infty = kt^n \qquad (4.3)$$

Como pode ser observado, as amostras de PPS-C condicionadas em câmara higrotérmica apresentaram comportamento Fickiano, com valores de n próximos a 0,5 (neste trabalho foi aceita uma variação de ± 0,15, baseando-se em outros trabalhos descritos em literatura (FARIA, 2008)). Entretanto, nada pode ser diretamente concluído, a partir da análise da Figura 4.5 associada aos resultados apresentados na Tabela 4.3, com relação ao comportamento (Fickiano ou não) sobre as amostras Epóxi-C, embora a literatura reporte que, na maioria das vezes, a utilização da equação 4.1 indique também um comportamento Fickiano, sendo o platô existente entre o primeiro e o segundo estágio denominado de platô Fickiano (BAO, YEE, 2002).

Comparando-se os valores experimentais encontrados para o coeficiente de difusividade entre os laminados PPS-C e Epóxi-C e com os disponíveis em literatura para os compósitos de epóxi/fibras de carbono, foi observado que estes laminados termoplásticos apresentam valores da ordem de um terço daqueles encontrados em literatura para resina epóxi, que variam de 5 x 10^{-7} a 35 x 10^{-7} cm^2/min (LI, 2005; ABOT, 2005). Estes dados confirmam que os laminados termoplásticos obtidos a partir de matriz PPS absorvem menos umidade que os tradicionais laminados processados com resina epóxi.

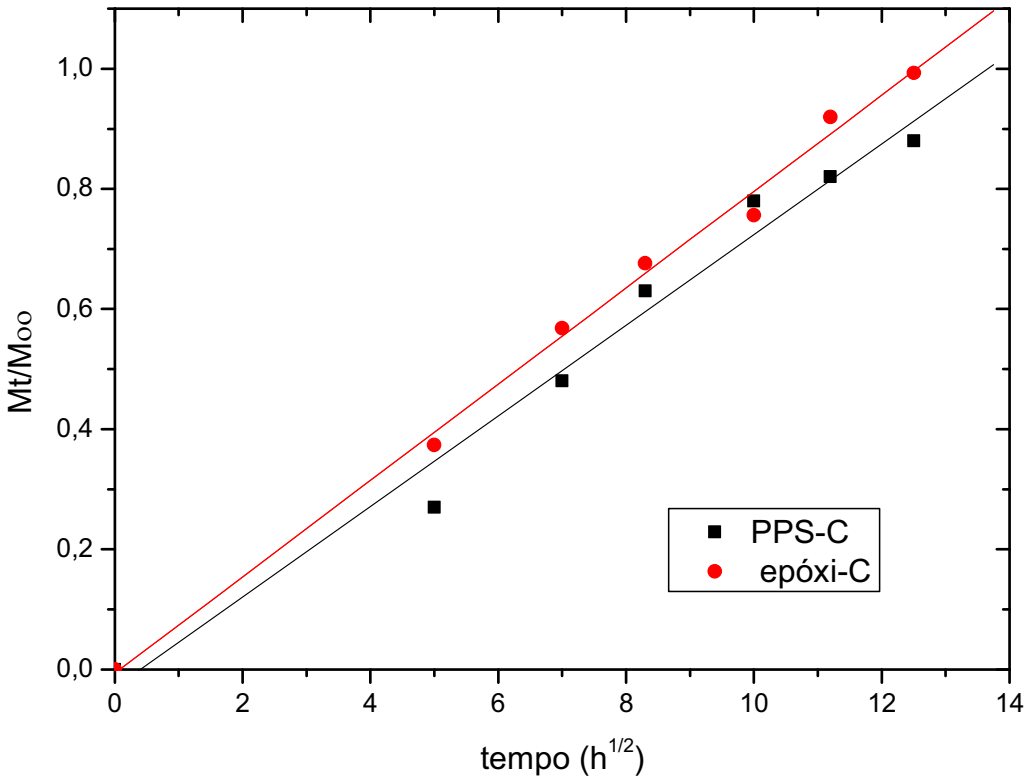


Figura 4.5. Avaliação da difusividade dos laminados PPS-C e Epóxi-C.

Tabela 4.3. Coeficiente de difusão e valores de n e D para os laminados em estudo.

Laminados	**n**	**D x 10^7 (cm^2/min)**
PPS-C	0,59	1,28
Epóxi-C	----	5,58

4.2.1.2. Comportamento Mecânico

De acordo com a literatura (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011) a influência do condicionamento higrotérmico na adesão fibra/matriz pode ser determinada a partir de resultados provenientes da resistência mecânica de compósitos poliméricos. O ambiente úmido e o efeito da temperatura sobre a resistência na interface dos laminados afetam as propriedades mecânicas, sendo determinantes para a durabilidade do compósito.

A Figura 4.6 apresenta um resultado representativo da análise de ILSS realizada em um corpo de prova de PPS-C, na qual pode ser observado um aumento gradativo da tensão de cisalhamento deste compósito até este atingir um valor máximo onde ocorre o cisalhamento entre as camadas do laminado. Quando submetido a este mesmo ensaio, o laminado Epóxi-C apresentou um comportamento similar ao ilustrado na Figura 4.6. Em ambos os compósitos, termorrígido e termoplástico, é possível observar, também, um comportamento similar entre as curvas obtidas destes laminados climatizados e não climatizados.

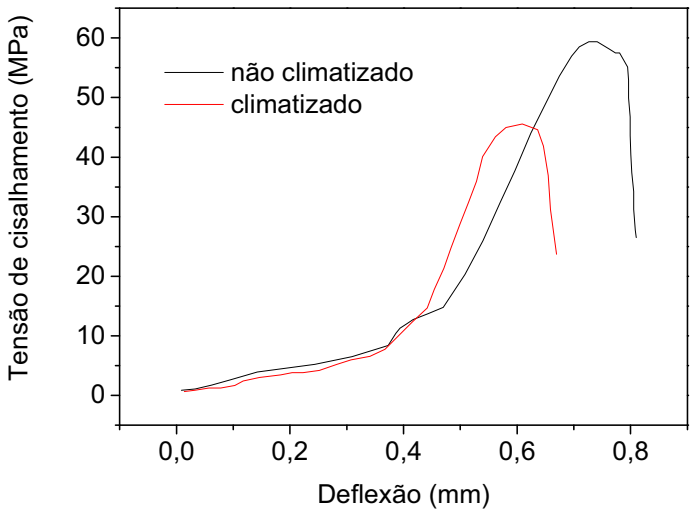


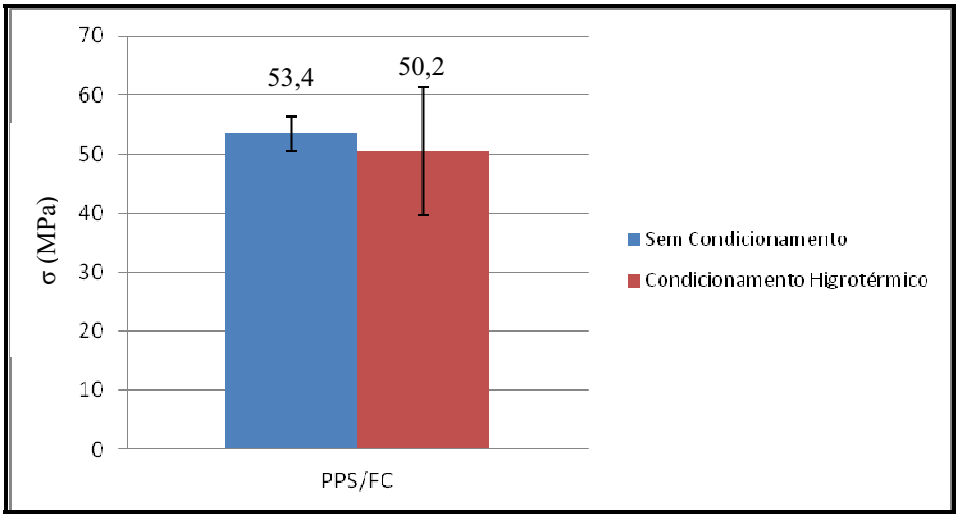
Figura 4.6. Curvas representativas da tensão de cisalhamento para os laminados de PPS-C.

A Figura 4.7 apresenta os resultados do limite de tensão de cisalhamento obtidos a partir do ensaio de cisalhamento interlaminar por *short-beam* (ILSS) obtidos para os laminados PPS-C e Epóxi-C. A partir dos resultados de ILSS encontrados, também pode ser observado que, tanto para o laminado de PPS-C quanto para o de Epóxi-C, ocorreu uma pequena diminuição nos valores médios da resistência ao cisalhamento interlaminar em amostras expostas por períodos prolongados ao condicionamento higrotérmico (redução de aproximadamente 6,0% para os laminados PPS-C e de 3,2% para os laminados Epóxi-C). Esta diminuição na resistência dos laminados encontra-se relacionada com a forma com que a água foi absorvida pelos compósitos e como as moléculas de água se ligaram à cadeia polimérica e/ou migraram para a interface.

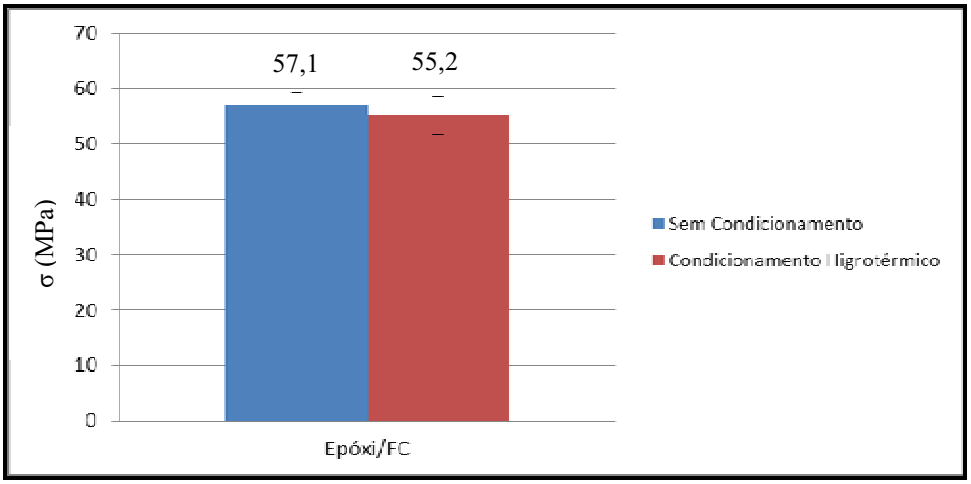
A influência do condicionamento higrotérmico sobre o cisalhamento interlaminar também pode ser comprovada pela maior dispersão dos valores de resistência encontrados em amostras submetidas ao condicionamento, apresentando valores mais elevados de desvios-padrão quando comparadas a amostras não condicionadas. Essas reduções nas propriedades mecânicas são particularmente significativas em temperaturas elevadas.

Em materiais poliméricos, decréscimos na resistência ao cisalhamento interlaminar, no módulo de elasticidade e na temperatura de transição vítrea são evidências do mecanismo de plasticização da matriz (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; MAYER, 2003). Nesse caso, quando se deseja utilizar as propriedades do material por um longo período de tempo, torna-se necessário considerar a ação desse mecanismo de degradação da matriz polimérica.

Sabendo-se que uma boa adesão entre a fibra e a matriz é pré-requisito para uma boa transferência de cargas no laminado, a análise do modo de falha interfacial, embasada no conhecimento da qualidade da adesão fibra/resina, é condição essencial para explicar a resistência ao cisalhamento interlaminar. No caso da absorção de água por um laminado isento de vazios, como nas amostras ensaiadas, os resultados obtidos são dependentes das propriedades da interface fibra/resina e da própria matriz.



a)



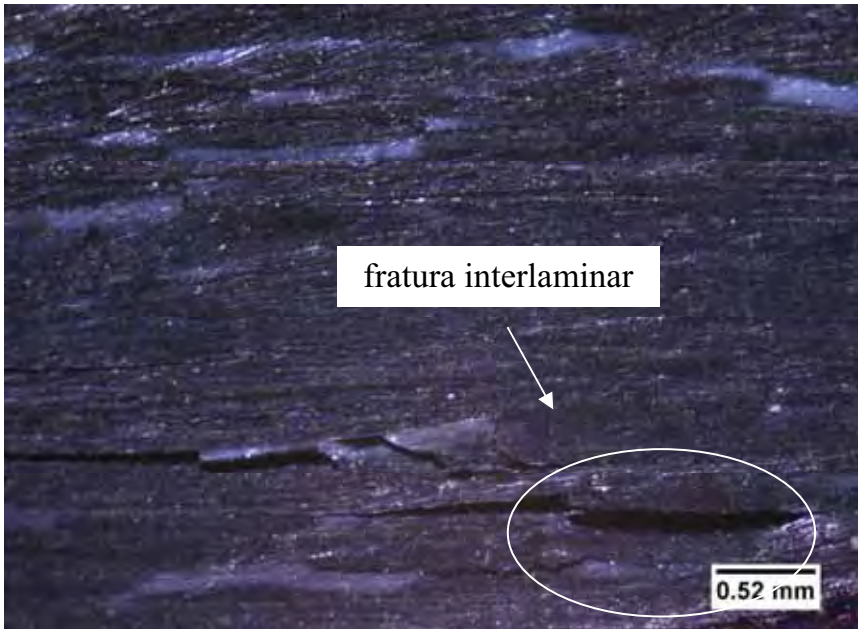
b)

Figura 4.7. Resultados comparativos dos limites de resistência ao cisalhamento Interlaminar – ILSS nas duas condições de ensaio (sem condicionamento e condicionado higrotermicamente): a) PPS-C; b) Epóxi-C.

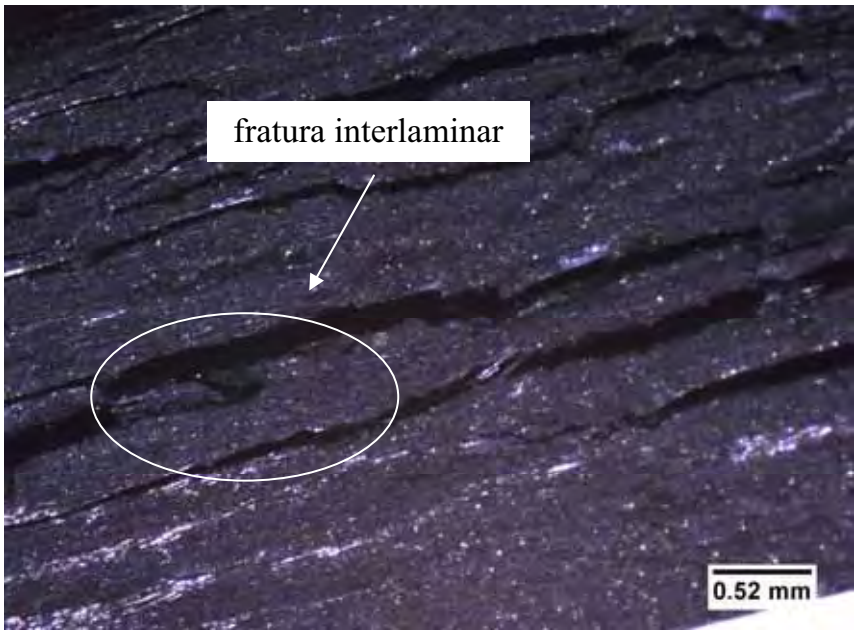
As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam as fotomicrografias dos laminados PPS-C e Epóxi-C, antes e após serem condicionados em câmara higrotérmica, após a realização do ensaio de ILSS. Sabe-se que a orientação e a distribuição inadequada das fibras e a presença de microvazios e de fibras defeituosas (de diferentes diâmetros ou superfícies irregulares) modificam as propriedades mecânicas e o modo de falha do compósito, sendo responsáveis pelo surgimento dos diferentes aspectos observados na fratura do material, principalmente quando se compara materiais de diferente natureza, como é o caso. Entretanto, como pode ser observado, ambas as amostras apresentaram fraturas interlaminares múltiplas, características de um processo de delaminação. Assim, este ensaio pode ser considerado válido, pois satisfez os requisitos de falha interlaminar, apesar de parte da umidade provavelmente migrar para regiões interfaciais, o mecanismo de falha por cisalhamento para todos os laminados avaliados foi o mesmo.

Como as regiões de cisalhamento para ambos os laminados são típicas e semelhantes, tanto para as amostras secas como para as condicionadas, fica claro que a absorção de água pelo laminado não fragiliza demasiadamente a interface fibra/matriz, afetando mais a matriz polimérica, gerando este tipo de falha característica de fraturas por cisalhamento.

Apesar da Figura 4.8 evidenciar uma maior quantidade de falhas em amostras de PPS-C condicionadas, quando comparada às não condicionadas, este efeito é devido à escolha da região de análise e não do aspecto de falha gerado após a realização dos ensaios de cisalhamento interlaminar.

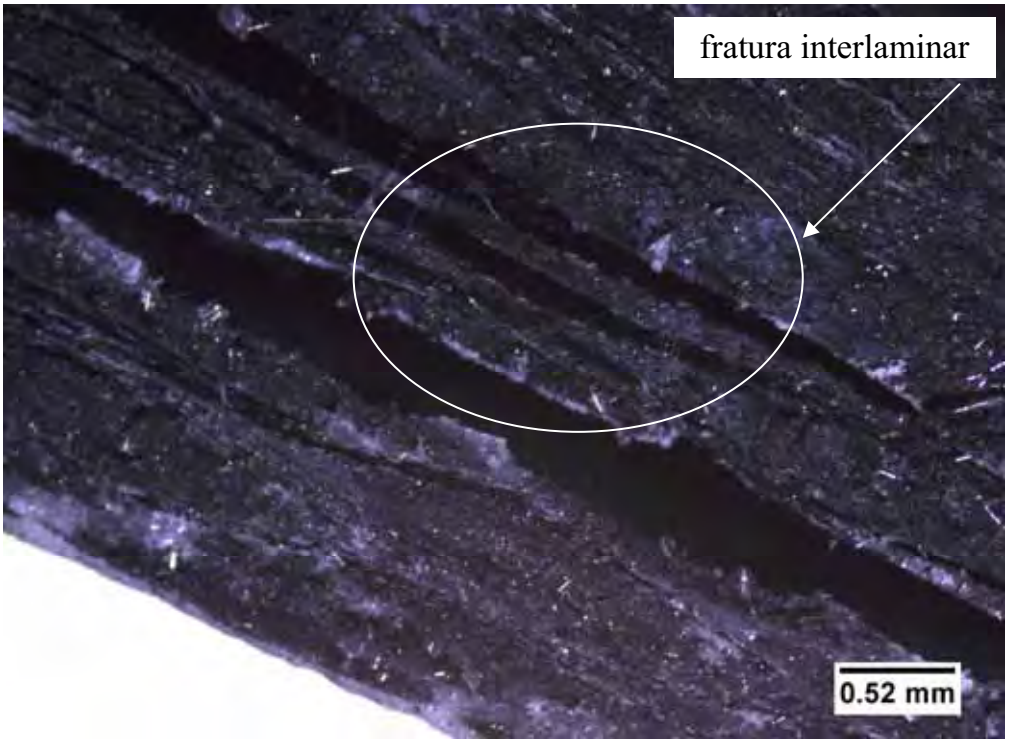


(a)

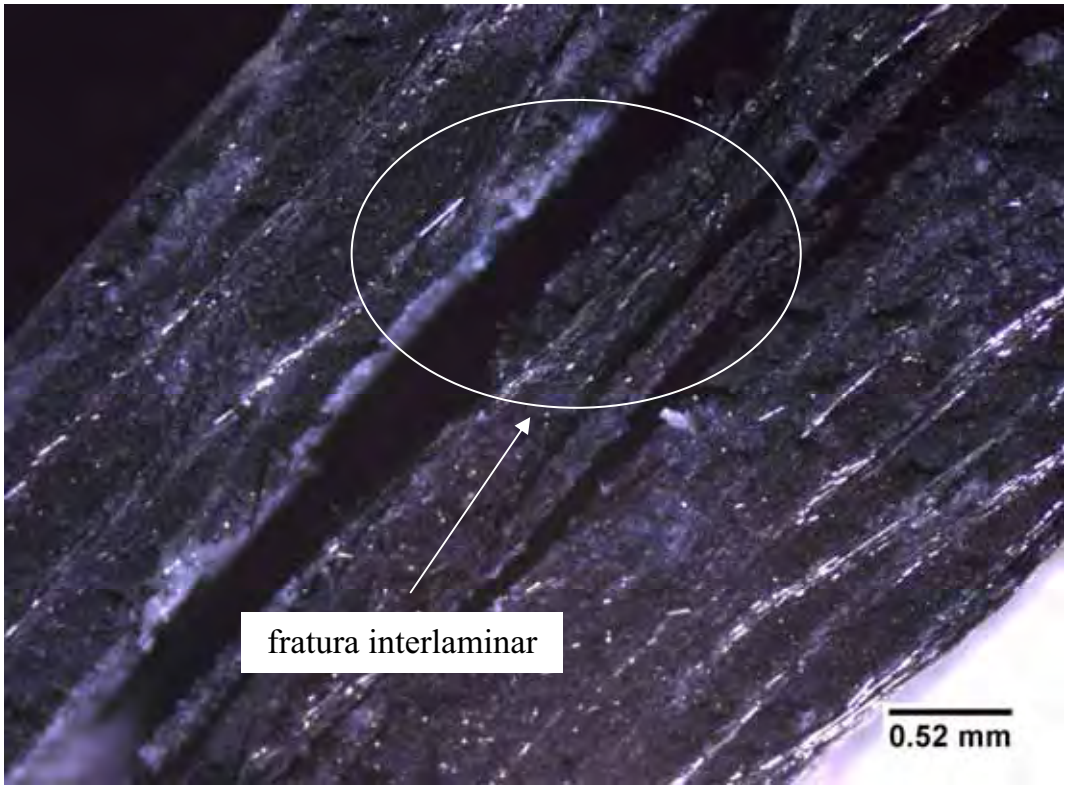


(b)

Figura 4.8. Estereofotomicrografias representativas da análise de falhas nos laminados PPS-C: (a) não condicionado; (b) condicionado.



a)



b)

Figura 4.9. Estereofotomicrografias representativas da análise de falhas nos laminados Epóxi-C: (a) não condicionado; (b) condicionado.

4.2.1.3. Comportamento Viscoelástico

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam curvas representativas provenientes de análises de DMA das amostras de PPS-C (Figura 4.10) e Epóxi-C (Figura 4.11), apresentando os resultados de amostras secas e condicionadas em câmara higrotérmica. A partir da Figura 4.10a, pode ser observado que os valores do módulo de perda (E") das amostras de PPS-C analisados durante a transição vítrea, aumentaram para as amostras climatizadas mostrando, a princípio, a necessidade de uma maior quantidade de energia para permitir que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram maior mobilidade. Este efeito pode estar relacionado, a princípio, a uma plasticização induzida pela absorção de umidade da matriz polimérica, confirmando os resultados observados nos ensaios de cisalhamento interlaminar para este laminado termoplástico. Porém, este efeito não foi tão evidente na amostra Epóxi-C (Figura 4.10b).

Para todas as amostras, tanto de PPS-C quanto de Epóxi-C, também foi constatado que o módulo de perda (E") apresenta picos máximos em temperaturas um pouco menores do que os picos máximos atribuídos para o atrito interno (tan δ =E"/E'), estando este comportamento em conformidade com o que geralmente ocorre para materiais poliméricos. O máximo de dissipação de calor por unidade de deformação ocorre na temperatura em que E" é máximo (FARIA, 2008).

A Tabela 4.4 apresenta os valores de temperatura de transição vítrea obtidos a partir de 3 amostras para cada situação apresentada nas Figuras 4.10 e 4.11. A partir desta tabela e destas figuras, pode ser observado que a temperatura de transição vítrea nas amostras de PPS-C foram 109,5°C e 104,3°C, respectivamente, para amostras climatizadas e não climatizadas, quando analisadas a partir dos valores encontrados de tan δ.

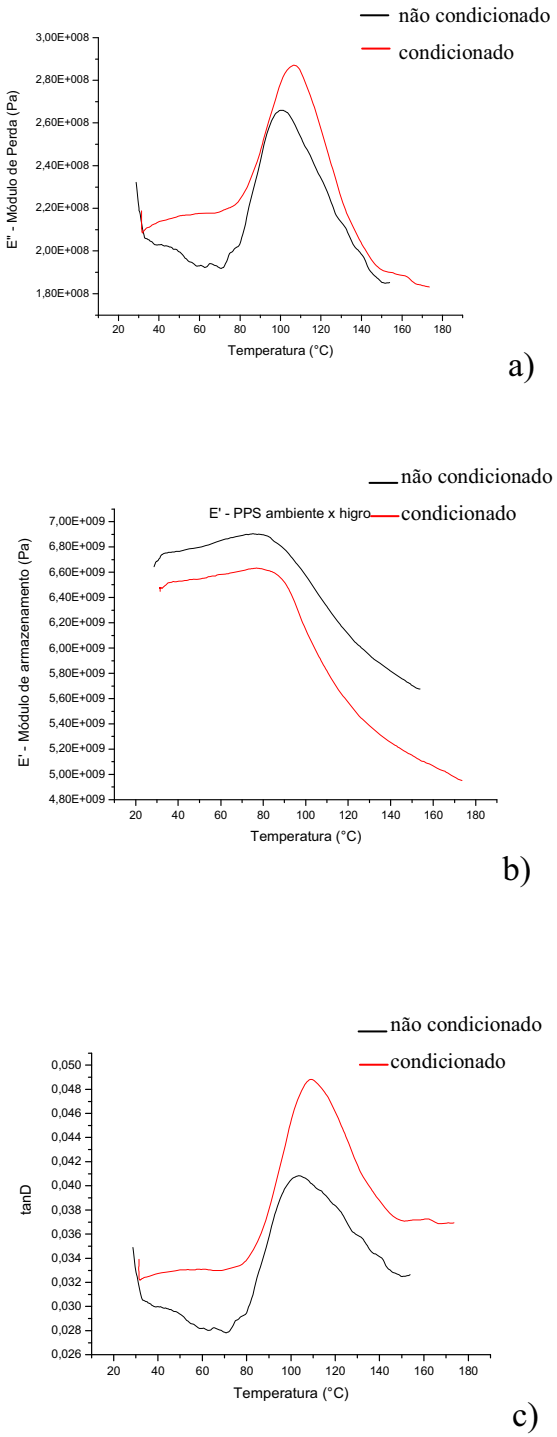


Figura 4.10. Resultados de DMA para as amostras de PPS-C submetidas ao condicionamento higrotérmico: a) módulo de perda; b) módulo de armazenamento; c) tan delta.

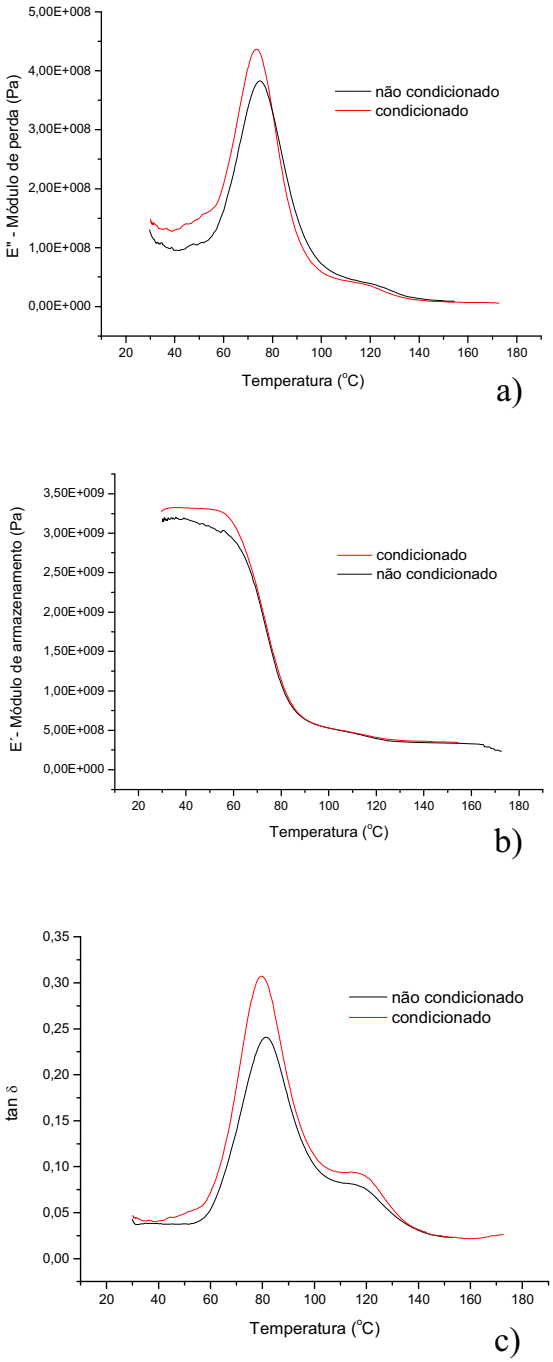


Figura 4.11. Resultados de DMA para as amostras de Epóxi-C submetidas ao condicionamento higrotérmico: a) módulo de perda; b) módulo de armazenamento; c) tan delta.

Tabela 4.4. Avaliação da T_g (°C) dos laminados de PPS-C e Epóxi-C.

Propriedade	PPS-C (antes do cond.)	PPS-C (após o cond.)	Epóxi-C (antes do cond.)	Epóxi-C (após o cond.)
T_g (E')	84,1 ± 0,7	88,7 ± 1,1	66,4±1,2	64,3±1,3
T_g (E'')	102,1 ± 0,9	108,3 ± 1,3	76,2±0,7	71,8±2,1
T_g (tan δ)	104,3 ± 1,8	109,5 ± 2,3	81,6±1,1	78,4±1,3

Ainda, a partir da análise da Figura 4.10 e da Tabela 4.4, também é possível observar que após o condicionamento em câmara higrotérmica, apesar das amostras submetidas a este condicionamento apresentarem valores mais elevados de temperatura de transição vítrea, quando considerados seus respectivos desvios padrão, não é possível garantir que o condicionamento higrotérmico gerou um efeito seja de plasticização, seja de reticulação nas amostras de PPS-C. Ainda, de acordo com a literatura, para que existam diferenças apreciáveis entre valores de Tgs estas devem ser de, pelo menos, 5°C entre os valores comparados (BANDEIRA, 2011). Este resultado permite concluir que, devido à baixa absorção de umidade associado com o tipo de reforço utilizado neste laminado (PPS-C), não ocorreram alterações significativas na estruturada matriz de PPS e/ou na interface fibra/matriz. Entretanto, os resultados associados à energia de dissipação (tan δ) sugerem que possíveis migrações de umidade para a interface fibra/matriz devem ter ocorrido (FARIA, 2008).

A Figura 4.11 associada aos dados apresentados na Tabela 4.4 mostram os resultados provenientes das amostras Epóxi-C. Para estas amostras, após o condicionamento em câmara climática pode ser observado que tanto a temperatura de transição vítrea quanto a energia de dissipação diminuíram. A princípio, estes dados revelam que as moléculas de água ocasionam um efeito reticulante sobre o sistema, provocando uma diminuição da Tg, proporcionando um "sistema modificado" e, consequentemente, uma diminuição da sua temperatura de serviço. Entretanto, quando considerado seus respectivos desvios padrão pode ser observado que praticamente os

valores de temperatura de transição vítrea foram os mesmo, da mesma forma como ocorreu com o laminado termoplástico.

4.2.1.4. Análise Termomecânica (TMA)

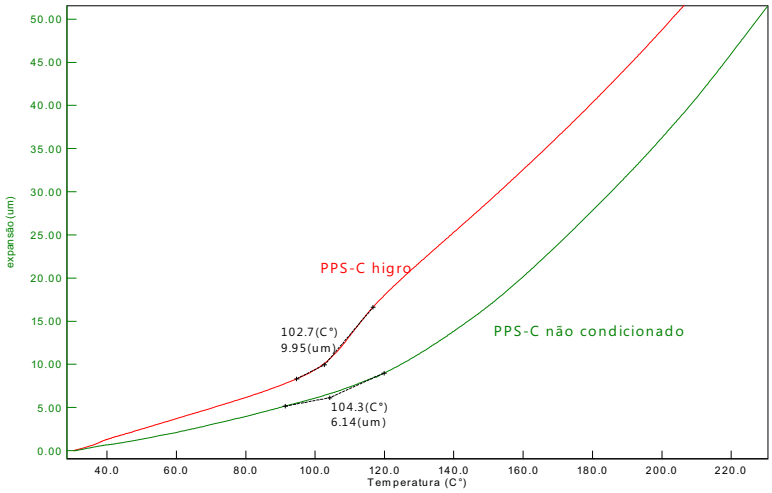
A Figura 4.12 apresenta curvas representativas de TMA dos compósitos PPS-C e Epóxi-C, condicionados e não condicionados e a Tabela 4.5 apresenta os resultados provenientes a partir desta análise. Os resultados de Tg apresentam-se coerentes com os resultados encontrados a partir das análises de DMA, com uma diferença de média menor que 5%. Quando considerados os laminados PPS-C e Epóxi-C condicionados higrotermicamente aos não condicionados, estes praticamente não apresentam diferenças na temperatura de transição vítrea.

Ainda, de acordo com os dados apresentados na Tabela 4.5, pode ser observado que os coeficientes de expansão térmico, tanto do laminado PPS-C quanto do Epóxi-C, apresentaram uma diferença, indicando que esta propriedade foi alterada pelo condicionamento higrotérmico. Dentro de uma faixa linear de temperatura limitada, pode-se considerar que há uma relação linear entre as deformações térmicas (ε_T) de expansão (+), ou contração (-), sofridas por um material e a variação de temperatura (ΔT) a ele imposta. Deve-se recordar que as deformações normais de um componente são adimensionais e representam o quociente de uma variação de comprimento em relação ao comprimento inicial do mesmo. A relação linear entre estas duas grandezas ($\varepsilon_T/\Delta T$), é definida pelo coeficiente de expansão térmica linear (α) do material (NETO, PARDINI, 2006).

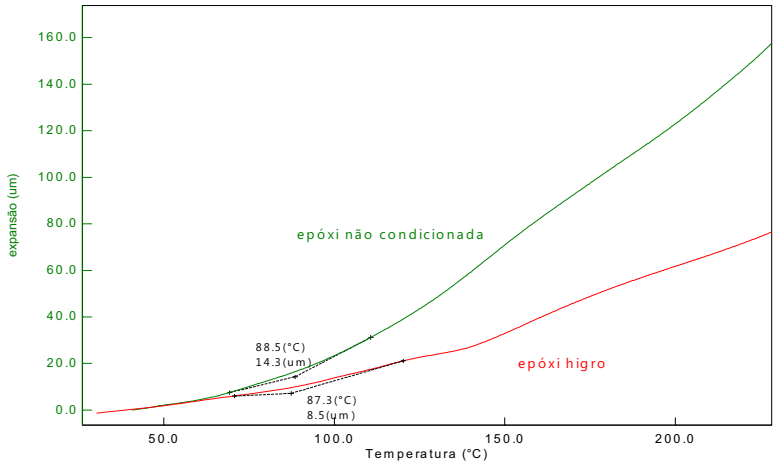
Em geral, os polímeros expandem-se mais que os materiais cerâmicos. Os metais puros, normalmente, apresentam coeficiente de expansão térmica, α, intermediários entre os valores elevados dos polímeros (exemplo, epóxi 44-120 $.10^{-6}C^{-1}$) e os reduzidos dos cerâmicos ($0{,}81.10^{-6}C^{-1}$), sendo que algumas ligas especiais (exemplo, Fe-Ni-Co) podem possuir baixos coeficientes de expansão térmica. No caso de

compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono, devido ao baixo α da fibra de carbono ($-0{,}26.10^{-6}C^{-1}$ (longitudinal) e $26.10^{-6}C^{-1}$ (transversal)), os laminados multidirecionais tipicamente possuem α (1,8 a $9{,}0.10^{-6}C^{-1}$) menores que os metais (alumínio $23.\ 10^{-6}C^{-1}$) (NETO, PARDINI, 2006).

Normalmente, para $\Delta T > 0$ o material expande e para $\Delta T < 0$ ocorre uma contração, pois na maioria dos casos α é positivo. Entre os materiais que apresentam negativo, podem-se citar as fibras não isotrópicas de aramida ($-2{,}33.\ 10^{-6}C^{-1}$ (long) e $41.\ 10^{-6}C^{-1}$ (transv.)) e de carbono, nas quais α é negativo na direção longitudinal e positivo na transversal dos filamentos. As matrizes termorrígidas utilizadas nos compósitos poliméricos apresentam coeficientes de expansão térmica positivos e razoavelmente elevados. Entretanto, por serem porosas estas matrizes podem tanto absorver umidade e se expandir, bem como liberar umidade e se contrair. Essas expansões (ou contrações) dimensionais, por unidade de comprimento, são denominadas de deformações higroscópicas, ε_H, e, em muitos casos, são diretamente proporcionais à quantidade de água que a resina absorve ou libera (NETO, PARDINI, 2006). Já as matrizes termoplásticas possuem menor porosidade e, consequentemente, menor absorção de umidade, por isto apresentam menores variações no coeficiente de expansão térmica linear quando submetidas à exposição à umidade e temperatura (NETO, PARDINI, 2006).



(a)



(b)

Figura 4.12 - Resultado de TMA para amostras de PPS-C (a) e Epóxi-C (b).

Tabela 4.5. Avaliação por TMA dos laminados de PPS-C e Epóxi-C.

Propriedade	**PPS-C (antes do cond.)**	**PPS-C (após o cond.)**	**Epóxi-C (antes do cond.)**	**Epóxi-C (após o cond.)**
T_g (°C)	104	102	88	87
α (10^{-6} $^oC^{-1}$)	23,9	36,4	52,7	56,2

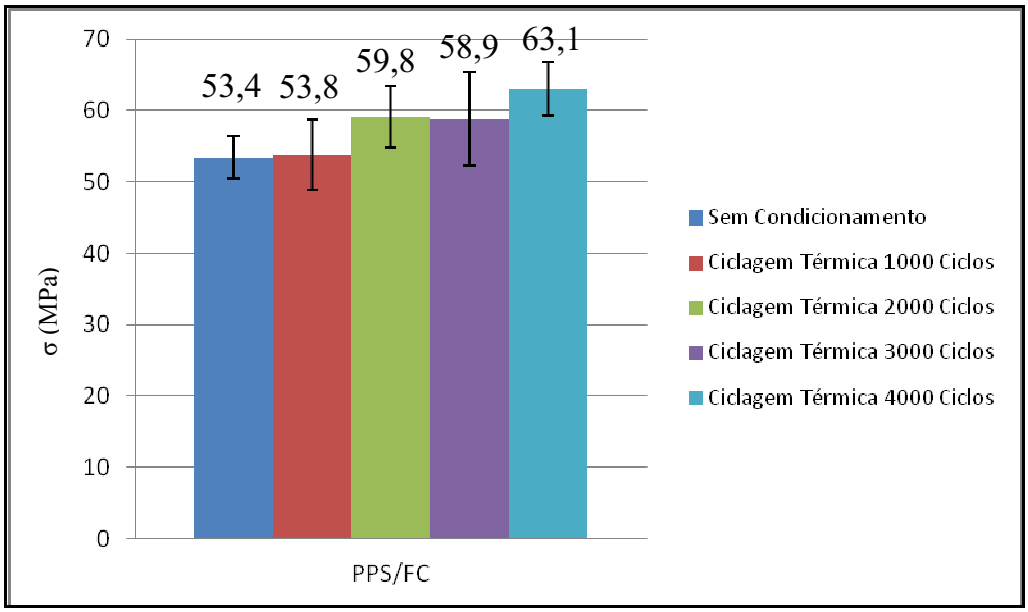
4.2.2. Efeito do Condicionamento por Choque Térmico

Como apresentado no item Materiais e Métodos, tanto as amostras de PPS-C quanto as de Epóxi-C foram condicionadas em câmara de choque térmico, utilizando-se de 1000, 2000, 3000 e 4000 ciclos, nas temperaturas de -50°C e + 80°C, permanecendo nestes patamares por um tempo de 10 minutos. Estas amostras, depois de condicionadas, foram caracterizadas a partir dos ensaios de cisalhamento interlaminar, DMA e TMA.

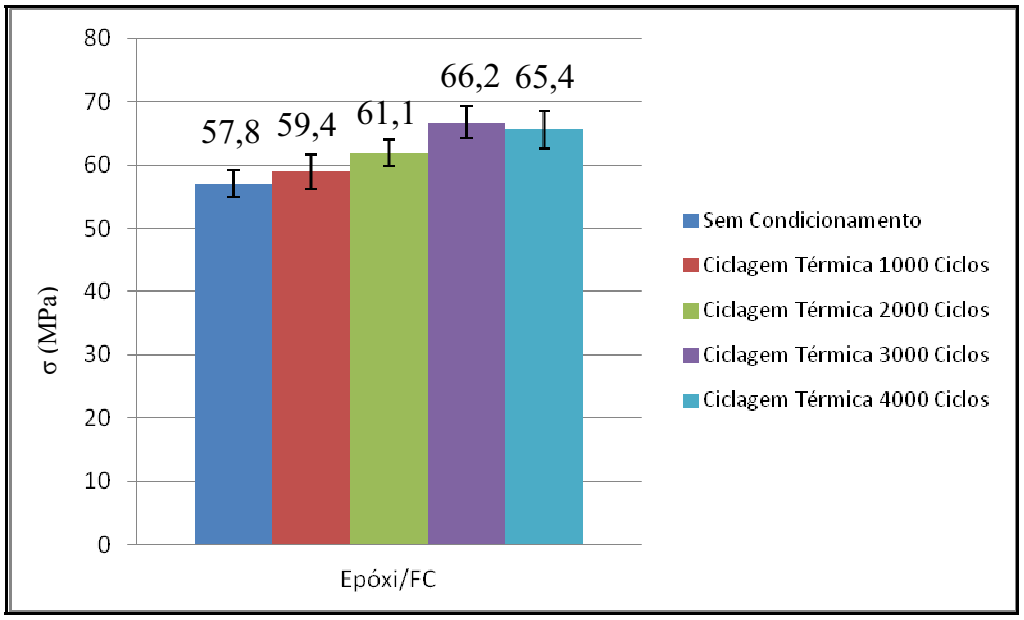
4.2.2.1. Comportamento mecânico

4.2.2.1.1.Cisalhamento Interlaminar por "short-beam"

A Figura 4.13 apresenta os resultados que mostram de forma comparativa, os valores médios de resistência ao cisalhamento interlaminar tanto para o compósito de PPS-C quanto para o Epóxi-C. Como pode ser observado a partir da Figura 4.13a, as amostras de PPS-C condicionadas por 1000 ciclos em choque térmico, não apresentaram variações significativas quando comparadas às amostras não climatizadas, sendo encontrado valores médios de aproximadamente 53 MPa. Entretanto, após 2000 ciclos de condicionamento, os valores de resistência ao cisalhamento para estas amostras aumentaram em, aproximadamente, 11%, chegando a 19% após um tempo de condicionamento de 4000 ciclos. A mesma tendência foi observada para as amostras de Epóxi-C, sendo evidenciado um aumento de até 14% na resistência ao cisalhamento interlaminar para amostras condicionadas durante 4000 ciclos. Este aumento pode ser relacionado com um eventual aumento de reticulação de ambas as matrizes poliméricas, promovida pela variação de temperatura utilizada durante este condicionamento ambiental.



(a)



(b)

Figura 4.13. Resultados comparativos dos limites de resistência ao cisalhamento Interlaminar (ILSS) para os laminados condicionados em câmara de choque térmico por 1000, 2000, 3000 e 4000 ciclos com patamares de 10 minutos: a) PPS-C; b) Epóxi-C.

Na tentativa de complementar o estudo da influência deste condicionamento ambiental no mecanismo de adesão interfacial entre as fibras e a matriz, fez-se a caracterização das superfícies de fratura resultantes dos ensaios de ILSS por microscopia óptica. A análise do modo de falha, suportado pelo conhecimento da qualidade da adesão entre as fibras e a matriz é uma condição essencial para explicar a resistência ao cisalhamento interlaminar de um compósito polimérico.

A Figura 4.14 mostra o compósito de PPS-C sem condicionamento e condicionado nos diferentes ciclos de choque térmico, após o ensaio de ILSS. Como pode ser observado, todas as amostras apresentam fraturas interlaminares e intralaminares múltiplas. Assim como observado anteriormente para o condicionamento higrotérmico, este ensaio pode ser considerado válido, pois as regiões fraturadas apresentam, principalmente, características de um processo de delaminação na região central da seção transversal do corpo de prova. Novamente, um comportamento análogo foi encontrado para as amostras de Epóxi-C (Figura 4.15).

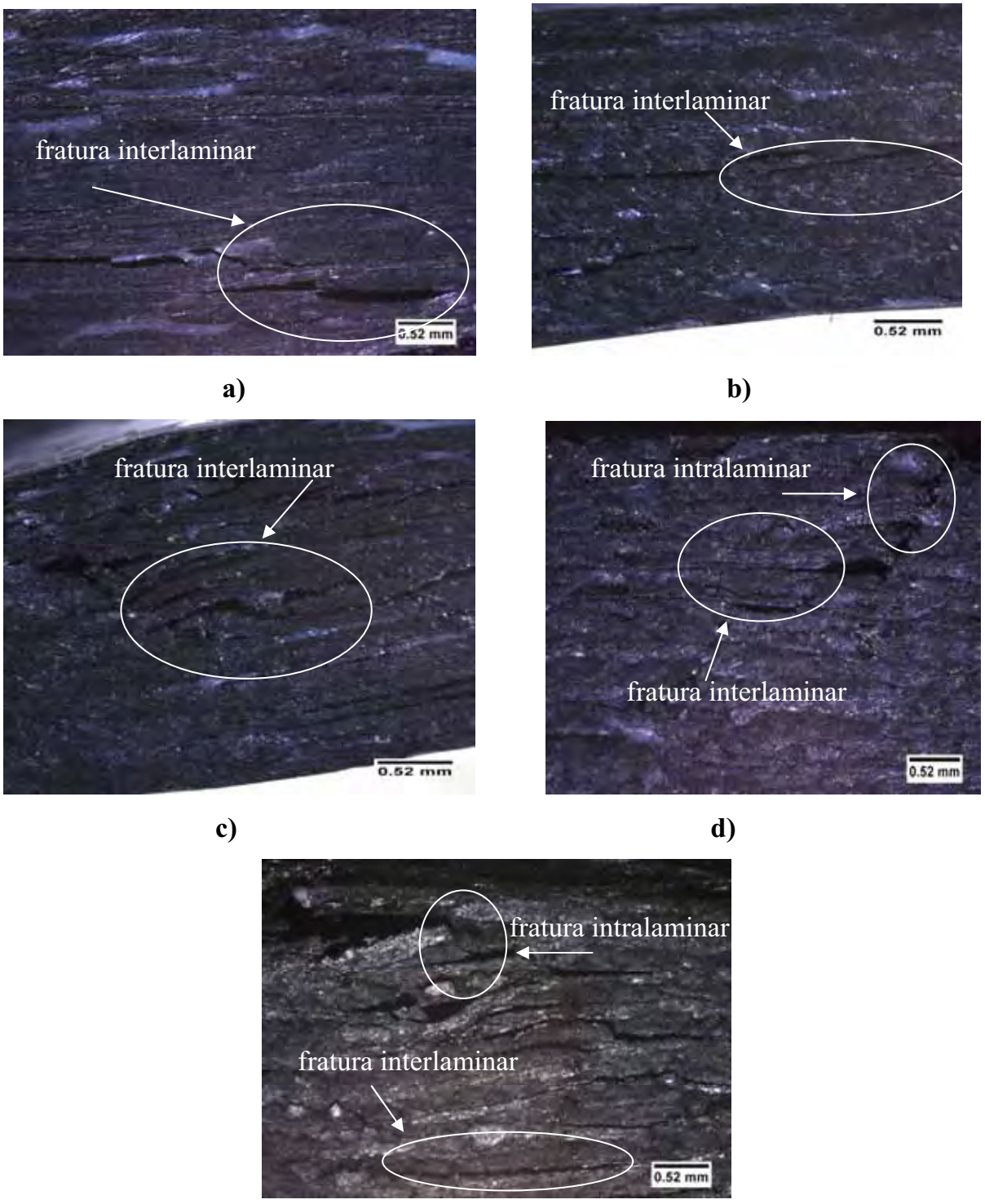


Figura 4.14 – Microscopia óptica do compósito PPS-C após o ensaio de ILSS: a) sem condicionamento; b) 1000 ciclos; c) 2000 ciclos; d) 3000 ciclos e e) 4000 ciclos.

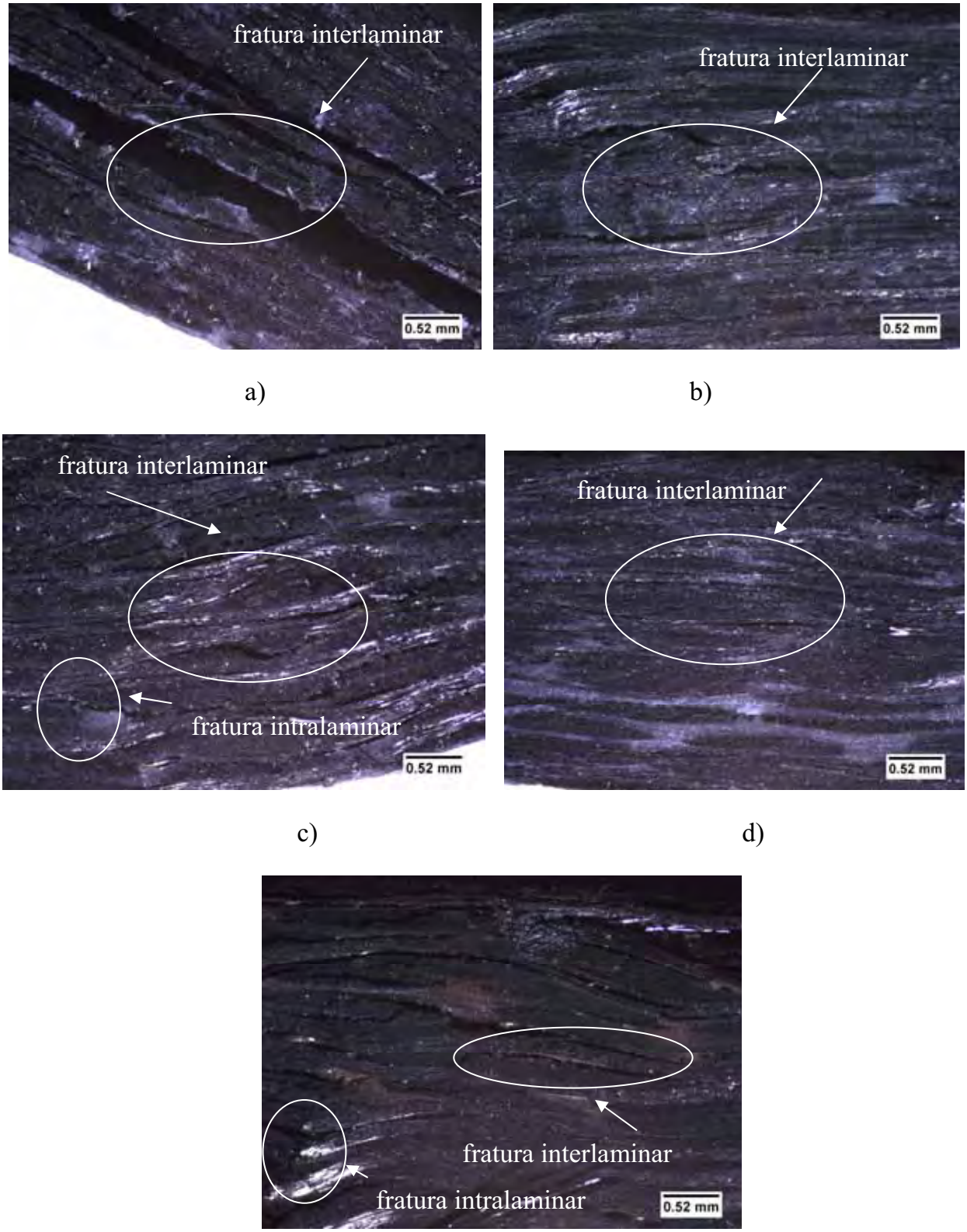


Figura 4.15 – Microscopia óptica do compósito Epóxi-C após ensaio de ILSS: a) sem condicionamento; b) 1000 ciclos; c) 2000 ciclos; d) 3000 ciclos e e) 4000 ciclos.

Ainda, a partir das Figuras 4.14 e 4.15, é possível observar a presença de resina cobrindo a superfície das fibras, e fibras quebradas (Figura 4.15e, por exemplo). Fibras quebradas indicam a ocorrência de Modo I de falha (FRANCO, 2003).

4.2.2.2. Comportamento Viscoelástico

A Figura 4.16 apresenta o comportamento dinâmico-mecânico do compósito de PPS-C em função da temperatura após o condicionamento por choque térmico em todos os ciclos analisados. Como pode ser observado, na temperatura de 50°C o valor do módulo de armazenamento é maior na amostra de PPS-C não condicionada (E' = 6,8 GPa) quando comparado às amostras de PPS-C condicionadas por choque térmico (diminuição de até 10%). Além disso, verifica-se que a T_g determinada pelo *onset* de E' aumenta (em até 5%) nas amostras submetidas à ciclagem térmica em relação à amostra não condicionada, sendo este resultado concordante com os observados a partir da avaliação da T_g por E" e tan δ (Tabela 4.6). A princípio, tais resultados sugerem que a ciclagem térmica diminuiu a rigidez do compósito PPS-C (contrariando os resultados obtidos a partir dos ensaios de ILSS), porém, ocasionou um pequeno aumento na temperatura de transição vítrea (sendo este efeito concordante com os observados nos ensaios de ILSS). Desta forma, os resultados encontrados a partir da análise de DMA para as amostras de PPS-C sugerem que o condicionamento por choque térmico induziu um efeito de reticulação, embora este não seja apreciável visto a pequena variação observada na T_g, confirmando os resultados obtidos a partir dos ensaios de ILSS.

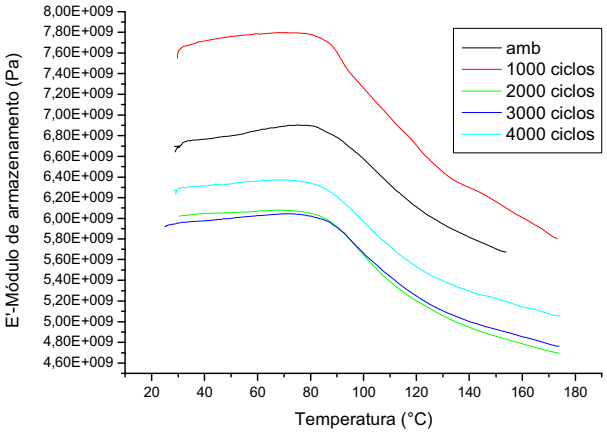
Um comportamento similar, porém mais intenso, ocorreu com o compósito Epóxi-C, sendo evidenciado que, quando o módulo de armazenamento é analisado a 50 ºC as amostras não condicionadas apresentaram valores até 10% superiores (Figura 4.17 e Tabela 4.6), quando comparadas com as amostras condicionadas em até 4000 ciclos em choque térmico. Porém, assim como ocorreu com o laminado PPS-C,

verifica-se que os valores da T_g aumentam (neste caso em até 25%) nas amostras submetidas à ciclagem térmica em relação às amostras não condicionadas.

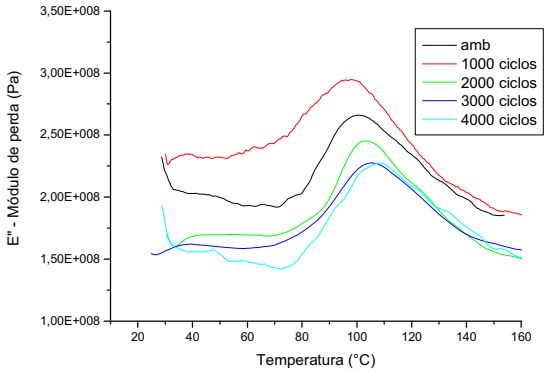
Estudos realizados a partir de análises por microscopia óptica, não evidenciaram a presença de microtrincas induzidas a partir de elevadas variações cíclicas de temperatura em nenhum dos laminados estudados (PPS-C e Epóxi-C), não sendo possível evidenciar a indução de fadiga térmica proveniente do choque térmico.

Tabela 4.6. Avaliação da T_g (°C) dos laminados de PPS-C e Epóxi-C.

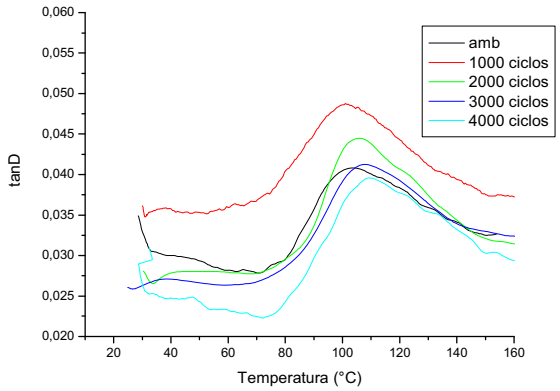
Propriedade	**PPS-C (antes do cond.)**	**1000 ciclos**	**2000 ciclos**	**3000 ciclos**	**4000 ciclos**
T_g (por E')	84,1 ± 0,7	85,2 ± 0,8	86,2 ± 0,7	85,4 ± 0,5	87,9 ± 0,4
T_g (por E'')	102,1 ± 0,9	102,2 ± 1,2	103,6 ± 1,1	102,9 ± 0,8	105,1 ± 0,3
T_g (por tan δ)	104,3 ± 1,8	105,2 ± 1,1	105,4 ± 1,2	106,1 ± 0,6	106,0 ± 0,8
Propriedade	**Epóxi-C antes do cond.)**	**1000 ciclos**	**2000 ciclos**	**3000 ciclos**	**4000 ciclos**
T_g (por E')	66,4 ± 1,2	84,1 ± 0,6	85,2 ± 0,7	85,6 ± 0,3	85,3 ± 0,9
T_g (por E')	76,2 ± 0,7	98,7 ± 2,1	97,4 ± 1,1	99,1 ± 0,9	99,5 ± 0,4
T_g (por E')	81,6 ± 1,1	109,1 ± 0,3	108,8 ± 1,3	110,2 ± 1,1	112,4 ± 1,4



(a)

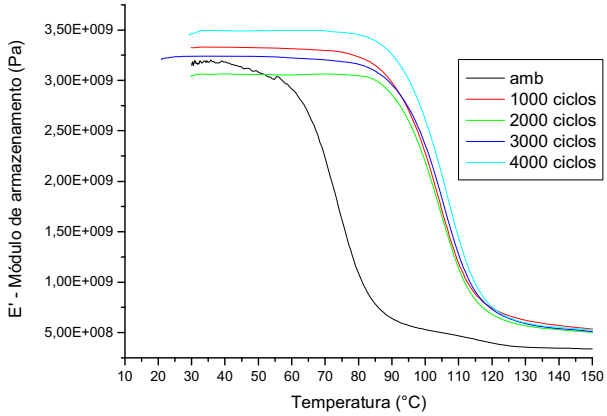


(b)

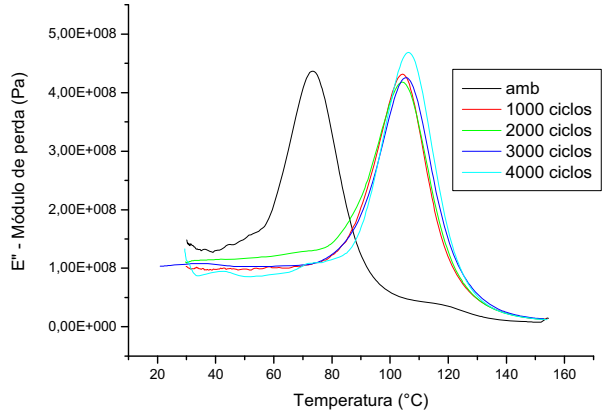


(c)

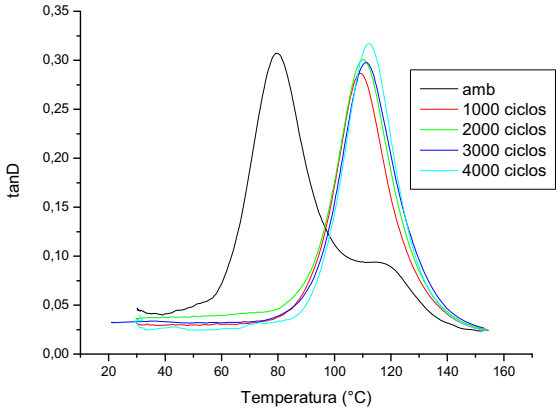
Figura 4.16 - Resultados de DMA para as amostras de PPS-C submetidas ao choque térmico: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.17 - Resultados de DMA para as amostras de Epóxi-C submetidas ao choque térmico: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta.

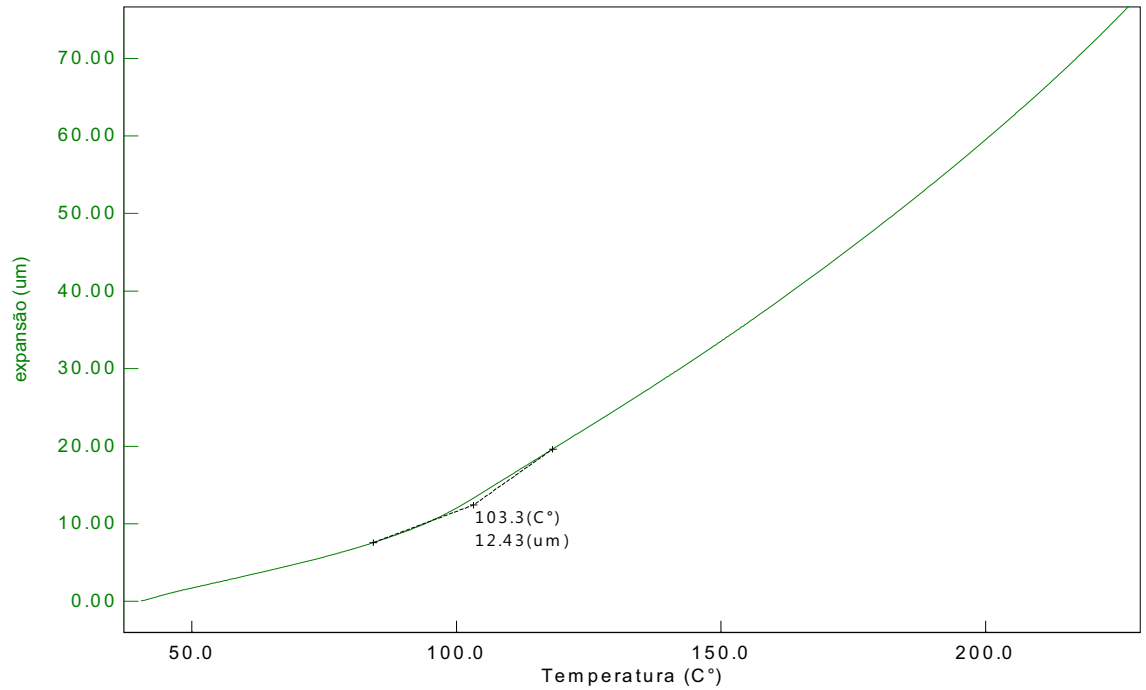
4.2.2.3. Análise Termomecânica (TMA)

A Figura 4.18 apresenta uma curva representativa de TMA obtida a partir da análise dos compósitos PPS-C e Epóxi-C, ambos condicionados em 1000 ciclos por choque térmico, estudados no presente trabalho. Resultados análogos foram obtidos quanto à análise de amostras submetidas a 2000, 3000 e 4000 ciclos. A Tabela 4.7 apresenta os resultados para todas as amostras condicionadas (uma para cada ciclo) por choque térmico. Os resultados de Tg apresentam-se coerentes com os resultados obtidos por DMA, com uma diferença média (diminuição) de apenas 4%. A mesma diferença entre os valores de T_g observada via DMA para o compósito Epóxi-C, antes e após a ciclagem térmica, foi também observada após a realização dos ensaios de TMA, indicando que realmente este condicionamento não induziu mudanças significativas na estrutura deste laminado.

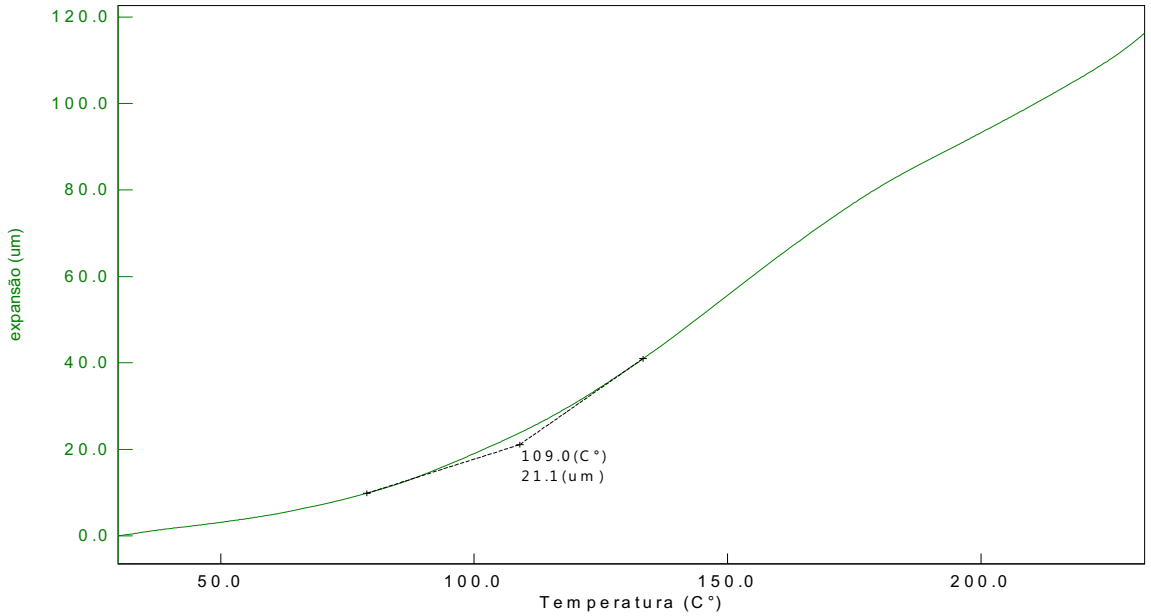
Também, de acordo com a Tabela 4.12, pode ser observado que os coeficientes de expansão térmico do laminado PPS-C apresentaram diferenças de aproximadamente 44%, enquanto que os laminados de Epóxi-C não apresentaram diferenças significativas.

Tabela 4.7. Avaliação por TMA dos laminados de PPS-C e Epóxi-C condicionados por choque térmico.

Propriedade	**PPS-C (antes do cond.)**	**1000 ciclos**	**2000 ciclos**	**3000 ciclos**	**4000 ciclos**
T_g (°C)	101	102	103	103	104
α (10^{-6} °C^{-1})	23,9	32,9	35,9	37,9	44,1
Propriedade	**epóxi (antes do cond.)**	**1000 ciclos**	**2000 ciclos**	**3000 ciclos**	**3000 ciclos**
T_g (°C)	88	109	107	108	109
α (10^{-6} °C^{-1})	52,7	50,4	50,2	49,8	49,1



(a)



(b)

Figura 4.18 - Resultado de TMA para amostras condicionadas por 2000 ciclos em choque térmico de PPS-C (a) e Epóxi-C (b).

4.2.3. Efeito da alternância de diferentes condicionamentos ambientais

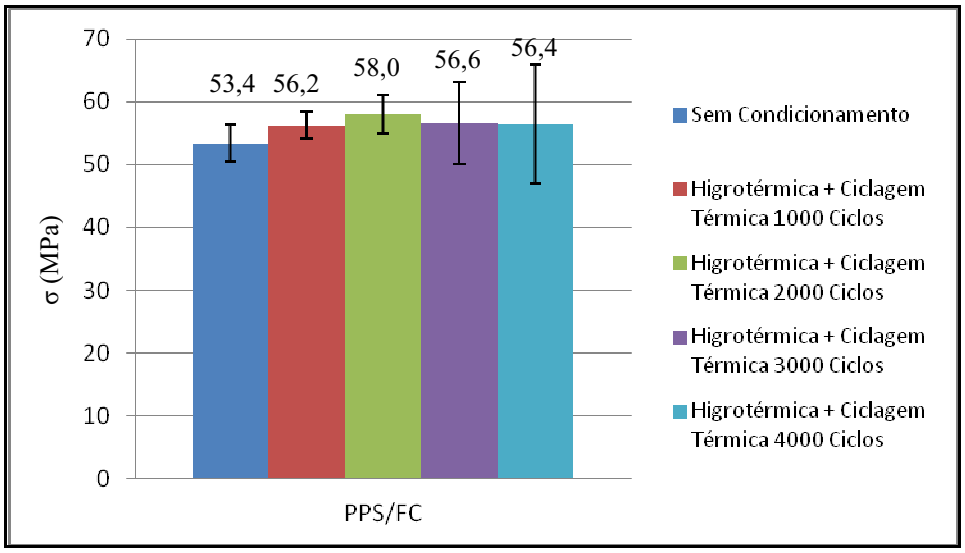
Com o intuito de se avaliar como a alternância de diferentes condicionamentos ambientais influenciam no desempenho estrutural de compósitos com aplicações aeronáuticas (tanto para estruturas primárias quanto secundárias), para este trabalho duas combinações foram estudadas, sendo estas: 1) condicionamento higrotérmico seguido de choque térmico, e 2) choque térmico seguido de condicionamento higrotérmico.

4.2.3.1. Condicionamento Higrotérmico seguido de Choque Térmico

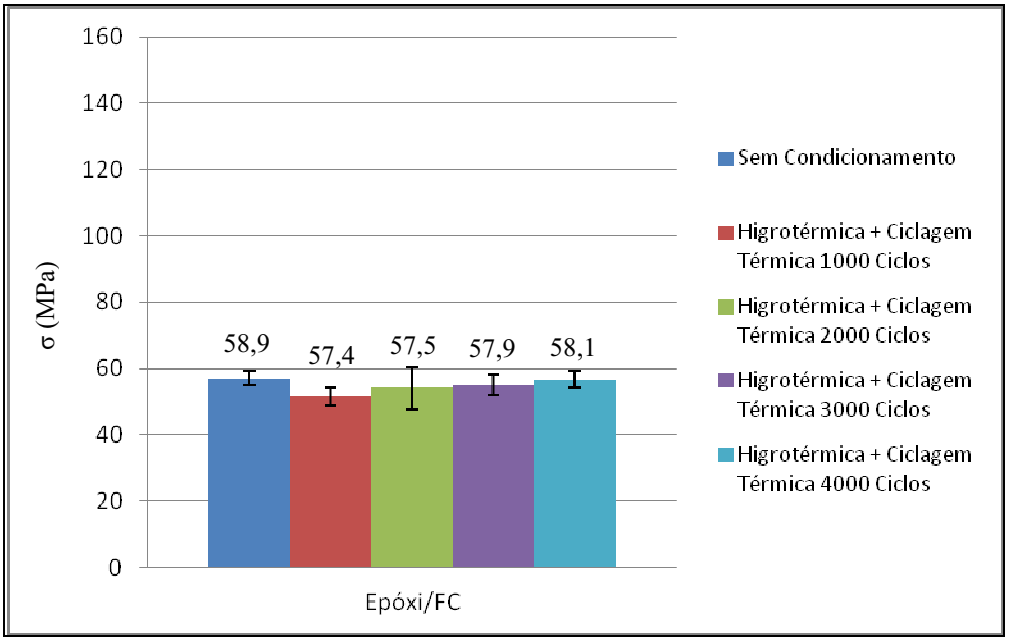
4.2.3.1.1. Comportamento Mecânico

A Figura 4.19 apresenta os resultados obtidos a partir dos ensaios de ILSS após a realização do condicionamento higrotérmico seguido de choques térmicos em 1000, 2000, 3000 e 4000 ciclos, das amostras de PPS-C (Figura 4.19a) e Epóxi-C (Figura 4.19b).

Como pode ser observado na Figura 4.19a, quando considerados seus respectivos desvios-padrão, as amostras de PPS-C condicionadas em câmara higrotérmica e, posteriormente, por choque térmico, apresentaram pequenas diferenças quando comparadas às amostras não climatizadas, quanto aos valores de resistência ao cisalhamento interlaminar (aumento máximo de 8,6%). Entretanto, quando comparados entre si os diferentes tempos de condicionamento por choque térmico, não foram observadas diferenças significativas nos valores de resistência ao cisalhamento interlaminar. Um comportamento análogo foi observado para o compósito Epóxi-C.



(a)



(b)

Figura 4.19. Resultados comparativos dos limites de resistência ao cisalhamento Interlaminar – ILSS nas cinco condições de condicionamento ambiental envolvidas neste item (sem condicionamento e condicionados em câmara higrotérmica seguido de choque térmico com ciclos de 1000, 2000, 3000 e 4000): a) PPS-C; b) Epóxi-C.

Estes resultados também evidenciam que a associação do condicionamento higrotérmico com o choque térmico não induziu o aparecimento de fadiga térmica proveniente do choque térmico, uma vez que, nestes casos, a fadiga térmica em serviço é causada pelo gradual trincamento dos materiais sob ciclos de temperatura repetitivos gerando, durante este condicionamento, delaminações, microtrincas ou outros tipos de falhas que ocasionariam uma diminuição significativa da tensão de cisalhamento interlaminar dos compósitos em estudo, principalmente aqueles de natureza frágil (termorrígidos).

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram fotomicrografias representativas dos compósitos de PPS-C e de Epóxi-C, ambos sem condicionamento e condicionados nos diferentes ciclos de choque térmico, após serem submetidos ao ensaio de ILSS. Como pode ser observado, todas as amostras apresentam fraturas interlaminares e intralaminares múltiplas.

Assim como observado nos demais casos, a partir destas análises, este ensaio pode ser considerado válido, pois as regiões fraturadas apresentaram-se, principalmente, com características de um processo de delaminação na região central da seção transversal do corpo de prova.

Observa-se, também, que sucede o rompimento de diferentes camadas de fibras, principalmente no plano médio do laminado, indicado pela seta branca, devido à máxima tensão com a falha por cisalhamento interlaminar, acontecendo ao longo do plano horizontal e, em alguns casos, o rompimento das fibras de carbono (como ocorre, por exemplo, na Figura 4.20d e 4.20e). Este aspecto de falha é típico e esperado nos laminados submetidos a este tipo de ensaio.

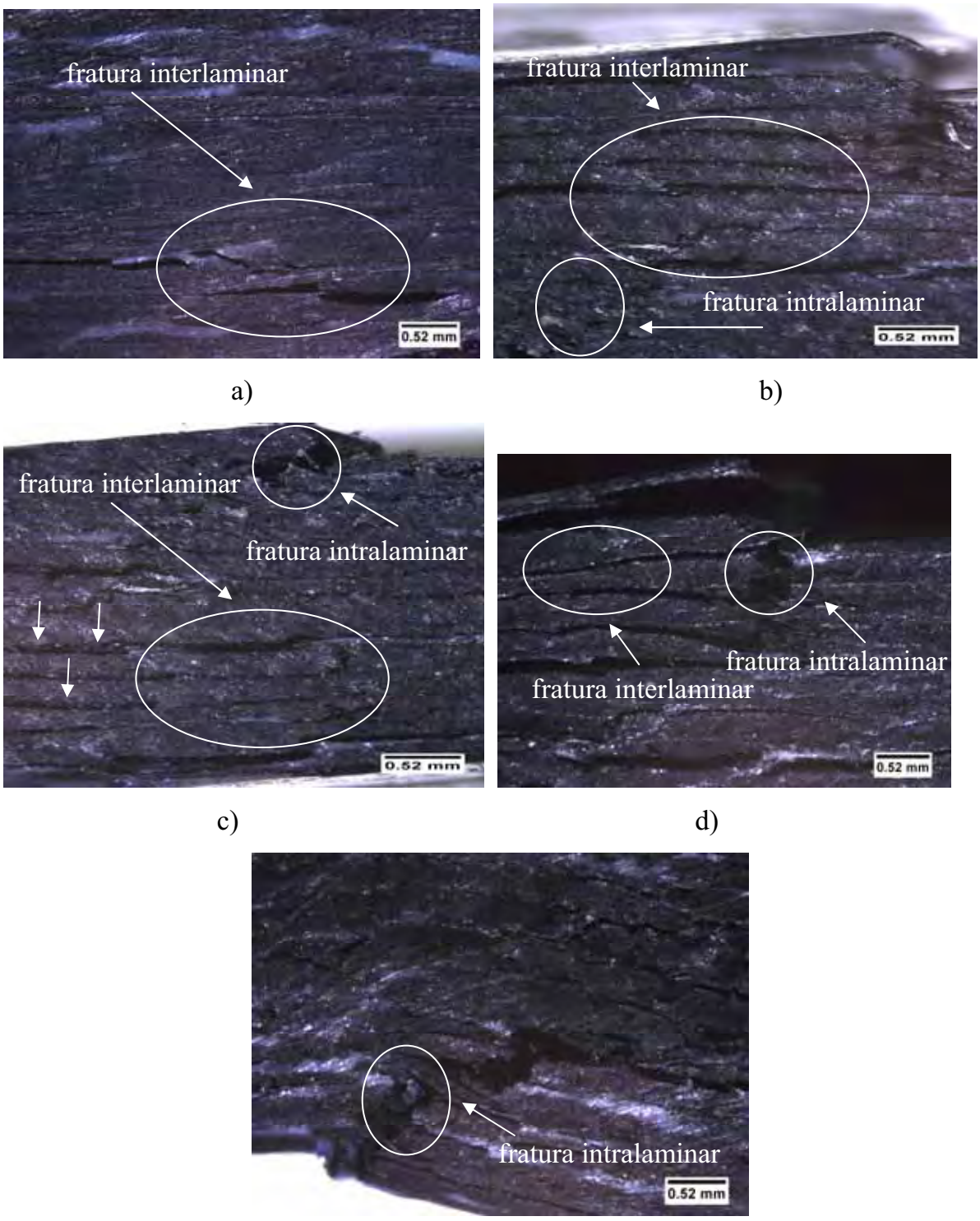


Figura 4.20 – Microscopia óptica do compósito PPS-C após ensaios de ILSS: a) sem condicionamento; b) higrotérmico seguido de 1000 ciclos; c) higrotérmico seguido de 2000 ciclos; d) higrotérmico seguido de 3000 ciclos e e) higrotérmico seguido de 4000 ciclos.

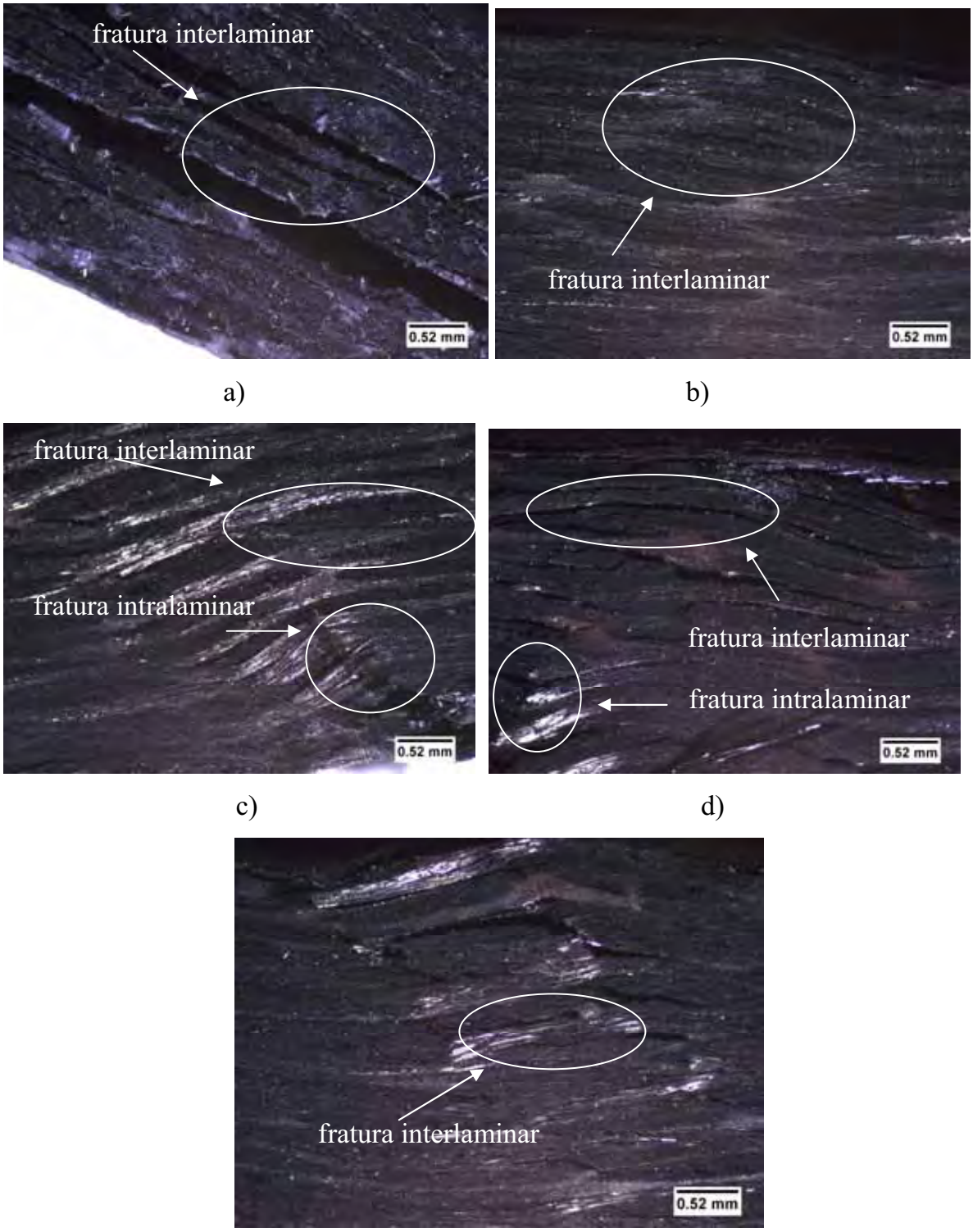
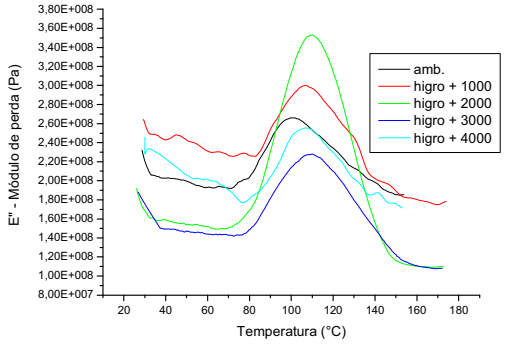


Figura 4.21 – Microscopia óptica do compósito Epóxi-C após ensaios de ILSS: a) sem condicionamento; b) higrotérmico seguido de 1000 ciclos; c) higrotérmico seguido de 2000 ciclos; d) higrotérmico seguido de 3000 ciclos e e) higrotérmico seguido de 4000 ciclos.

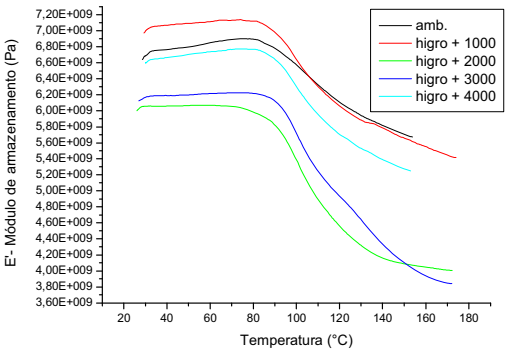
4.2.3.1.2. Comportamento Viscoelástico

A Figura 4.22 mostra o comportamento dinâmico-mecânico do compósito de PPS-C em função da temperatura após o condicionamento por choque térmico. Como pode ser observado, os resultados obtidos quanto à tendência da temperatura de transição vítrea para as amostras condicionadas higrotermicamente e, posteriormente, por choque térmico, seguiram a mesma tendência das amostras condicionadas apenas por choque térmico, ou seja, as amostras condicionadas apresentaram menores valores quanto ao módulo de armazenamento, avaliado a 50°C, quando comparadas com as amostras não condicionadas, e valores próximos de temperatura de transição vítrea (Tabela 4.8).

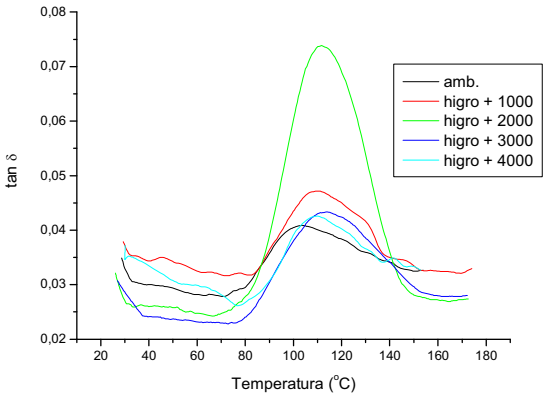
Da mesma forma as amostras de Epóxi-C (Figura 4.23) apresentaram um aumento nos valores de transição vítrea (embora menos agressivo) quando condicionadas primeiramente em câmara higrotérmica e, posteriormente, em choque térmico. Estes resultados permitem concluir que a variação súbita de temperatura ocasiona um efeito mais deletério que a absorção de umidade. Entretanto, diferentemente do que ocorreu no condicionamento por choque térmico, o aumento dos valores de transição vítrea neste caso ocorreu de forma mais gradativa e menos intensa, sugerindo que, durante esta combinação de condicionamentos, ocorrem concomitantemente, efeitos de reticulação e plasticização da matriz polimérica, sendo que este último não foi observado após o condicionamento higrotérmico.



(a)

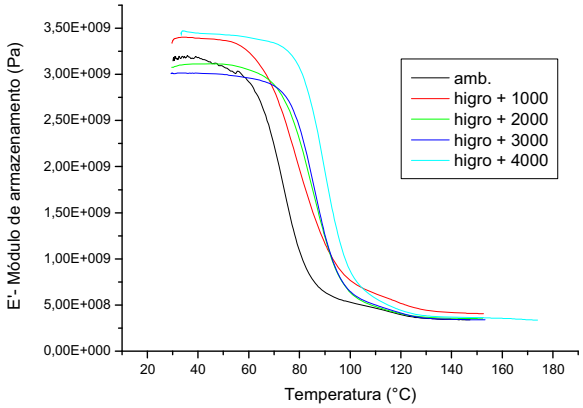


(b)

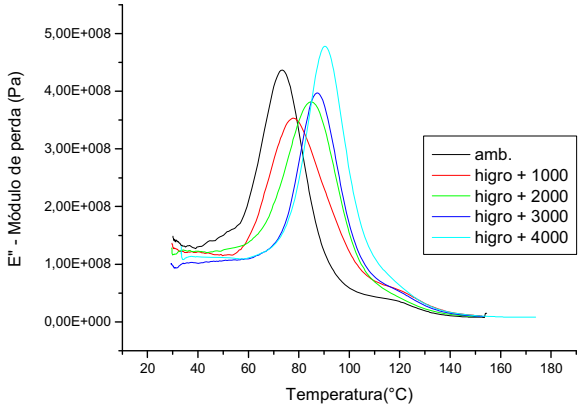


(c)

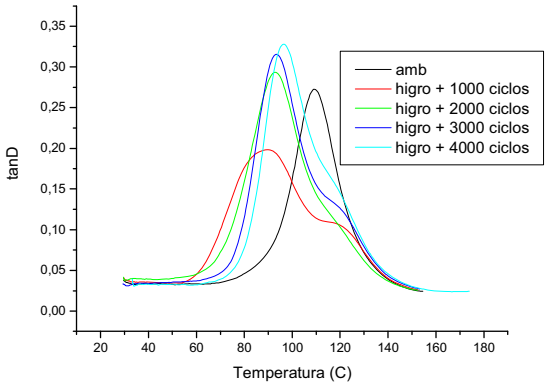
Figura 4.22 - Resultados de DMA para as amostras de PPS-C submetidas ao condicionamento higrotérmico seguido de choque térmico: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta.



(a)



(b)



(c)

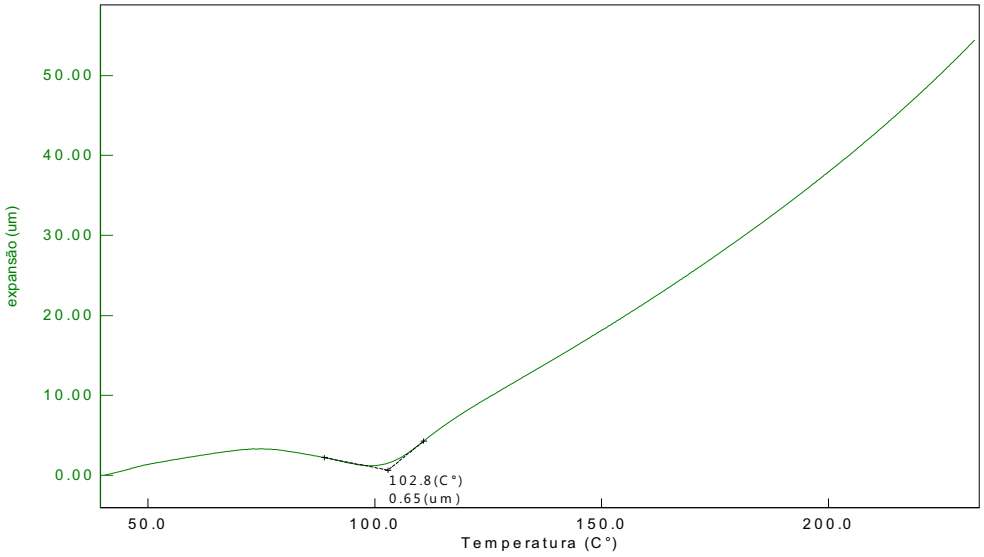
Figura 4.23 - Resultados de DMA para as amostras de Epóxi-C submetidas ao condicionamento higrotérmico seguido de choque térmico: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta.

Tabela 4.8. Avaliação da T_g (°C) dos laminados de PPS-C e Epóxi-C.

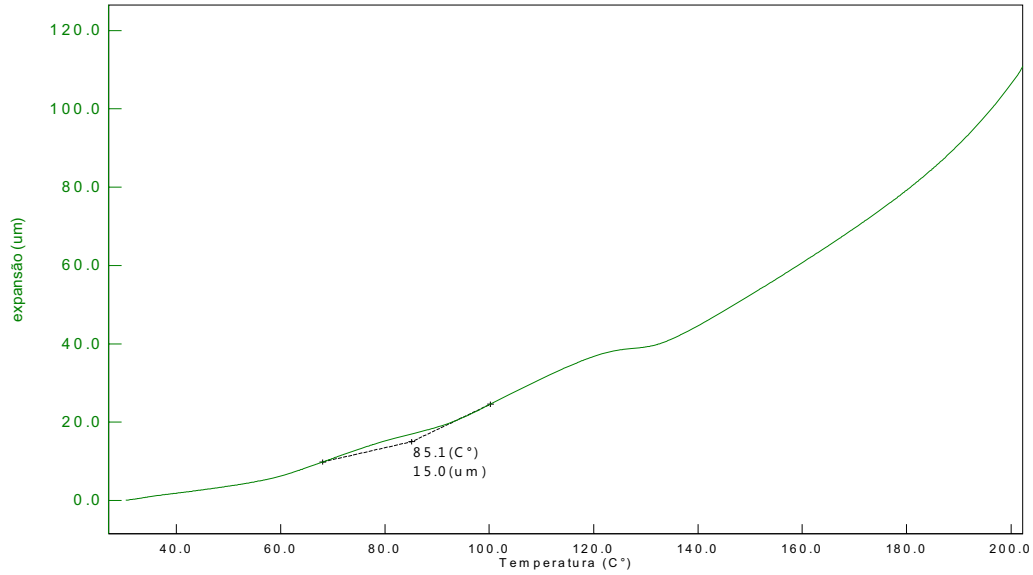
Propriedade	**PPS-C (antes do cond.)**	**higro + 1000 ciclos**	**higro + 2000 ciclos**	**higro + 3000 ciclos**	**higro + 4000 ciclos**
T_g (E')	84,1 ± 0,7	90,1 ± 0,6	89,4 ± 0,5	90,7 ± 0,8	90,4 ± 0,2
T_g (E'')	102,1 ± 0,9	107,2 ± 0,7	106,4 ± 0,2	108,6 ± 1,1	110,6 ± 0,5
T_g (tan δ)	104,3 ± 1,8	110,3 ± 0,7	110,8 ± 0,8	110,1 ± 0,7	110,1 ± 1,2
Propriedade	**Epóxi-C antes do cond.)**	**higro + 1000 ciclos**	**higro + 2000 ciclos**	**higro + 3000 ciclos**	**higro + 4000 ciclos**
T_g (E')	66,4 ± 1,2	71,6 ± 1,1	74,1 ± 0,7	78,4 ± 0,6	81,7 ± 0,8
T_g (E'')	76,2 ± 0,7	79,1 ± 1,2	83,2 ± 0,8	86,4 ± 1,1	90,3 ± 0,7
T_g (tan δ)	81,6 ± 1,1	85,2 ± 1,2	88,1 ± 1,1	90,2 ± 0,8	93,3 ± 0,9

4.2.3.1.2. Análise Termomecânica (TMA)

A Figura 4.24 apresenta uma curva representativa de TMA obtida para os compósitos PPS-C (Figura 4.24 a) e Epóxi-C (Figura 4.24 b), ambos condicionados em câmara higrotérmica seguido de 1000 ciclos por choque térmico. Gráficos similares foram obtidos para os demais ciclos. A Tabela 4.9 apresenta os resultados para todas as amostras (tanto PPS-C quanto Epóxi-C, em todos os ciclos analisados). Como pode ser observado, os valores de T_g encontrados para as amostras não condicionadas apresentam-se coerentes com os resultados obtidos a partir das análises de DMA, como ocorreu anteriormente para os demais condicionamentos. Porém, a temperatura de transição vítrea das amostras condicionadas primeiramente em câmara higrotérmica e, posteriormente por choque térmico, não seguiu a mesma tendência encontrada nos ensaios de DMA, ou seja, não foi observado um aumento da T_g com o aumento do número de ciclos em choque térmico das amostras de PPS-C e Epóxi-C. Uma vez que as análises de DMA apresentam uma maior precisão e sensibilidade para a obtenção destes valores, estas discrepâncias podem acontecer, sendo que a literatura relata variações de até 20°C quando resultados de T_g obtidos por DMA e TMA são comparados (MENARD, 2004).



(a)



(b)

Figura 4.24 - Resultado de TMA para amostras condicionadas higrotermicamente e, posteriormente, por 1000 ciclos em choque térmico de PPS-C (a) e Epóxi-C (b).

Tabela 4.9. Avaliação por TMA dos laminados de PPS-C e Epóxi-C condicionados higrotermicamente seguidos por choque térmico.

Propriedade	**PPS-C (antes do cond.)**	**higro + 1000 ciclos**	**higro + 2000 ciclos**	**higro + 3000 ciclos**	**higro + 4000 ciclos**
T_g (°C)	104	102	103	102	103
α (10^{-6} °C^{-1})	23,9	32,7	33,4	35,9	37,3
Propriedade	**epóxi (antes do cond.)**	**higro + 1000 ciclos**	**higro + 2000 ciclos**	**higro + 3000 ciclos**	**higro + 4000 ciclos**
T_g (°C)	88	85	84	83	83
α (10^{-6} °C^{-1})	52,7	52,4	56,2	56,8	59,1

A Figura 4.24b também evidencia que a associação do condicionamento higrotérmico com o choque térmico por 1000 ciclos parece ter formado, dentro do sistema polimérico, uma outra fase na qual se observa uma transição térmica (contração) em aproximadamente 130°C. Este mesmo comportamento ocorreu para os demais ciclos utilizados (2000, 3000 e 4000 ciclos). Este comportamento pode indicar uma pós-cura do sistema, pois a cura apresenta-se como contração no TMA, o que explicaria as diferenças observadas na temperatura de transição vítrea observadas a partir das análises de DMA.

Também, de acordo com a Tabela 4.13, pode ser observado que os coeficientes de expansão térmico, tanto do laminado PPS-C quanto do Epóxi-C, não apresentaram diferenças significativas quando comparadas amostras condicionadas e não-condicionadas, indicando que esta propriedade não foi significativamente alterada pelo condicionamento higrotérmico seguido de choque térmico.

4.2.3.2. Condicionamento por choque térmico seguido de higrotérmico

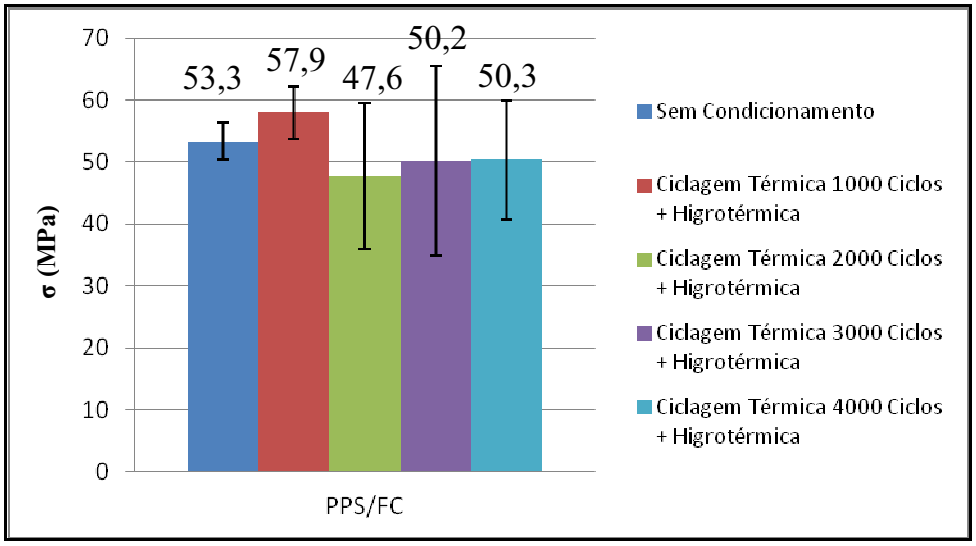
4.2.3.2.1. Comportamento Mecânico

A Figura 4.25 apresenta os resultados de ILSS obtidos após a realização dos condicionamentos de choque térmico seguido por higrotérmico, tanto para as amostras de PPS-C quanto para Epóxi-C. Como pode ser observado, quando considerados seus respectivos desvios-padrão, tanto as amostras de PPS-C (Figura 4.25a) quanto as amostras de Epóxi-C (Figura 4.25b) condicionadas em câmara higrotérmica e, posteriormente, por choque térmico até 3000 ciclos, não apresentaram diferenças significativas. Desta forma, a maioria dos resultados encontrados foram similares aos encontrados quando as amostras são primeiramente condicionadas em câmara higrotérmica e, posteriormente, por choque térmico.

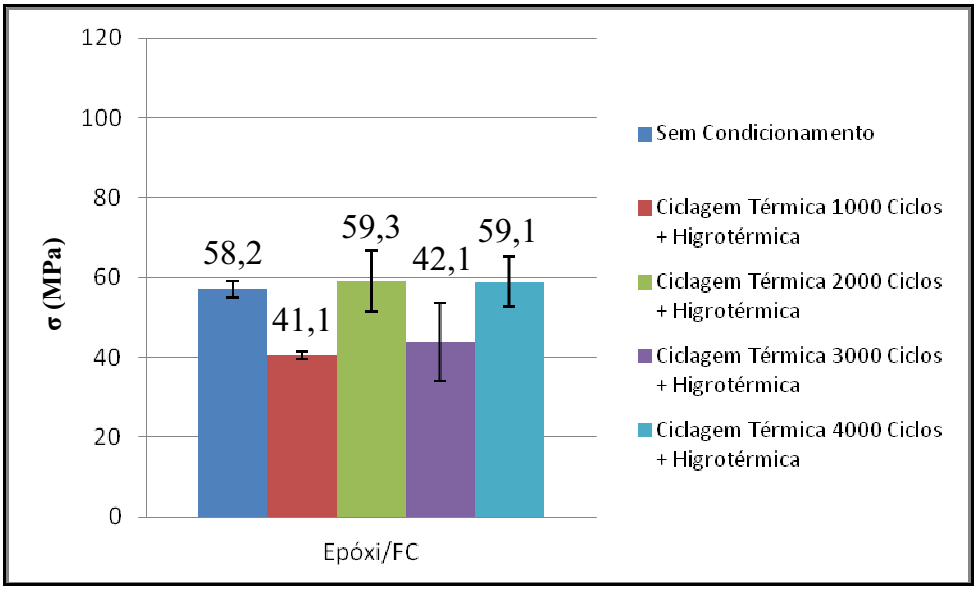
As Figuras 4.26 e 4.27 mostram o compósito de PPS-C e Epóxi-C, ambos sem condicionamento e condicionados nos diferentes ciclos de choque térmico seguido de condicionamento em câmara higrotérmica, após serem submetidos ao ensaio de ILSS. Como pode ser observado, todas as amostras apresentam fraturas interlaminares e intralaminares múltiplas da mesma forma como ocorreu nos demais condicionamentos. Desta forma, este ensaio pode ser considerado válido também neste caso, principalmente, com características de um processo de delaminação na região central da seção transversal do corpo de prova.

Assim como ocorreu na primeira combinação de condicionamentos (higrotérmico seguido de choque térmico), a partir da análise das Figuras 4.26 e 4.27 pode ser observado que sucede o rompimento de diferentes camadas de fibras, principalmente no plano médio do laminado, indicado pelas setas, devido à máxima tensão com a falha por cisalhamento interlaminar, acontecendo ao longo do plano horizontal e, em alguns casos, o rompimento das fibras de carbono. Além disso, pode ser observado na Figura 4.27e, uma região de microflambagem que pode estar relacionada com os elevados valores de

resistência ao cisalhamento interlaminar observados para as amostras de Epóxi-C condicionadas por 4000 ciclos, quando comparadas às demais amostras.



(a)



(b)

Figura 4.25. Resultados comparativos dos limites de resistência ao cisalhamento Interlaminar – ILSS nas cinco condições de ensaio: a) PPS-C; b) Epóxi-C.

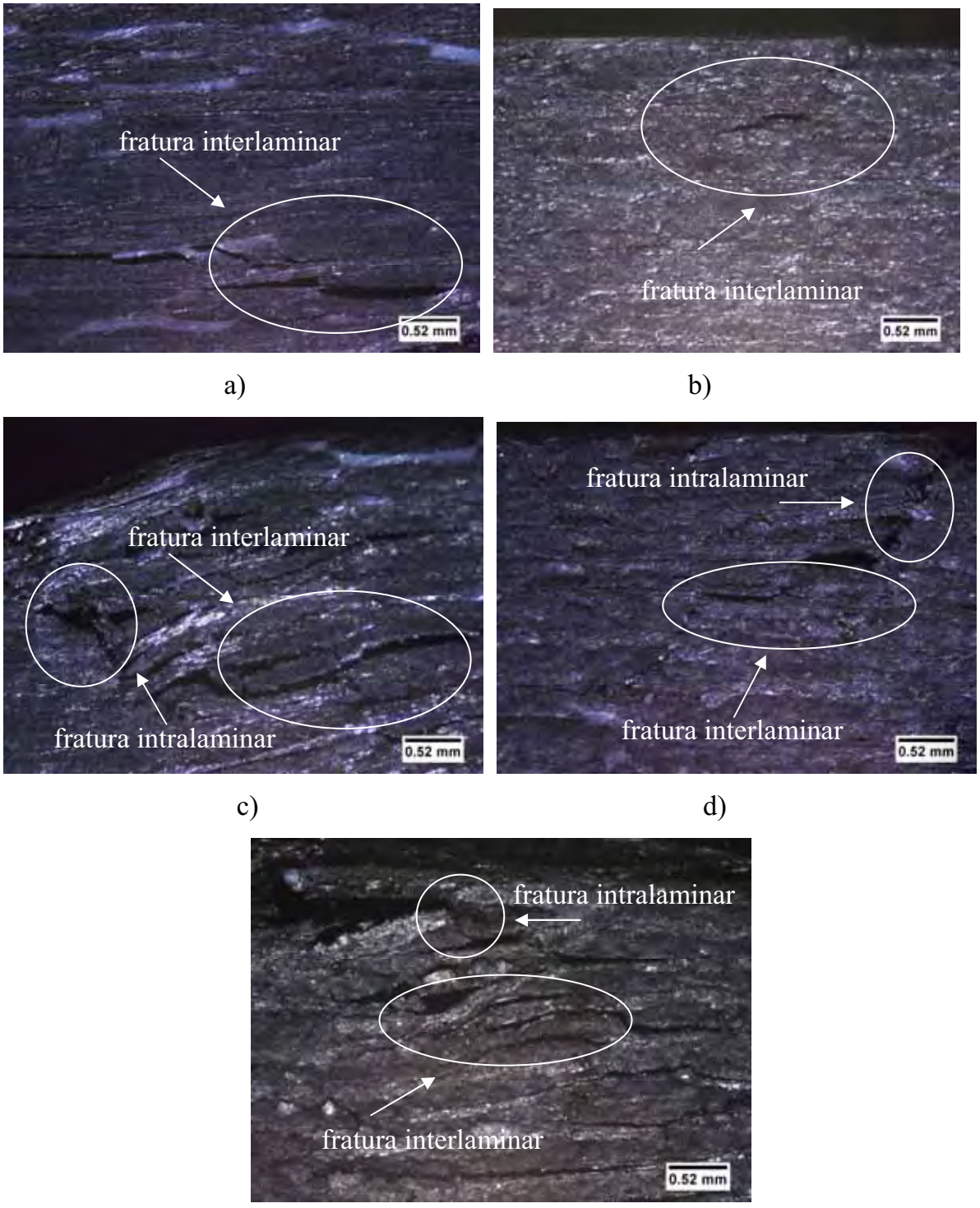


Figura 4.26 – Microscopia óptica do compósito PPS-C após ensaios de ILSS: a) sem condicionamento; b) 1000 ciclos seguido de higrotérmica; c) 2000 ciclos seguido de higrotérmica; d) 3000 ciclos seguido de higrotérmica e e) 4000 ciclos seguido de higrotérmica.

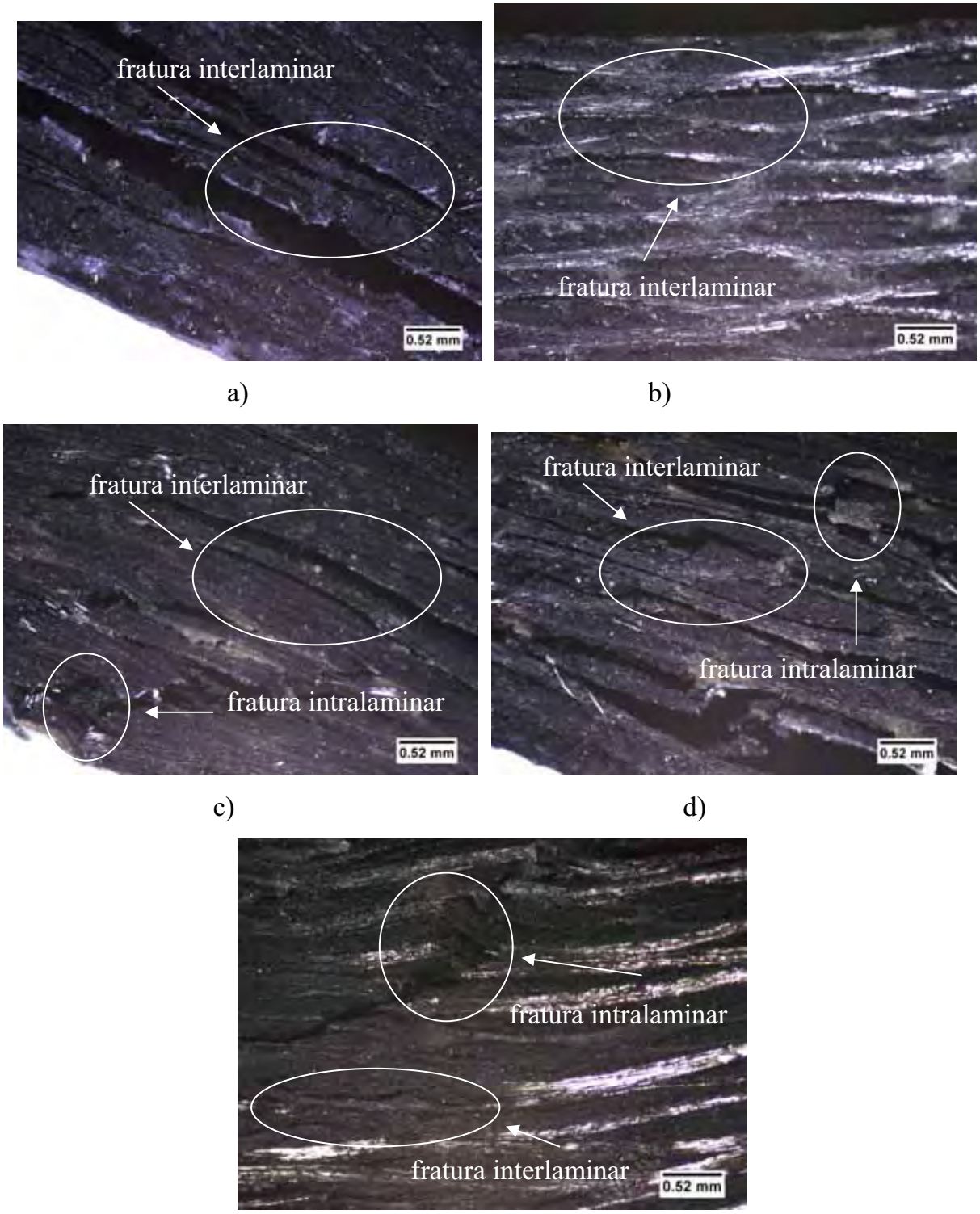
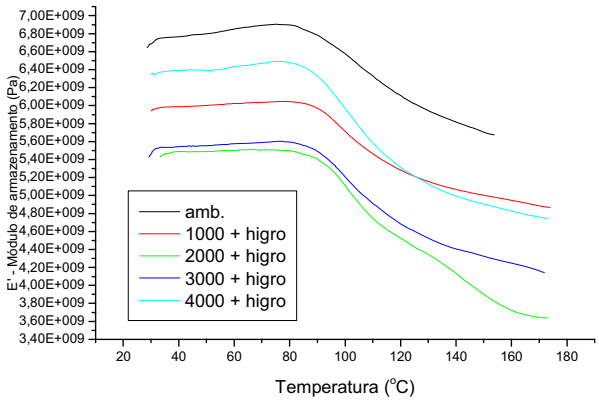


Figura 4.27 – Microscopia óptica do compósito Epóxi-C após ensaios de ILSS: a) sem condicionamento; b) 1000 ciclos seguido de higrotérmica; c) 2000 ciclos seguido de higrotérmica; d) 3000 ciclos seguido de higrotérmica e e) 4000 ciclos seguido de higrotérmica.

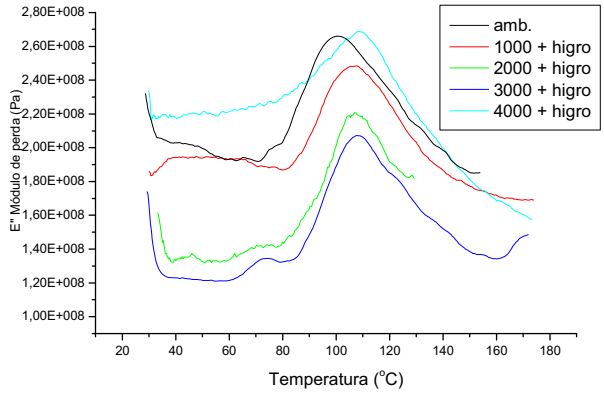
4.2.3.2.2. Comportamento Viscoelástico

As Figuras 4.28 e 4.29 apresentam o comportamento dinâmico-mecânico do compósito de PPS-C e Epóxi-C, respectivamente, em função da temperatura após o condicionamento por choque térmico seguido do condicionamento higrotérmico. Como pode ser observado, os resultados de T_g obtidos foram similares quando considerados os diferentes ciclos analisados, tanto para as amostras de PPS-C (que apresentaram um pequeno aumento da T_g com o aumento do tempo de exposição em choque térmico) quanto para Epóxi-C (neste caso, não foram evidenciados aumentos na T_g) (Tabela 4.10).

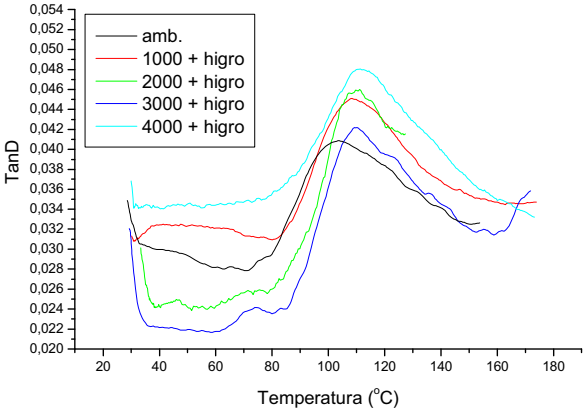
Desta forma, esta combinação de condicionamentos (choque térmico seguido de condicionamento higrotérmico) apresentou uma tendência similar à encontrada quando foi realizado apenas o condicionamento higrotérmico, ou seja, sem evidências da ocorrência de reticulação, ou de plasticização das matrizes poliméricas.



a)

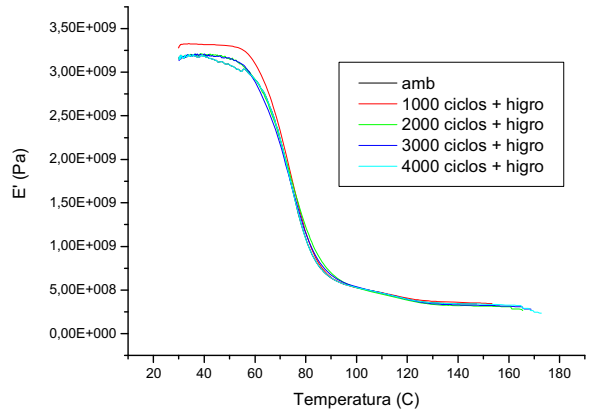


(b)

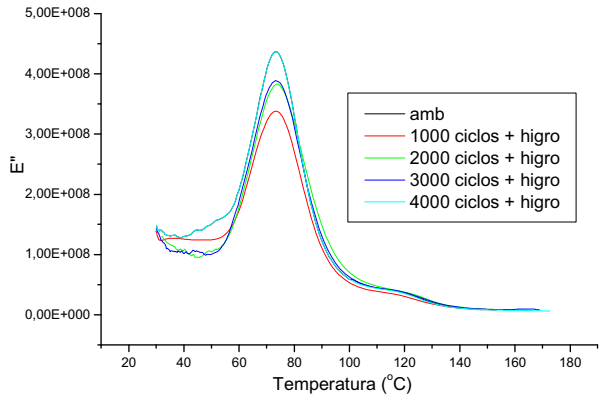


(c)

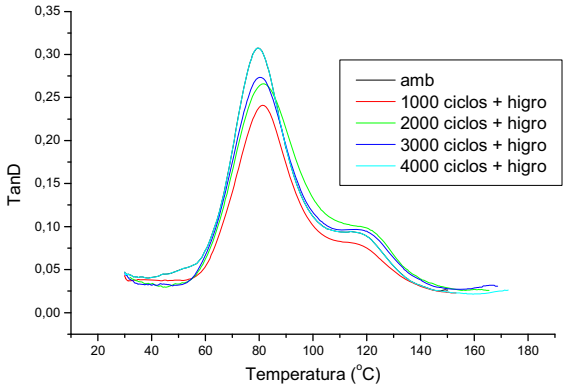
Figura 4.28 - Resultados de DMA para as amostras de PPS-C submetidas ao choque térmico seguido de condicionamento higrotérmico: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta.



(a)



(b)



(c)

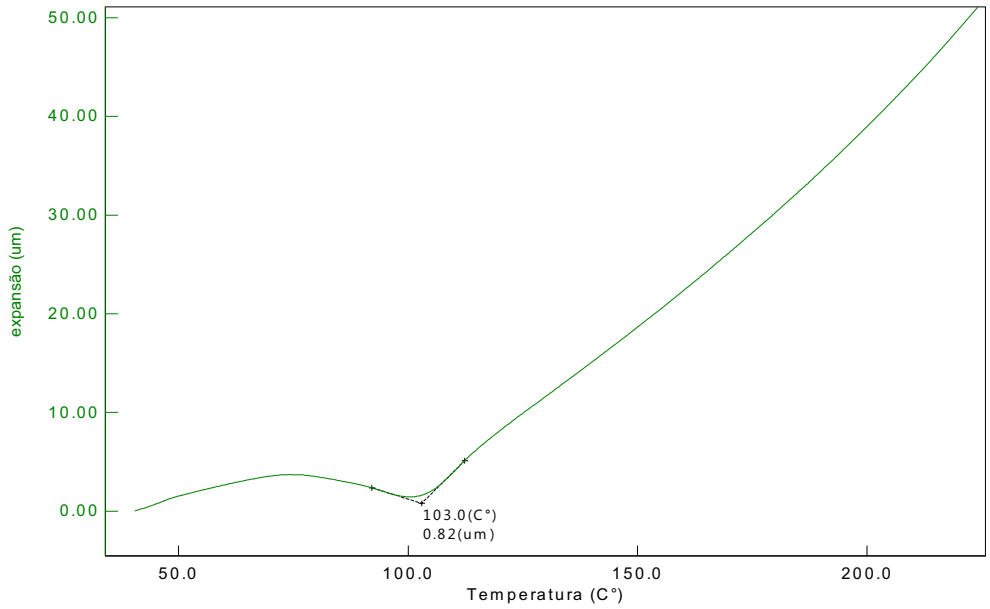
Figura 4.29 - Resultados de DMA para as amostras de Epóxi-C submetidas ao choque térmico seguido de condicionamento higrotérmico: a) módulo de armazenamento; b) módulo de perda; c) tan delta.

Tabela 4.10. Avaliação da T_g (°C) dos laminados de PPS-C e Epóxi-C.

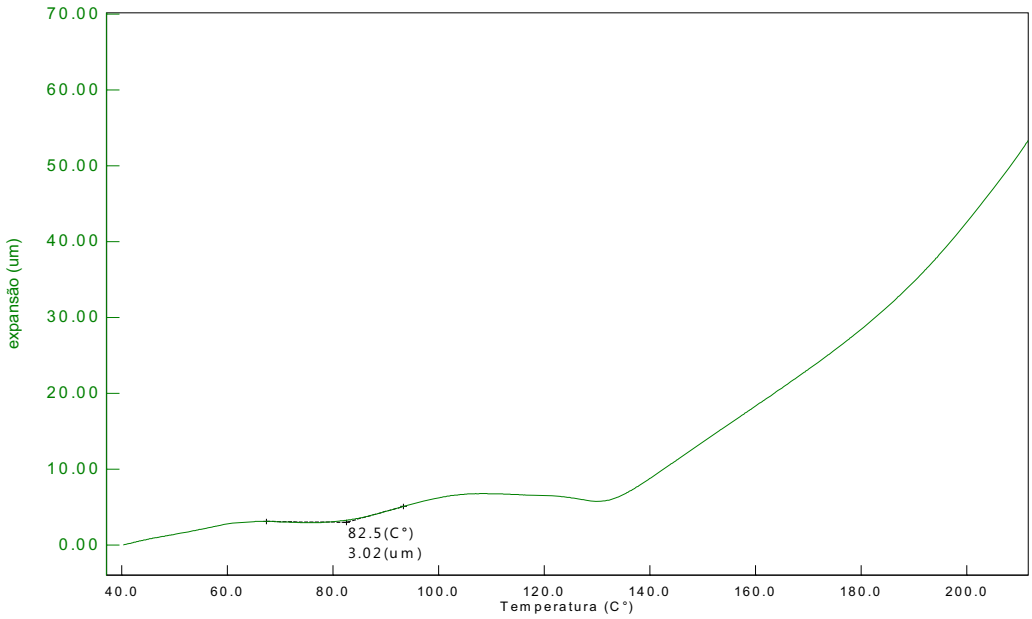
Propriedade	PPS-C (antes do cond.)	higro + 1000 ciclos	higro + 2000 ciclos	higro + 3000 ciclos	higro + 4000 ciclos
T_g (E')	84,1 ± 0,7	93,4 ± 0,8	92,3 ± 3,2	94,2 ± 0,8	91,2 ± 1,1
T_g (E'')	102,1 ± 0,9	109,8 ± 1,2	108,9 ± 1,4	109,7 ± 0,9	108,1 ± 1,3
T_g (tan δ)	104,3 ± 1,8	108,9 ± 2,3	110,3 ± 1,2	111,2 ± 0,8	111,9 ± 1,2
Propriedade	**Epóxi-C ıntes do cond.)**	**higro + 1000 ciclos**	**higro + 2000 ciclos**	**higro + 3000 ciclos**	**higro + 4000 ciclos**
T_g (E')	66,4 ± 1,2	69,3 ± 1,4	68,9 ± 2,1	68,5 ± 1,8	69,9 ± 1,6
T_g (E'')	76,2 ± 0,7	80,1 ± 1,1	80,3 ± 2,3	80,4 ± 1,0	81,7 ± 1,2
T_g (tan δ)	81,6 ± 1,1	83,4 ± 1,0	82,6 ± 1,9	82,3 ± 1,5	82,6 ± 0,8

4.2.3.2.3. Análise Termomecânica (TMA)

A Figura 4.30 apresenta uma curva representativa de TMA dos compósitos PPS-C e Epóxi-C condicionados em câmara higrotérmica seguido de 1000 ciclos por choque térmico. Assim como ocorreu nos demais condicionamentos, as amostras condicionadas nos demais ciclos em choque térmico apresentaram um comportamento semelhante entre si. A Tabela 4.11 apresenta os resultados provenientes a partir desta análise para todas as amostras condicionadas em câmara higrotérmica seguido por choque térmico (tanto para PPS-C quanto para Epóxi-C). Os resultados de Tg encontrados para esta combinação de condicionamentos apresentam-se coerentes com os obtidos a partir das análises de DMA, e também foram semelhantes aos encontrados, a partir da análise por TMA, para a combinação condicionamento higrotérmico seguido de choque térmico. Assim como foi observado nas análises por DMA, não foram encontradas variações significativas nas Tgs das amostras condicionadas primeiramente por choque térmico seguido de condicionamento higrotérmico, em nenhuma condição estudada.



(a)



(b)

Figura 4.30 - Resultados de TMA para amostras condicionadas por choque térmico em 1000 ciclos seguido de condicionamento higrotérmico: PPS-C (a) e Epóxi-C (b).

Tabela 4.11. Avaliação por TMA dos laminados de PPS-C e Epóxi-C condicionados por choque térmico seguido de higrotérmica.

Propriedade	**PPS-C (antes do cond.)**	**1000 ciclos + higro**	**2000 ciclos + higro**	**3000 ciclos + higro**	**4000 ciclos + higro**
T_g (°C)	104	103	103	104	103
α (10^{-6} °C^{-1})	23,9	33,4	35,2	37,1	37,8
Propriedade	**epóxi (antes do cond.)**	**1000 ciclos + higro**	**2000 ciclos + higro**	**3000 ciclos + higro**	**4000 ciclos + higro**
T_g (°C)	88	82	82	83	83
α (10^{-6} °C^{-1})	52,7	53,2	53,9	54,1	54,3

Ainda, de acordo com a Tabela 4.11, pode ser observado que os coeficientes de expansão térmico, tanto do laminado PPS-C quanto do Epóxi-C, não apresentaram diferenças significativas quando comparadas amostras condicionadas e não condicionadas, indicando que esta propriedade não foi alterada por esta combinação de condicionamentos.

4.2.3.3. Avaliação das condições mais agressivas de condicionamento

A Tabela 4.12 apresenta, de forma resumida, todos os resultados obtidos para o laminado PPS-C após este ter sido submetido a todos os condicionamentos estudados nesta tese. Como pode ser observado, praticamente não ocorreram variações significativas para este laminado, em nenhum condicionamento realizado. Este fato provavelmente ocorreu devido à natureza dúctil desta matriz polimérica, que resulta em uma maior dificuldade tanto para a ocorrência de falhas interlaminares quanto para

gerar microtrincas que possam ocasionar fadiga térmica, além de sua pouca absorção de umidade.

A Tabela 4.13 apresenta um resumo dos resultados obtidos a partir de todos os ensaios e condicionamentos realizados no laminado Epóxi-C. Neste caso, é possível observar variações significativas tanto resultantes do choque térmico quanto do condicionamento higrotérmico seguido de choque térmico. Provavelmente, as diferenças súbitas de temperatura ocasionaram um efeito de pós-cura no material, ocasionando um aumento da reticulação desta matriz polimérica, aumentando, desta forma, tanto os valores de temperatura de transição vítrea quanto os resultados de cisalhamento interlaminar.

Ainda, como pode ser observado, quando confrontado os resultados obtidos a partir da combinação condicionamento higrotérmico seguido de choque térmico com a combinação choque térmico seguido de condicionamento higrotérmico, fica evidenciado que o primeiro é mais agressivo ao material Epóxi-C. Uma hipótese para este comportamento é que o condicionamento por choque térmico não resultou no surgimento e/ou aumento das microtrincas ou porosidades desta matriz (caso contrário, seria observado uma diminuição significativa na resistência ao cisalhamento interlaminar), que poderiam resultar em uma degradação das propriedades destes materiais ou mesmo auxiliar na absorção e distribuição da umidade ao longo do compósito. Por outro lado, a presença da umidade antes da realização do condicionamento por choque térmico ocasiona um efeito mais deletério, uma vez que a água pode ser congelada quando a amostra fica condicionada em temperaturas criogênicas e pode ser aquecida, quando o laminado é condicionado a temperaturas elevadas (até +80°C).

Tabela 4.12. Resumo dos principais resultados obtidos a partir dos condicionamentos higrotérmico, choque térmico, higrotérmico seguido de choque térmico e choque térmico seguido de higrotérmico, para o laminado PPS-C.

	σ_{ILSS} (MPa)	Aspecto da fratura	T_g (DMA) (°C)	Tg (TMA) (°C)	**α (10^{-6} °C^{-1})**
Não condicionado	53,39±2,98	Inter	102,1±0,9	104,0	23,9
Higrotérmico	50,21±5,92	Inter	108,3±1,3	102,0	36,4
Choque térmico					
1000 ciclos	53,79±4,99	Inter	102,2±1,2	102,0	32,9
2000 ciclos	59,08±4,33	Inter	103,6±1,1	103,0	35,9
3000 ciclos	58,81±6,57	inter/intra	102,9±0,8	103,0	37,9
4000 ciclos	63,02±3,77	inter/intra	105,1±0,3	104,0	44,1
Higrotérmico + choque térmico					
1000 ciclos	56,24±2,14	inter/intra	107,2±0,7	102,0	32,7
2000 ciclos	58,02±2,99	inter/intra	106,4±0,2	103,0	33,4
3000 ciclos	56,59±6,55	inter/intra	108,6±1,1	102,0	35,9
4000 ciclos	56,44±9,54	inter/intra	110,6±0,5	103,0	37,3
Choque térmico + higrotérmico					
1000	57,96± 4,27	Inter	109,8±1,2	103,0	33,4
2000	47,65±11,76	inter/intra	108,9±1,4	103,0	35,2
3000	50,20±15,38	inter/intra	109,7±0,9	104,0	37,1
4000	50,32± 9,67	inter/intra	108,1±1,3	103,0	37,8

nota: inter = interlaminar; intra = intralaminar

Tabela 4.13. Resumo dos principais resultados obtidos a partir dos condicionamentos higrotérmico, choque térmico, higrotérmico seguido de choque térmico e choque térmico seguido de higrotérmico, para o laminado epóxi.

	σ_{ILSS} (MPa)	Aspecto da fratura	T_g (DMA) (°C)	Tg (TMA) (°C)	**α** **(10^{-6} °C^{-1})**
Não condicionado	57,06±2,15	inter	76,2±0,7	88,0	52,7
Higrotérmico	55,2±3,4	inter	71,8±2,1	87,0	56,2
Choque térmico					
1000 ciclos	59,4±2,8	inter	98,7±2,1	109,0	50,4
2000 ciclos	61,1±2,12	inter/intra	97,4±1,1	107,0	50,2
3000 ciclos	66,2±2,6	inter	99,1±0,9	108,0	49,8
4000 ciclos	65,4±2,9	inter/intra	99,5±0,4	109,0	49,1
Higrotérmico + choque térmico					
1000 ciclos	57,4±2,8	inter	79,1±1,2	85,0	52,4
2000 ciclos	57,5±6,3	inter/intra	83,2±0,8	84,0	56,2
3000 ciclos	57,9±3,2	inter/intra	86,4±1,1	83,0	56,8
4000 ciclos	58,1±2,4	inter/intra	90,3±0,7	83,0	59,1
Choque térmico + higrotérmico					
1000	41,1±1,0	Inter	80,1±1,1	82,0	53,2
2000	59,3±7,8	inter/intra	80,3±2,3	82,0	53,9
3000	42,1±9,7	inter/intra	80,4±1,0	83,0	54,1
4000	59,1±6,3	inter/intra	81,7±1,2	83,0	54,3

nota: inter = interlaminar; intra = intralaminar

4.2.3.4. Condicionamento por Ciclagem Térmica

Com o intuito de complementar os condicionamentos adotados nesta tese, foi realizado na Universidade do Porto (Portugal) um outro condicionamento conhecido como Ciclagem Térmica. Este condicionamento se diferencia do condicionamento por choque térmico por permitir aumentos e diminuições controladas de temperatura. Como descrito no item Materiais e Métodos. Para este trabalho, este condicionamento foi realizado com seu início a -40°C e aumentos gradativos da temperatura até +80°C, a uma razão de aquecimento de 3°C/minuto.

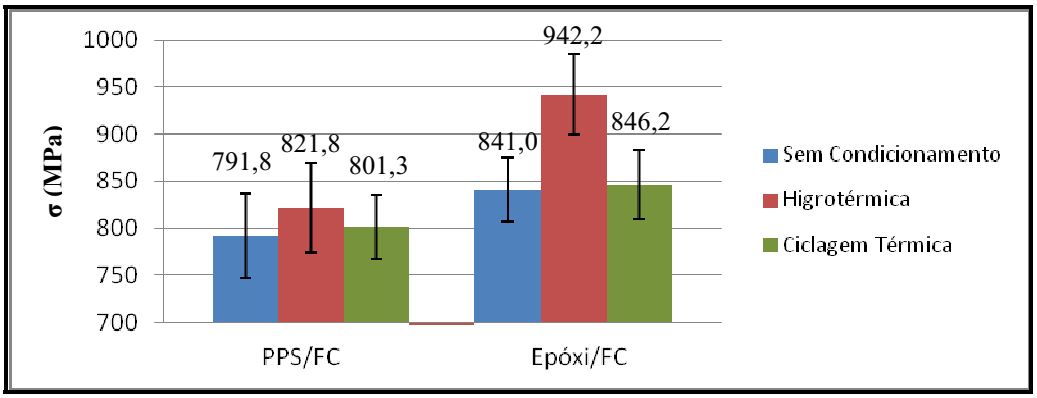
A Figura 4.31 apresenta os resultados de tração e de compressão provenientes de amostras climatizadas em câmara higrotérmica e também por ciclagem térmica. Pode ser constatado que o efeito higrotérmico não alterou significativamente as resistências à tração e à compressão para o laminado PPS-C (quando considerado seus respectivos desvios-padrão), entretanto, aumentou em 12% e 5% estas resistências, respectivamente, para o laminado Epóxi-C. Desta forma, fica evidente que a saturação de umidade foi apenas favorável para o laminado termorrígido. Uma hipótese para explicar este comportamento é que as moléculas de água podem ter formado um maior número de ligações tipo pontes de hidrogênio e de van der Waals e, com uma menor probabilidade de ocorrência, até mesmo ligações de natureza covalente. Segundo a literatura (FARIA, 2008), a incorporação das moléculas de água no compósito pode diminuir a rigidez da matriz, aumentando, consequentemente, a sua tenacidade. Este comportamento pode ter sido provocado, principalmente, pela expansão do volume da matriz polimérica e pela ocorrência de um maior distanciamento das cadeias moleculares. Desta forma, a água assume a função de um agente tenacificante, modificando algumas das propriedades mecânicas do compósito e melhorando a transferência de tensões dentro e fora do plano do laminado. O tipo de fibra e de tecido utilizado favorece o melhor desempenho do laminado ajudando, também, na redução da dispersão de dados dos resultados. Isto sugere que, neste caso em particular, o mecanismo de plasticização tenha favorecido a tenacificação da matriz. Porém, vale ressaltar que em determinados compósitos

termoplásticos, a difusão de água no laminado pode acarretar no envelhecimento do material, ou seja, a degradação de suas propriedades mecânicas [CÂNDIDO, 2001].

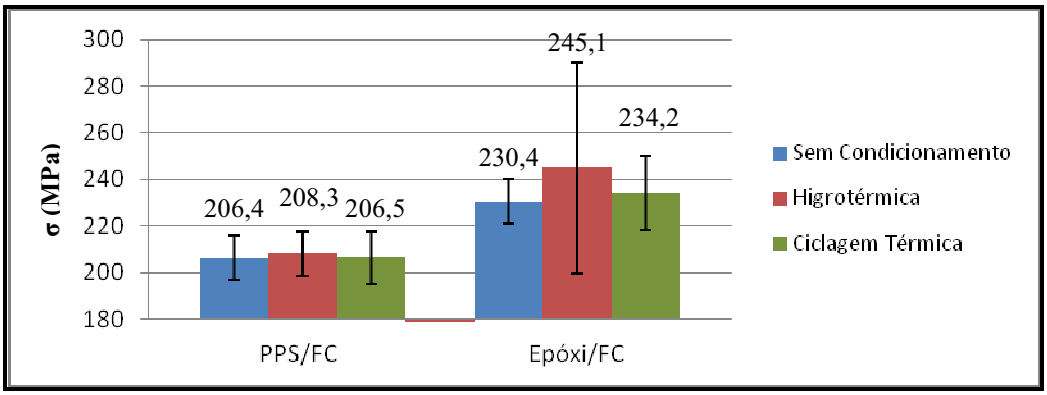
Entretanto, o condicionamento por ciclagem térmica não teve efeito significativo em nenhum dos laminados, PPS-C e Epóxi-C, como evidenciado na Figura 4.31. Especificamente para o laminado Epóxi-C, o qual foi observado uma variação significativa de seu desempenho após ser submetido ao condicionamento por choque térmico, pode-se concluir que não só o efeito da diferença de temperatura pode influenciar em seu desempenho mas também é necessário que este aumento esteja associado à variação súbita de temperatura.

A Figura 4.32 apresenta estereofotomicrografias das amostras de PPS-C e Epóxi-C após serem submetidas ao ensaio de tração. As imagens são provenientes de amostras não condicionadas e condicionadas por ciclagem térmica, apresentando, em ambos os casos, fraturas similares.

O processo de fratura do compósito pode ser iniciado por diferentes tipos de mecanismos de falhas. A falha catastrófica pode ocorrer ao nível estrutural como resultado da perda total da rigidez do laminado sob a ação de determinada carga crítica na forma de trinca translaminar, “splitting” da matriz e delaminação interlaminar. Esta trinca na matriz é o primeiro modo de falha que ocorre no laminado.

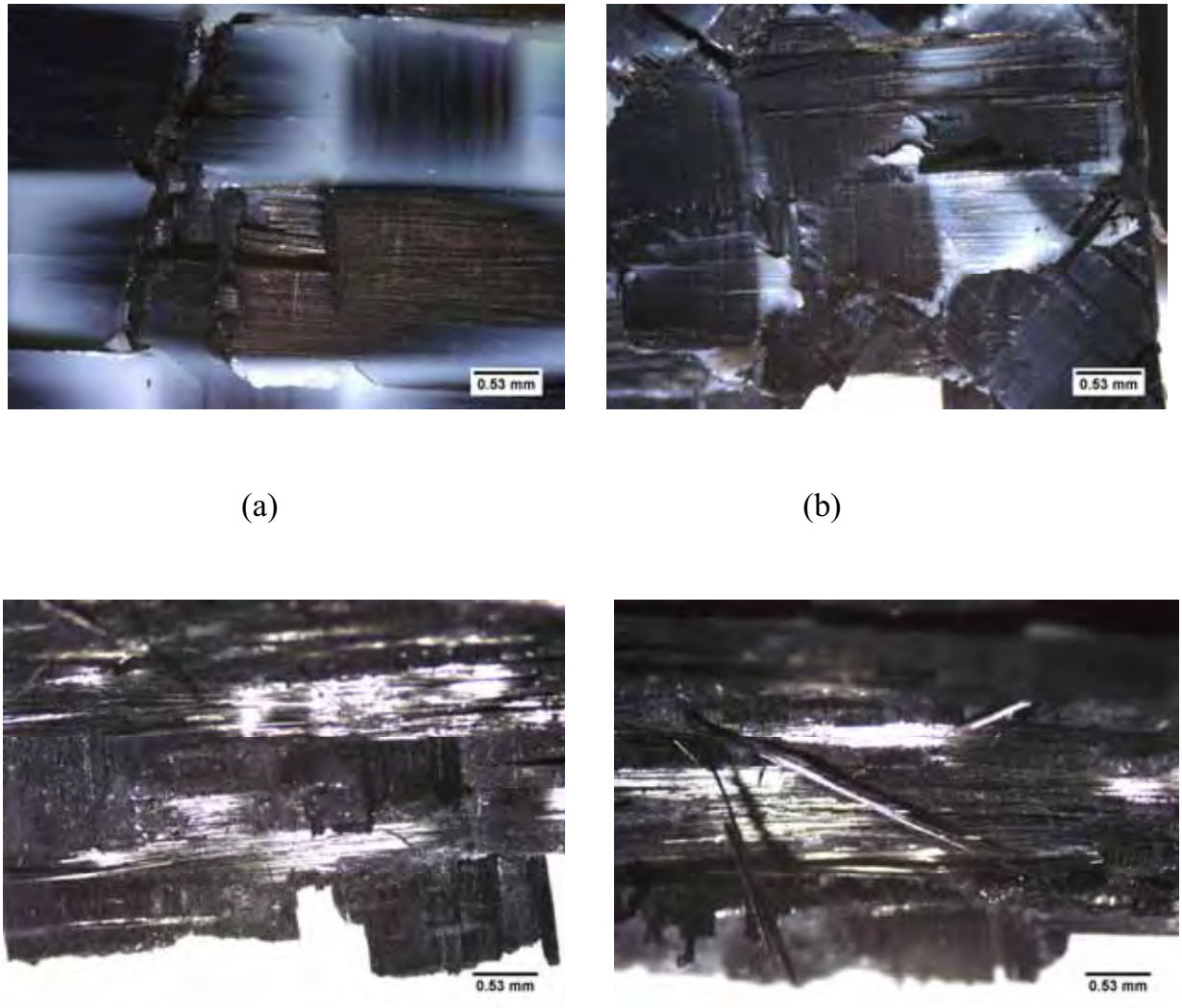


(a)



(b)

Figura 4.31 - Comparação dos resultados mecânicos dos laminados PPS-C e Epóxi-C condicionados: a) resistência à tração; b) resistência à compressão.



(a) (b)

(c) (d)

Figura 4.32 - Microscopia óptica dos compósitos Epóxi-C e PPS-C após ensaios de tração: a) PPS-C sem condicionamento; b) PPS-C condicionado por ciclagem térmica; c) Epóxi-C sem condicionamento; d) Epóxi-C condicionado por ciclagem térmica.

A delaminação então é revelada pelos fragmentos das camadas superficiais que se separam durante o processo de fratura do laminado. Isto está relacionado com a presença de gradientes de tensões interlaminares especialmente na direção da espessura do laminado.

CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. Conclusões Finais

A análise global dos resultados obtidos por intermédio deste trabalho permitiu concluir que:

- A partir da análise dos resultados preliminares de ultrassom e microscopia óptica realizados nos laminados de PPS-C e Epóxi-C pode-se concluir que o material fornecido tanto pela empresa Ten Cate quanto pela Alltec possui uma boa homogeneidade e adesão fibra/matriz, não sendo encontrada descontinuidades do tipo vazios ou delaminações que pudessem comprometer as respostas obtidas a partir dos ensaios mecânicos e térmicos realizados.

- Os resultados obtidos a partir dos ensaios de digestão ácida estão de acordo com as especificações dos fabricantes quanto ao teor volumétrico de fibras. Pode ser evidenciado que os laminados termoplásticos de PPS-C, apresentam um teor de vazios insignificante quando comparado ao teor encontrado para o compósito termorrígido Epóxi-C.

- Quando comparados aos compósitos obtidos a partir de matriz termorrígida (Epóxi-C), o laminado termoplástico avaliado apresentou uma menor absorção de umidade. O laminado de resina epóxi não atinge o equilíbrio de ganho de umidade, sendo este comportamento atribuído a um processo de difusão em dois estágios, sendo ambas as difusões dominadas pela matriz, devido à co-existência de efeitos de difusão e relaxação estrutural controlada, a partir de uma sobreposição de interações envolvendo os mecanismos de sorção, difusão e capilaridade em regiões interfaciais entre a fibra e a matriz.

- A influência do condicionamento higrotérmico e por choque térmico na degradação das propriedades de cisalhamento interlaminar, temperatura de

transição vítrea e coeficiente de expansão térmica, pode ser observado nos resultados obtidos de ensaios de cisalhamento ILSS, DMA e TMA que, para o laminado termoplástico PPS-C, nenhuma destas propriedades foram significativamente afetadas por estes condicionamentos, entretanto, o condicionamento por choque térmico afetou a temperatura de transição vítrea deslocando-a para temperaturas mais elevadas. Este comportamento ocorreu, provavelmente, devido às variações súbitas de temperatura gerar um maior número de reticulações, causando um efeito de pós-cura na matriz termorrígida.

- Mesmo quando considerados os condicionamentos higrotérmico e por choque térmico sobrepostos, não foi possível evidenciar mudanças significativas no desempenho do laminado termoplástico. Entretanto, assim como ocorreu para o condicionamento por choque térmico, foram evidenciadas alterações nos valores tanto de ILSS quanto na temperatura de transição vítrea para o laminado termorrígido. Porém, estas alterações foram menos significativas quando comparadas às resultantes do condicionamento por choque térmico, provavelmente devido à concorrência do efeito de reticulação (originado pelas diferenças de temperaturas) e plasticização (originado pela presença de umidade que, ao atingir a temperatura de -40ºC, se solidifica e ao atingir a temperatura de +80ºC, apresenta uma elevação de sua energia interna).

- Com relação ao condicionamento em câmara térmica, pode ser concluído que este tipo de exposição não altera o desempenho mecânico seja do compósito termorrígido, seja do termoplástico.

- Baseando-se nas afirmações acima, pode ser concluído que a utilização de laminados de PPS reforçados com fibras de carbono em aplicações aeronáuticas é viável, podendo substituir, em alguns casos, laminados obtidos a partir de resina epóxi.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Avaliação da energia de ativação a partir do condicionamento dos laminados em diferentes temperaturas;

- Utilização de equações que levam em consideração as três direções possíveis para a absorção de umidade (D_x, D_y e D_z);

- Condicionamento dos laminados em soluções, por radiação UV e névoa salina com o intuito de qualificar estes materiais para aplicações petroquímicas;

- Obtenção dos módulos de cisalhamento e tensão longitudinal dos laminados condicionados de PPS-C e Epóxi-C utilizando um sistema de estensiometria a laser;

- Estudo do crescimento de trincas provenientes dos ensaios mecânicos dos laminados estudados, contribuindo para as conclusões obtidas neste trabalho;

- Avaliação do desempenho destes laminados termoplásticos quando submetidos a ensaios de impacto e mecânica da fratura.

5.3. Trabalhos Técnico-Científicos Gerados

5.3.1. Publicados

Faria, M. C. M., Appezzato, F. C., Botelho, E. C., Costa, M. L., Oliveira, P. C., The effect of ocean water immersion and UV ageing on viscoelastic properties of PPS/glass fiber laminates, Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 34, p. 54-58, 2011.

Faria, M. C. M, Cioffi, M. O. H., Botelho, E. C., Análise do Efeito Higrotérmico no Comportamento em Fadiga de Compósitos de PPS/Fibras de Carbono, Polímeros, v. 21, p. 1-8, 2012.

Shiino, M. L., Faria, M. C. M., Botelho, E. C., Assessment of Cumulative Damage by ultrasonic C-scan on Carbon/epoxy composites under thermal cycling, Materials Research,no prelo.

Rogério Lago Mazur, Maria Cândida Magalhães de Faria, Maria Odila Cioffi, Edson Cocchieri Botelho, Mirabel Cerqueira Rezende, "Evaluation of tensile properties of continuous fiber reinforced PPS composites used in aerospace application" World Polymer Congress –Macro, Rio de Janeiro - RJ, 2006.

M.C.M. Faria, E.C. Botelho, M.O. Cioffi, V.A. Guimarães, L. C. Pardini, M. C. Rezende, "Determinação do módulo de elasticidade de compósitos de fibras de vidro /PPS por ensaios de tração e vibração livre", Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECIMAT", Foz do Iguaçu - PR, 2006.

Anahi Pereira da Costa, Luiz Cláudio Pardini, Maria Cândida Magalhães de Faria, Edson Cocchieri Botelho, Rogério L. Mazur, "Determination of shear strength of fabric carbon fiber/PPS composites using iosipescu shear test", The polymer processing society 23 annual meeting PPS–23, Salvador – BA, 2007.

Maria C. M. Faria, Edson C. Botelho, Maria O. Cioffi , Mirabel C. Rezende. "Avaliação da resistência à fadiga de compósitos de fibras de vidro/PPS". 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, Campina Grande – PB, 2007.

Maria C. M. Faria, Edson C. Botelho, Maria O. Cioffi , Mirabel C. Rezende, "Fatigue strength evaluation of carbon fiber/PPS composites", 4th International conference on science and technology of composites materials, Rio de Janeiro - RJ, 2007.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

ABOT, J. L.; YASMIN, A.; DANIEL, I. M. Hygroscopic Behavior of Woven Fabric Carbon-Epoxy Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.24, n.2, 2005.

ALMEIDA, E.G.R. **Inspeção Termográfica de Danos por Impacto em Laminados Compósitos Sólidos de Matriz Polimérica Reforçada com Fibra de Carbono.** 2010. 107f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

ANCELOTTI JUNIOR, A. C. **Efeitos da Porosidade na Resistência ao Cisalhamento e nas Propriedades Dinâmicas de Compósitos de Fibra de Carbono/Resina Epóxi.** Dissertação de mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 203 f., 2006.

ARICI, A., SINMAZÇELIK, T., ÇAPAN, L., Influence of Anneling on the Performance of Short Glass Fiber-Reinforced Polyphenylene Sulfide (PPS) Composites. **Journal of Composites Materials**, v.39, nº 1, 2005.

ASTM C 562-85: Moisture in a graphite sample, 1992.

ASTM D2344 - Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates.

ASTM D3039 / D3039M 08 Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials

ASTM D3410 / D3410M - 03(2008) Standard Test Method for Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Materials with Unsupported Gage Section by Shear Loading

ASTM D3171-99 - Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials.

ASTM D 5229/D5229 M-92 Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials - Procedimento B.

ASTM E 831-06 Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis.

ASTM E 1545-11 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Thermomechanical Analysis.

ASTM E1823 - 11 Standard Terminology Relating to Fatigue and Fracture Testing

BAKER, A.; DUTTON, S; KELLY, D. **Composite materials for aircraft structures.** Second edition. Blacksburg, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2004. 599p.

BANDEIRA,C.F., **Avaliação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos.** 2011.177f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BAO, L-R; YEE, A. F. Moisture dissusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites: part II - woven and hybrid composites, **Composites Science and Technology**, 62, 2111 - 2119, 2002.

BERSEE, H. E. N.; BEUKERS, A. Consolidation of thermoplastic composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v.16, p. 433-455, 2003.

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

BOTELHO, E.C., **Estudo reológico de resinas fenólicas e furfurílica na obtenção de materiais carbonosos.** 1998.163f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos,1998.

BOTELHO, E. C., **Compósitos aeronáuticos processados a partir de fibra de carbono impregnada com poliamida 6/6 via processo de polimerização interfacial.** 2002. 272f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2002.

BOTELHO, E. C., PARDINI, L. C., REZENDE, M. C., Evaluation of Hygrothermal Effects on the Shear Properties of Carall Composites. **Materials Science and Engineering A** 292-301, 2007

BRANDIM, A. S., SOUSA, R. R. M., ALVES JR., C., Desenvolvimento de um equipamento de fadiga térmica. **Revista Matéria**, v.14,n.1, p 749-758, 2009.

BRITO JUNIOR et al. Redes Neurais Artificiais aplicadas para a predição do comportamento dinâmico-mecânico de compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de carbono. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, p.346 – 357, 2007

BURAKOWSKI, L., **Estudo da Interface de Compósitos Termoplásticos Estruturais Processados a Partir de Fibras de Carbono com Superfícies Modificadas.**2001. 189f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2001.

CÂNDIDO, G. M. **Influência do Condicionamento Ambiental na Resistência à Delaminação de Borda Livre em Compósitos Avançados.** 2001. 200f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2001.

CÂNDIDO, G. M.; ALMEIDA, S. F. M.; REZENDE, M. C. Processamento de Laminados de Compósitos Poliméricos Avançados com Bordas Moldadas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.10, nº 1, p. 31-41, 2000.

CAPELA, C. ,COSTA, J. D., ANTUNES, F., FERREIRA, J. M., Thermal fatigue assessment of components made with particulate polymer composites. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics** 42, p.171–181, 2004.

CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, vol. 28, n.2, 255-263, 2005.

CHAWLA, K. K. Composite materials: science and engineering. 2ºedição. New York: Springer, 1998. 483p.

COSTA, M. L. **Estudo do conteúdo de vazios no comportamento mecânico de compósitosavançados carbono/epóxi e carbono/bismaleimida**. Tese (Doutorado em Ciências) -Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 200 f., 2002.

COSTA, G.G., **Avaliação da Influência dos Ciclos Térmicos nas Propriedades dos Compósitos Termoplásticos de PPS e PEI com Fibras de Carbono e de Vidro Conformados por Prensagem a Quente.** 2005. 156f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2005.

CUNHA, J.A.P.; COSTA, L. M.; REZENDE, C.M.; Influência de Diferentes Condições Higrotérmicas na Resistência à Tração de Compósitos de Fibra de Carbono/Epóxi Modificada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.16, nº3, p.193-201,2006.

DAMATO, C. A. **Efeito do condicionamento ambiental nas propriedades de cisalhamento e viscoelásticas de compósitos híbridos metal fibra.** 2010.144f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

DIACENCO, A.A., **Modelagem por elementos finitos de materiais compósitos estruturais incorporando material viscoelástico para o controle de vibração e ruído**. 2010. 70f. Dissertação (Mestre em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.

FARIA, M.C.M., **Avaliação do efeito higrotérmico nas propriedades mecânicas de compósitos de PPS/fibras contínuas.** 2008. 166f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

FIGIEL, L., KAMINSKI, M., Mechanical and thermal fatigue delamination of curved layered composites. **Computers and Structures,** 81, p.1865–1873, 2003

FRANCO, L.A.L., **Análise fractográfica de compósitos poliméricos Estruturais.** 2003.168 f. (Mestrado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2003.

FRANCO, L.A.L., **Fadiga e análise fractográfica de compósitos termoplásticos sob condicionamento ambiental.** 2008.168f. (Doutor em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2008.

FRENOT, M. C. L., ROUQUIE, S., Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling. **Composites Science and Technology**, 64, p. 1725–1735, 2004.

FRENOT, M. C. L., HO, N. Q. Influence of free edge intralaminar stresses on damage process in CFRP laminates under thermal cycling conditions. **Composites Science and Technology,** 66, p.1354–1365, 2006.

GOPKALO, A.P., Evaluation of the limit state and cyclic life of structural materials under thermal fatigue. **Strength of Materials**, v. 41, n. 1, 2009.

GUILLEMINOT, J. et al., A micromechanical analysis of a local fairule criterion for particle-reinforced composites. **Composites Science and Technology** 67 (2007) 2384-2389.

GUNTHER, H., HUBNER, R. Thermal and fatigue cycling of fibre composites. Cryogenics, vol. 35, 727-736, 1995.

HAGENBEEK, M. **Characterisation of fibre metal laminates under thermomechanical loadings.** 2005. 204 f. Tese de Doutorado – Universidade de Delft, Delft,Holanda, 2005.

HENAFF-GARDIN, C.; LAFARIE-FRENOT, M. C. Specifity of matrix cracking development in CFRP laminates under mechanical or thermal loadings. **International Journal of Fatigue**, vol. 24, p. 171-177, 2002.

JUNIOR, A. A. **Avaliação experimental dos efeitos da fadiga térmica nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável austenítico.** 2006. 129f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Processos de Fabricação) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

KOBAYASHI, S., TERADA, K., TAKEDA, N. Evaluation of long-term durability in high temperature resistant CFRP laminates under thermal fatigue loading. **Composites:Part B** engineering, vol 34, p. 753-759, 2003.

LAGE, L. G.; KAWANO, Y., Estudos Sobre a Cinética de Decomposição Térmica do Poli(Sulfeto de Fenileno). **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, 1999.
LEE, S. M. **International encyclopedia of composites**, v. 3-4, VCH, New York, 1991.

LEE, C. M., Peppas, N. A. Water transport in graphite/epoxy composites. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 47, p.1349-13 59, 1993.

LEITÃO, E. S., **Caracterização mecânica de compósitos poliméricos bobinados em diversas orientações do reforço.** 2007. 114f. Dissertação (Mestre em Ciências – Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2007.

LI, H. et al. Stress transfer and damage evolution of fiber- reinforced polymer-matrix composites. **Materials Science and Engineering A,** p.178 - 184,2005

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros.** Rio de Janeiro: e-papers, 2001. 366p.

MARINUCCI, G. **Materiais Compósitos Poliméricos**, 1ed. São Paulo: Artliber, 2011.333p.

MARQUES, L.S. et al, Avaliação dos Comportamentos Mecânico e Térmico de Laminados de PPS/Fibra de Carbono Processados em Autoclave sob Diferentes Ciclos de Consolidação. **Polímeros**, vol. 20, nº 4, p. 309-314, 2010.

MATHEUS, F.L; RAWLINGS, R.D. **Composite material engineering and science.** London, Chapman& Hall, 1994.

MAYER, S., **Influência do Condicionamento Ambiental na Resistência à Tração de Laminados de Compósitos Poliméricos Reparados.** Dissertação (Mestrado em Ciências) **-** Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 218 f., 2003.

MAYER, S.; CÂNDIDO, G. M.; REZENDE, M C. Influência do Condicionamento Ambiental na Resistência à Tração de Laminados de Compósitos Poliméricos Reparados. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n° 3, p. 147-153, 2003.

MAZUR, R.L., **Obtenção e caracterização de compósitos de fibra de carbono/PEKK com apliações aeronáuticas.** 2010. 142f. Tese (Doutor em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

MENARD, K. P. Dynamic mechanical analysis: a practical introduction. Boca Raton: CRC Press, 2004. 205p.

MORAIS, A. B. Prediction of the longitudinal tensile strength of polymer matrix composites. **Composite Science and Technology**, v.66, p. 2990-2996, 2006.

MOTA, M. M., **Avaliação do efeito do choque térmico na resistência à Compressão após Impacto (CAI) de compósitos de resina epóxi reforçado com fibras de vidro**, Trabalho de Conclusão de Curso, Faculade de Engenharia, UNESP, Guaratinguetá, 2011.

MOURA, MORAIS, MAGALHÃES, **Materiais Compósitos – Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico.** 2ed. Porto, Portugal: Publindústria**,** 2005.369p.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C., **Compósitos Estruturais – Ciência e Tecnologia.** 1ª edição. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2006.313.

NOGUEIRA, C. L., **Obtenção e Caracterização de Compósitos Termoplásticos Avançados à Base de Matrizes de Polipropileno Reforçados com Fibra de Carbono.** Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2004.

NOHARA, L. B. et al. Síntese de um Poli (Ácido Âmico) para Aplicação como Interfase em Compósitos Termoplásticos de Alto Desempenho. . **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v 14, n° 2, p. 122-128, 2004.

OFFRINGA, A. R. Thermoplastic Composites – rapid processing applications, Industrial Reporting, ***Composites: Part A,***v 27,p. 329-336, 1996.

OLIVEIRA, B.F. **Um modelo analítico e computacional para consideração de efeitos de envelhecimento em estruturas de material compósito**. 2004.160f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004

OLIVEIRA, J.F.S. **Estudos da Influência da Configuração em Compósitos Poliméricos Híbridos.** 2007. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

PAIVA, J. M. F.; MAYER, S.; REZENDE, M.C. Evaluation of mechanical properties of four different carbon/epoxy composites used in aeronautical field. **Materials Research**, v.8, n°1, p. 91-97, 2005.

PAPANICOLAOU, G. C., XEPAPADAKI, A. G., TAGARIS, G. D. Effect of thermal shock cycling on the creep behavior of glass-epoxy composites. Composites Structures, doi:10.1016/j.compstruct.2008.05.003, 2008

PARDINI, L. C., Preformas para Compósitos Estruturais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol 10, nº 2, p. 100-109, 2000.

PARDINI, L. C.; NETO, F. L., **Compósitos Estruturais**;1ed.São Paulo: Edgar Blücher, Edgard Blucher ,2006. 313p.

PERNG, L. H., Thermal Decomposition Characteristics of Poly(Phenylene Sulfide) By Stepwise Py-GC/MS and TG/MS Tecchniques**. Polymer Degradation and Stability**, v.69, 323-332, 2000.

RAMANUJAM, N. et al. Interlaminar fatigue crack growth of cross-ply composites under thermal cycles. **Composite Structures** 85 (2008) 175–187.

REINA. **Estudo do Comportamento Dinâmico de Estruturas em Materiais Compósitos.** 2002. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto , Porto, Portugal, 2002.

REZENDE, M.C., BOTELHO, E. C., O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, n 2, p. 2000.

REZENDE, M.C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C., **Compósitos Estruturais -** tecnologia e prática, 1ªed. São Paulo: Artliber, 2011. 396p.

RODRIGUES, L. P.S.**Efeito do Envelhecimento Ambiental Acelerado em Compósitos Poliméricos.** 2007. 114f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SALEKEEN, S. et al. Mechanical property degradation of a Nicalon fiber reinforced SiNC ceramic matrix composite under thermal shock loading. **Composite Structures** 78 (2007) 477–485.

SILVA, D. F. **Avaliação do efeito ambiental nas propriedades mecânicas e viscoelásticas de compósitos híbridos metal-fibra de titânio/fibra de carbono/resina epóxi**. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculade de Engenharia, UNESP, Guaratinguetá, 2011.

SONG, M. H., et al. An experimental study on the failure of carbon/epoxy single lap riveted jointsafter thermal exposure. **Composite Structures**. 86 (2008) 125–134.

TARPANI, J.R. et al. Inspeção Termográfica de Danos por Impacto em Laminados de Matriz Polimérica Reforçados por Fibras de Carbono. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v 19, n° 4, p. 318- 328, 2009.

TINÔ, S.R.L. **Descontinuidade na Seção Transversal em Laminados de Compósitos Poliméricos: Efeitos e Propriedades.** 2010. 97f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

WIEBECK, H; HARADA, J; **Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicação.** Artiliber, 1ª ed., p.350, 2005.

YANN, R.; DAMIEN, D.; RACHID, E. G.; PATRICK, F. Anisotropy of hygrothermal damage in fiber/polymer composites: Effective elasticity measures and estimates. **Mechanics of Materials**, vol.38, p. 1143-1158, 2006.

ZENASNI, R; BACHIR, A. S.; VIÑA, A.; ARGUELLES, A.; VIÑA, J. Effect of Hygrothermomechanical Aging on the Interlaminar Fracture Behavior of Woven Fabric Fiber/PEI Composite Materials, **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, vol. 19, 385 - 384, 2006.