

LUIS FELIPE DE PAULA SANTOS

Avaliação da resistência à fadiga de compósitos nanoestruturados de PEI/nanotubos de carbono/fibras de carbono com aplicação aeronáutica.

Luis Felipe de Paula Santos

Avaliação da resistência à fadiga de compósitos nanoestruturados de PEI/nanotubos de carbono/fibras de carbono com aplicação aeronáutica

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

Orientadora: Prof^ª Dr^ª. Michelle Leali Costa
Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientador: Dr. Bruno Ribeiro

Guaratinguetá - SP
2018

Santos, Luis Felipe de Paula
S237a Avaliação da resistência à fadiga de compósitos nanoestruturados de
PEI/ nanotubos de carbono/fibras de carbono com aplicação aeronáutica /
Luis Felipe de Paula Santos – Guaratinguetá, 2018.
115 f : il.
Bibliografia: f. 104-115

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2018.
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Michelle Leali Costa
Coorientadores: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Prof. Dr. Bruno Ribeiro

1. Compósitos poliméricos. 2. Termoplásticos. 3. Materiais - Fadiga.
I. Título.

CDU 620.1(043)


Luciana Máximo
Bibliotecária/CRB-8 3595

LUIS FELIPE DE PAULA SANTOS

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

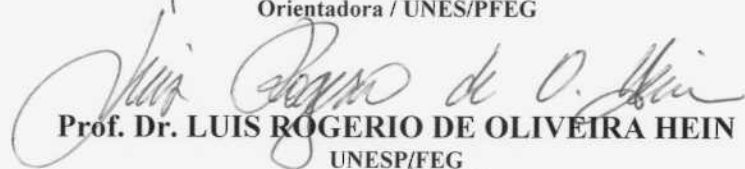
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA

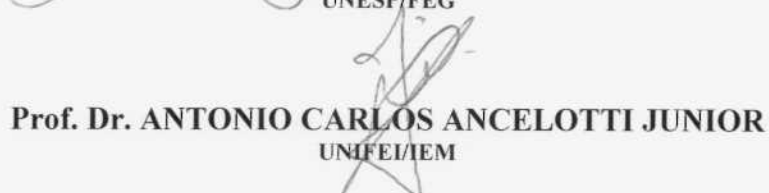
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof.^a. Dr.^a. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof.^a. Dr.^a. MICHELLE LEALI COSTA
Orientadora / UNES/PFEG


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


Prof. Dr. ANTONIO CARLOS ANCELOTTI JUNIOR
UNIFEI/IEM

DADOS CURRICULARES

LUIS FELIPE DE PAULA SANTOS

NASCIMENTO 26.09.1991 – Guaratinguetá / SP

FILIAÇÃO Luis Francisco Esteves de Paula Santos
Rosângela Aparecida Moreira de Paula Santos

2010/2014 Curso de Graduação de Tecnologia em Manufatura de Aeronaves
FATEC – São José dos Campos

Dedico este trabalho
de modo especial, aos meus pais

AGRADECIMENTOS

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

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

A TUDelft, em especial ao Professor René Aldersliesten, que me deu todo o suporte para a realização dos ensaios mecânicos de tração e fadiga e ao Professor Dimitrius Zarouchas por compartilhar seu conhecimento e auxiliar com a utilização dos sensores de emissão acústica.

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

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia do Campos de Guaratinguetá e do *Delft Aerospace Structures and Materials Laboratory* pelo suporte técnico.

A Carla Silva aluna de doutorado do INPE de São José dos Campos, por me auxiliar na obtenção das micrografias utilizando o FEG.

Aos colegas do grupo de compósitos por toda ajuda, Alberto, Natássia, Luiza, Sâmia, Daniel, Juliana, Fernando, Luiz Fernando e Maria.

À FAPESP e CAPES pelo suporte financeiro.

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

“Se a educação sozinha não transforma a sociedade,
sem ela tampouco a sociedade muda.”

Paulo Freire

APOIO FINANCEIRO

Este trabalho contou com o apoio das seguintes entidades

- CAPESP/DS – Demanda Social

- FAPESP – através dos processos 2016/12810-5 e 2017/09344-5

RESUMO

Os avanços tecnológicos na área dos compósitos poliméricos criaram novas oportunidades para estruturas de alto desempenho e com baixo peso, favorecendo o desenvolvimento de sistemas estratégicos em diversos setores, principalmente o aeronáutico. Dentro deste contexto os compósitos poliméricos nanoestruturados encontram-se em uma posição vantajosa em relação a outros materiais, pois seus constituintes podem agregar melhorias nos desempenhos mecânico, térmico e elétrico. Neste trabalho, compósitos nanoestruturados de poli(éter-imida) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (PEI/MWCNT) foram obtidos a partir da técnica de mistura em solução. Posteriormente, foi realizada a consolidação do compósito nanoestruturado reforçado com fibra de carbono (PEI/MWCNT/FC) via moldagem por compressão a quente. A partir das análises térmicas de termogravimetria (TGA) e dinâmico-mecânica (DMA) realizadas no compósito PEI/MWCNT, verificou-se uma melhoria na resistência térmica e nas propriedades viscoelásticas do material. Além disso, as melhorias nas propriedades físicas ocasionadas pela adição de MWCNT a matriz polimérica, influenciaram positivamente na qualidade de processamento dos laminados. Após os ensaios de ILSS e CST observou-se que a adição do nanoreforço gerou um incremento de 16% e 58%, respectivamente, sugerindo uma melhoria na adesão interfacial do compósito. O comportamento em tração não sofreu influência significativa a partir da adição de MWCNT, levando apenas uma melhoria de 5% na resistência a tração e 2% no módulo de elasticidade do material. A adição de MWCNT não influenciou significativamente a resistência a fadiga dos laminados quando analisada em temperatura ambiente e em temperatura elevada, sendo possível observar uma pequena redução nas mesmas. Por outro lado, quando submetido a temperatura sub-ambiente, a adição favoreceu e gerou uma melhoria na resistência a fadiga dos materiais. Por fim, após as análises fractográficas observou-se macroscopicamente que o material PEI/MWCNT/FC possui um aspecto mais dúctil da fratura e microscopicamente há diferenças nos aspectos da fratura do material quando comparado ao laminado PEI/FC.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos nanoestruturados. Termoplástico. PEI. MWCNT. Fadiga.

ABSTRACT

Technological advances in polymer composites area have been created new opportunities for high-performance and lightweight structures, promoting the development of strategic systems in several sectors of industry, especially on the aerospace field. In this context, the nanostructured polymer composites are in an advantageous position compared to other materials, since its constituents may add improvements in mechanical, thermal and electrical performance. In this work, PEI/MWCNT nanostructured composites were obtained from solution mixing technique. Subsequently, the consolidation of the composite reinforced with carbon fiber, was performed by hot compression molding. TGA and DMA analyzes performed on PEI/MWCNT composite film revealed that there was an improvement in the thermal resistance and the viscoelastic properties of the material. In addition, the enhancement in physical properties due to the incorporation of MWCNT in polymer matrix had a positive role in the quality of the laminates. After ILSS and CST tests, it was observed that the addition of the nanofiller led to an increment of 16% and 58%, respectively, suggesting an improvement in the interfacial adhesion of the composite. The tensile behavior did not present a significant influence from the addition of MWCNT, leading to only a 5% improvement in tensile strength and 2% in the modulus of elasticity of the material. The addition of MWCNT did not significantly influence the fatigue strength of the laminates when analyzed at room and high temperature, being possible to observe a small reduction in these temperatures. On the other hand, when performed at sub-ambient temperature, the incorporation of the nanofiller led to an improvement in the fatigue resistance of the materials. Finally, after the fractographic analysis it was observed macroscopically that the PEI/MWCNT/FC composite has a more ductile aspect of the fracture and microscopically there are differences in the fracture aspects of the material when compared to the PEI/FC laminate.

KEYWORDS: Nanostructured composites. Thermoplastic. PEI. MWCNT. Fatigue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de execução do trabalho.	20
Figura 2 - Participação da produção de conhecimento organizada por domínios.	21
Figura 3 - Quadro comparativo de escalas	23
Figura 4 – Tipos básicos de nanotubos de carbono.	25
Figura 5 – Esquema da formação de nanotubos de carbono a partir da folha de grafeno, determinando o vetor quiral C_h	25
Figura 6 - Configurações obtidas a partir da variação do ângulo quiral	26
Figura 7 - Estrutura química do poli (éter-imida).	28
Figura 8 - Principais etapas para o processamento de compósitos termoplásticos.	32
Figura 9 – Representação dos mecanismos que ocorrem no processamento de um termoplástico.	33
Figura 10 – Esquema do princípio básico de funcionamento do ultrassom	34
Figura 11 – Ensaio de ultrassom do compósito estudado por DONG et al (2015).	35
Figura 12 - Gráfico de tensão x deformação do PEI puro e PEI/CNT.	37
Figura 13 – Tipos de falhas que ocorrem nos compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas.	38
Figura 14 – Modos de falha do ensaio de tração: a) inaceitáveis; b) aceitáveis.	40
Figura 15 – Ciclo do ensaio de fadiga tração-tração.	42
Figura 16 - Mecanismo de acúmulo de danos em compósitos tramados.	42
Figura 17 – Espectrômetro Perkim Elmer, modelo Spectrum 100.	48
Figura 18 – Processo de obtenção do filme de PEI puro.	49
Figura 19 – Processo de obtenção do nanocompósito de PEI/MWCNT.	50
Figura 20 – Equipamento TGA da SEIKO, modelo TG/DTA 6200.	51
Figura 21 – Equipamento de DMA da SEIKO, modelo DMS 6100.	52
Figura 22 – Molde de aço inox utilizado no processamento dos compósitos.	53
Figura 23 – Prensa da marca Carver e modelo CMV100H-15-X utilizada.	53
Figura 24 – Ciclo de processamento utilizado na obtenção dos compósitos.	54
Figura 25 - Geometria e dimensões do laminado processado.	57
Figura 26 - Geometria e dimensões do <i>tab</i> utilizado.	57
Figura 27 - Geometria e dimensões finais do CDP utilizado nos ensaios mecânicos.	58
Figura 28 – Máquina universal ZWICK Z250 utilizada para realização do ensaio de tração	60
Figura 29 – Máquina de Fadiga MTS 100 kN.	61

Figura 30 – Configuração do ensaio de fadiga a temperatura ambiente.	62
Figura 31 - Configuração do ensaio de fadiga para temperaturas sub-ambiente e elevada....	62
Figura 32 – (a) MEV da Marca Zeiss, modelo EVO LS-15 9 (b) AFM da marca Shimadzu modelo SPM 9600.	64
Figura 33 – (a) MO da marca Zeiss, modelo AxioImager Z2m (b) MEV-FEG da marca Tescan, modelo Mira 3.	64
Figura 34 – Espectro obtido a partir da análise de FT-IR para os MWCNT funcionalizados com COOH.	66
Figura 35 - Curvas de TGA e DTG do PEI e do compósito PEI/MWCNT.	67
Figura 36 – Curvas do módulo de armazenamento do PEI, PEI/MWCNT e PEI/Surfactante.	70
Figura 37 – Imagens do MEV para o nanocompósito PEI/MWCNT com 1% em massa: (a) aspecto geral; (b) vista da morfologia dos pseudo cristais.	71
Figura 38 – Imagens obtidas a partir da MFA para o nanocompósito PEI/MWCNT com 1% em massa: (a) dispersão das partículas pseudo-cristalinas na cadeia polimérica amorfa com um campo de 4,0 μm por 4,0 μm ; (b) detalhe da formação do pseudo cristal.	72
Figura 39 – Porcentagem do sinal transmitido por inspeção ultrassônica nos laminados: (A) PEI/FC e (B) PEI/FC/MWCNT.	73
Figura 40 – Microscopia óptica do laminado PEI/FC com aumento de: (A) x50; (B) x100..	75
Figura 41 – Microscopia óptica do laminado PEI/FC/MWCNT com aumento de (A) x50 (B) x100.	76
Figura 42 – Comportamento viscoelástico determinado por DMA dos laminados PEI/FC e PEI/FC/MWCNT.	78
Figura 43 – Micrografia da região da fratura em campo claro após o ensaio de ILSS: (A) PEI/FC e (B) PEI/MWCNT/FC.	80
Figura 44 - Micrografia da região da fratura em campo claro após o ensaio de CST para (A) PEI/FC e (B) PEI/MWCNT/FC.	82
Figura 45 – Curvas tensão em função da deformação para os laminados: (a) PEI/FC e (b) PEI/MWCNT/FC.	83
Figura 46 – Corpos de provas após o ensaio de tração: (A) PEI/FC e (B) PEI/MWCNT/FC	85
Figura 47 – Micrografia da região da fratura do laminado de PEI/FC: (a) aumento de x695; (b) aumento de x2000.	86
Figura 48 – Micrografia da região da fratura para o laminado de PEI/MWCNT/FC: (a) com aumento de x260 (b); com aumento de x890	87

Figura 49 – Curva S-N obtida a partir dos ensaios de fadiga para os laminados PEI/FC e PEI/MWCNT/FC.....	90
Figura 50 – Gráfico de $P_f \times N_f$ para os laminados PEI/FC e PEI/MWCNT/FC.	91
Figura 51 – Corpos de prova de PEI/FC e PEI/MWCNT/FC após os ensaios de fadiga: (a) temperatura ambiente; (b) sub-ambiente; e (c) elevada.....	93
Figura 52 – Estereoscopia da região da fratura do CDP de PEI/FC submetido a fadiga em temperatura ambiente.	94
Figura 53 – Micrografias da região da fratura do CDP de PEI/MWCNT/FC submetido a fadiga em temperatura ambiente com aumento de (a) 3450 x e (b) 4400 x.	95
Figura 54 – Micrografia da região da fratura do CDP PEI/FC submetido a fadiga em temperatura sub-ambiente.....	96
Figura 55 - Micrografias da região da fratura do CDP de PEI/MWCNT/FC submetido a fadiga em temperatura sub-ambiente.....	97
Figura 56 - Micrografia da região da fratura do CDP PEI/FC submetido a fadiga em temperatura elevada.	98
Figura 57 – Micrografias da região da fratura do CDP de PEI/MWCNT/FC submetido a fadiga em temperatura elevada.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas do compósito PEI/Fibras de carbono 5HS.....	36
Tabela 2 – Recomendações da geometria dos corpos de prova segundo a ASTM D3039. ...	39
Tabela 3 - Propriedades do poli (éter imida).	47
Tabela 4 - Principais propriedades dos MWCNT utilizados como nanoreforços.	48
Tabela 5 – Resultados de DMA para o filme de PEI, PEI/SURFACTANTE e PEI/MWCNT	69
Tabela 6 – Porcentagem de fibras e vazios nos laminados de PEI/FC e PEI/FC/MWCNT ..	74
Tabela 7 – Resultados de DMA para os compósitos PEI/FC e PEI/FC/MWCNT	77
Tabela 8 - Resultados da resistência ao cisalhamento interlaminar para os laminados processados.....	79
Tabela 9 - Resultados da resistência ao cisalhamento interlaminar por compressão para os laminados processados	81
Tabela 10 – Resultados obtidos a partir do ensaio de tração para os laminados PEI/FC e PEI/MWCNT/FC.....	83
Tabela 11 – Sumário das condições do ensaio de fadiga e resultados obtidos.....	89
Tabela 12 – Classificação, $P_f(x)$ e N_f obtidos a partir da distribuição normal para os laminados de PEI/FC e PEI/MWCNT/FC	91

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	16
1.2	MOTIVAÇÃO.....	17
1.3	OBJETIVO	18
1.4	APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	18
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1	INTRODUÇÃO.....	21
2.2	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS	23
2.3	NANOTUBOS DE CARBONO.....	24
2.4	POLI (ÉTER-IMIDA) - PEI.....	27
2.5	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS	28
2.5.1	Mistura em solução.....	29
2.5.2	Mistura em fusão	29
2.5.3	Polimerização <i>in situ</i>.....	30
2.6	MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS	30
2.6.1	Moldagem por compressão a quente.....	31
2.7	MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DE QUALIDADE DE COMPÓSITOS	33
2.7.1	Ultrassom.....	34
2.8	COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE PEI/FIBRA DE CARBONO.....	35
2.9	ENSAIOS MECÂNICOS	37
2.9.1	Ensaio de Tração.....	38
2.9.2	Ensaio de Fadiga.....	41
2.10	FRACTOGRAFIA.....	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	47
3.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	48
3.3	PROCESSAMENTO DO FILME DE PEI E PEI/MWCNT.....	48
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE PEI E PEI/MWCNT.....	50
3.4.1	Termogravimetria (TGA)	51
3.4.2	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	51
3.5	PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO PEI/FC E PEI/FC/MWCNT	52

3.6	AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO	54
3.6.1	Análise por Ultrassom	54
3.6.2	Digestão Ácida	55
3.6.3	Microscopia Óptica	56
3.7	ENSAIOS MECÂNICOS	56
3.7.1	Preparação dos corpos de prova	56
3.7.2	Resistência ao cisalhamento interlaminar	58
3.7.3	Resistência ao cisalhamento por compressão	59
3.7.4	Ensaio de Tração	59
3.7.5	Ensaio de Fadiga	61
3.8	ANÁLISE MORFOLÓGICA	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	65
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE PEI E PEI/MWCNT	66
4.2.1	Análises térmicas	66
4.2.2	Análise morfológica do filme de PEI/MWCNT	70
4.3	AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO	72
4.3.1	Ultrassom	72
4.3.2	Digestão ácida	73
4.3.3	Microscopia óptica	74
4.4	ENSAIOS MECÂNICOS E ANÁLISE FRACTOGRÁFICA	76
4.4.1	Análise dinâmico-mécanica (DMA) dos laminados	76
4.4.2	Resistência ao cisalhamento interlaminar	79
4.4.3	Resistência ao cisalhamento interlaminar por compressão	80
4.4.4	Ensaio de tração	82
4.4.5	Ensaio de fadiga	88
5	CONCLUSÕES	100
5.1	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	101
5.2	PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA	102
5.2.1	Trabalhos publicados em congressos	102
5.2.2	Trabalhos publicados em periódicos	102
5.2.3	Trabalhos publicados em periódicos vinculados a outros projetos	102
	REFERÊNCIAS	104

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Nanotecnologia é o termo utilizado para um conjunto de ciências e tecnologias que contribuem para o entendimento, controle dos materiais e a compreensão de processos em escalas de comprimento muito pequenas, variando de 1 a 100 nanômetros. A partir do final do século XX a nanotecnologia vem sendo considerada como um potencial para produzir mudanças em quase todos os aspectos da sociedade humana, para além do âmbito convencional da tecnologia, tendo aplicações em diversas áreas do conhecimento, tais como biologia e medicina, robótica, tecnologia aeroespacial, materiais avançados, engenharia química, dentre outras (MAMALIS, 2007; ISLAM e MIYAZAKI 2010).

As pesquisas na área de materiais nanoestruturados normalmente são desenvolvidas em universidades ou institutos públicos de pesquisa. Há uma pequena contribuição de empresas privadas e indústrias nessa área para a geração de novos conhecimentos, por não compreenderem as oportunidades ou por não estarem dispostos a correr riscos devido às incertezas de mercado (LOOS, 2014).

O Brasil apresenta uma infraestrutura científica razoável e dispõe de pesquisadores altamente qualificados no campo da nanociência e nanotecnologia. Entre 2013 e 2014, o governo brasileiro investiu cerca de R\$ 440 milhões em pesquisas voltadas à nanotecnologia, subdivididos em áreas que incluem a medicina, a eletrônica, a física, a química, a biologia e a engenharia de materiais (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2016; IBE, 2016). Além disso, o mercado brasileiro de produtos baseados em nanotecnologias desenvolvidas no país atingiu cerca de US\$ 115 milhões, em 2010 (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2016). Apesar deste número ser elevado, a participação brasileira no mercado mundial de nanotecnologia ainda é pequena, uma vez que em 2010 a estimativa de negócios gerados pela nanociência no mundo foi de cerca de US\$ 383 bilhões (LOOS, 2014). Portanto, é indispensável que o Brasil supere grandes desafios para se tornar competitivo nesta área altamente promissora, promovendo a união de competências e a identificação de oportunidades.

Dentro deste cenário, um dos materiais mais utilizados no desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia são os nanotubos de carbono (CNT), no qual desde sua descoberta em 1991 por Ijima, têm despertado uma grande curiosidade da comunidade científica devido às suas excelentes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas. Tais

características citadas anteriormente devem-se as estruturas únicas dos nanotubos de carbono conferindo maior rigidez, flexibilidade e resistência mecânica quando comparado aos demais materiais disponíveis no mercado (RIBEIRO, 2011; GONZALEZ e EGUIAZÁBAL, 2013). Dentre suas inúmeras aplicações, pode-se citar o seu uso como reforço na obtenção de compósitos poliméricos nanoestruturados. A adição dos nanotubos de carbono como reforços tem apresentado bons resultados, devido à modificação das propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e morfológicas da matriz polimérica (KIM et al, 2008; RAHMAT e HUBRT, 2011; DÍEZ-PASCUAL et al, 2013). Porém, sua utilização ainda apresenta alguns desafios para se desenvolver compósitos poliméricos nanoestruturados de alto desempenho, sendo o principal deles a dispersão não homogênea dos nanotubos de carbono na matriz polimérica, de modo a efetuar uma transferência de carga ineficiente a partir da matriz para o CNT (WANG, 2009).

Vários estudos têm reportado (DÍEZ-PASCUAL et al, 2013; CORONADO et al, 2014) as excelentes propriedades dos compósitos poliméricos reforçados com nanotubos de carbono. Esses estudos revelaram um aumento no módulo de elasticidade, na tenacidade à fratura e nos desempenhos elétrico e térmico do compósito em baixa concentração do nanoreforço (abaixo de 1% em massa). Tal comportamento sugere um grande potencial de utilização deste nanomaterial como reforço em compósitos poliméricos, especialmente se a interface entre o mesmo e a matriz polimérica estiver otimizada. Entretanto, poucos trabalhos são relatados na literatura científica envolvendo o estudo por fadiga de compósitos poliméricos nanoestruturados, sendo neste momento, um tema de estudo relevante em diversas universidades norte americanas e européias.

1.2 MOTIVAÇÃO

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

- Capacitação na área de processamento de compósitos poliméricos nanoestruturados para aplicação aeroespacial;
- Caracterização e obtenção dos parâmetros mais apropriados de processamento utilizando as técnicas de análise térmica (TGA e DMA);
- Obtenção de compósitos de PEI/FC com a adição de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT);

- Avaliação da resistência à fadiga do material, considerando o envelope de voo de uma aeronave;
- Análise dos tipos de falhas apresentados pelo material após a realização dos ensaios mecânicos;
- Contribuir para o desenvolvimento da tecnologia de fabricação e avaliação de compósitos poliméricos nanoestruturados.

1.3 OBJETIVO

O presente trabalho tem como principal objetivo o processamento e a caracterização de compósitos nanoestruturados de PEI/MWCNT/FC a partir de ensaios mecânicos de fadiga visando aplicações estruturais.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Obtenção de um filme de PEI com e sem a adição de MWCNT por meio da técnica de mistura em solução;
2. Processamento do compósito PEI/CNT/FC utilizando a técnica de moldagem por compressão a quente;
3. Avaliação do comportamento em tração dos compósitos estudados neste trabalho;
4. Estudo do comportamento em fadiga dos laminados processados, nas temperaturas subambiente (-40°C), ambiente (20°C) e elevada (80°C);
5. Análise fractográfica após a realização dos ensaios de tração e fadiga, com o intuito de avaliar a contribuição dos nanotubos de carbono quanto a propagação de trincas.

1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho foi executado de maneira sistemática, seguindo as etapas apresentadas na Figura 1. Além deste capítulo introdutório, a presente dissertação é composta por mais 5 capítulos.

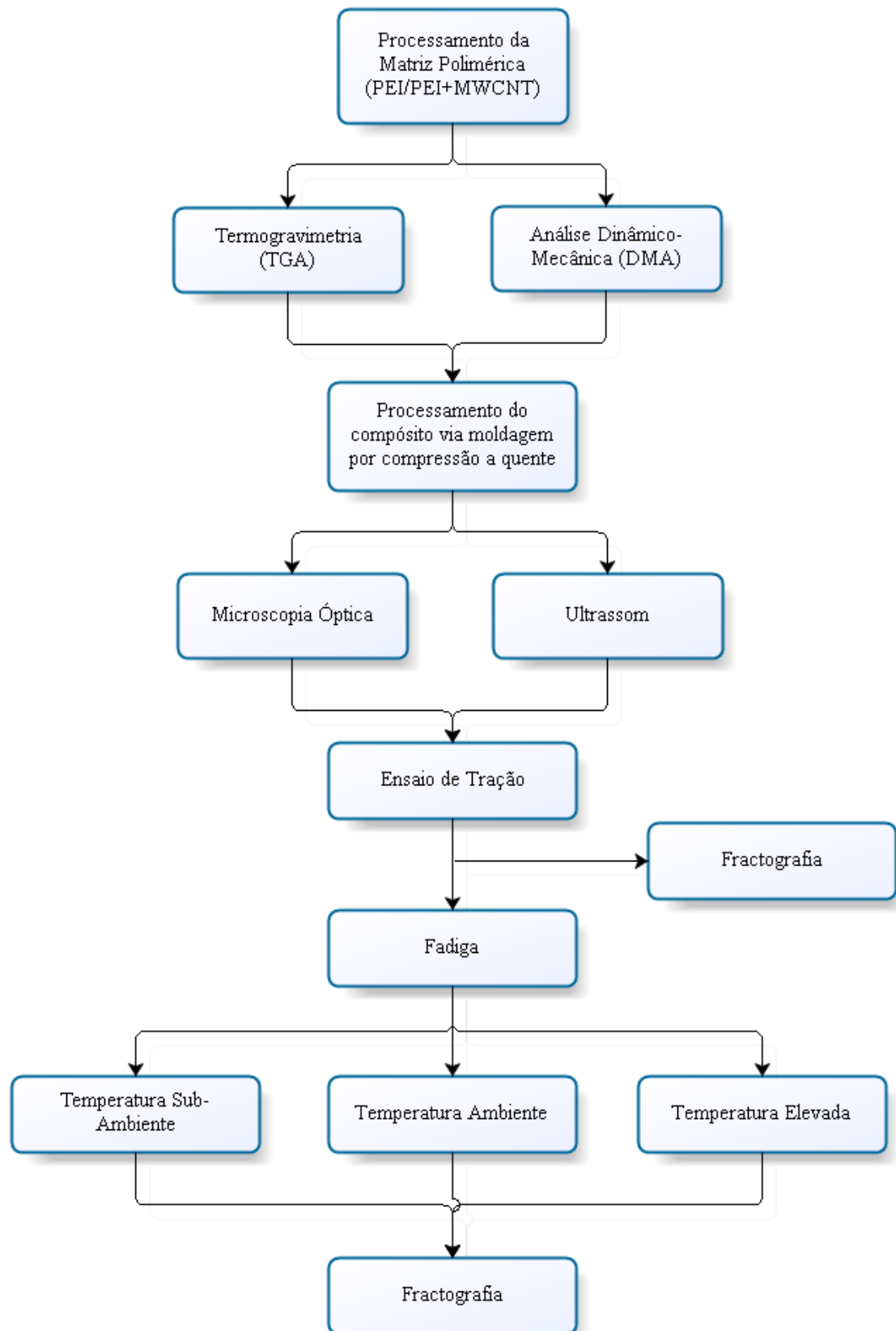
O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura abordando temas pertinentes para a elaboração desta pesquisa. Portanto, apresenta um breve histórico sobre compósitos poliméricos nanoestruturados, nanotubos de carbono e os ensaios de tração e de fadiga para os materiais compósitos.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados no processamento dos compósitos poliméricos nanoestruturados; os procedimentos adotados para a realização dos ensaios de fadiga e tração; parâmetros adotados para a confecção do modelo numérico e as técnicas utilizadas para a realização da análise fractográfica.

O Capítulo 4, Resultados e Discussão, apresenta a discussão dos resultados obtidos com o desenvolvimento do presente trabalho.

No Capítulo 5, Considerações finais, encontram-se as conclusões obtidas e propostas para trabalhos futuros, além da produção técnico-científica gerada durante o período de desenvolvimento desta dissertação.

Figura 1 - Fluxograma de execução do trabalho.



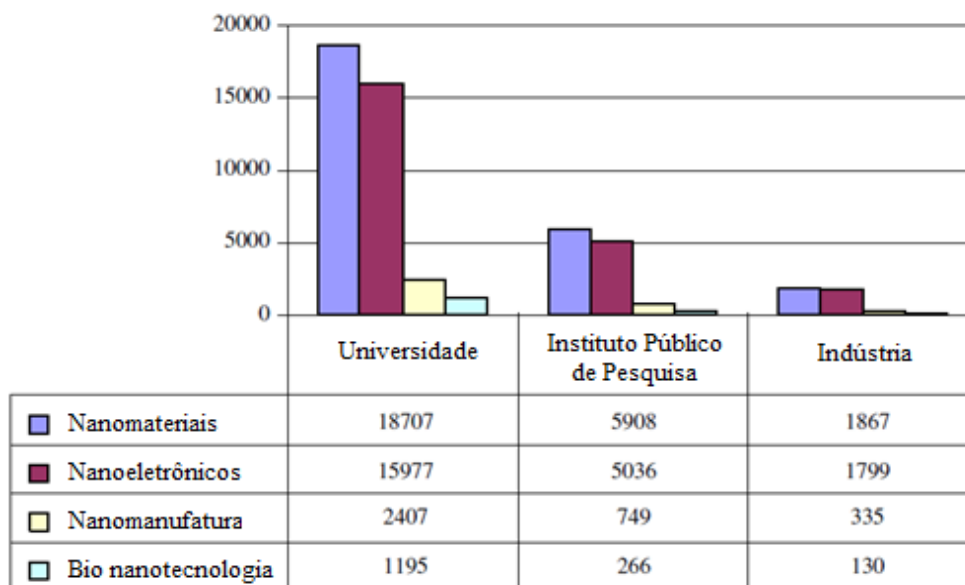
Fonte: Autor

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 INTRODUÇÃO

O estudo da nanotecnologia pode ser considerado uma área recente do conhecimento, introduzindo novas dimensões para a ciência e tecnologia, com a possibilidade de se manipular átomos e moléculas a nível nanométrico. Estudos apontam o grande potencial da nanociência e os impactos que esta pode causar em diversos aspectos da sociedade. Por outro lado, o investimento e a geração, de conhecimento ainda se concentram nas universidades e mais especificamente na área de nanomateriais e nanoeletrônicos, como observado a partir da Figura 2 (MIYAZAKI e ISLAM, 2007; ISLAM e MIYAZAKI 2010).

Figura 2 - Participação da produção de conhecimento organizada por domínios.



Fonte: Adaptada de Islam e Miyazaki (2010)

O domínio da nanotecnologia e as constantes solicitações de melhor qualidade, menor custo, maior rendimento e menor consumo de energia tem levado ao desenvolvimento de novos materiais com propriedades excepcionais. Essa contínua melhoria nas propriedades visa obter, entre outras coisas, materiais que tenham melhor resistência à corrosão em meios agressivos, maior equilíbrio entre rigidez, resistência mecânica e resistência ao impacto, de modo a ampliar suas características para que não tenham somente a função de suporte mecânico do peso (materiais passivos) e sim, materiais ativos, com funções integradas e não usuais, combinando

resistência mecânica com outras propriedades, tais como: condutividade elétrica e térmica, propriedades magnéticas, ópticas, etc. Esses desenvolvimentos dão origem aos chamados novos materiais ou materiais multifuncionais (RIBEIRO, 2015; BOTELHO, 2011).

Dentro desse contexto, os nanotubos de carbono (CNT) apresentam uma grande relevância dentro da comunidade científica e vem sendo alvo de uma variedade de estudos (KIM et al, 2008; ROY, SENGUPTA e BHOWMICK, 2012; DÍEZ-PASCUAL et al, 2013). O CNT consiste em átomos de carbono dispostos em forma plana, sobrepostas umas às outras. São semelhantes a “tela de um galinheiro”, ou seja, são formados por hexágonos nos quais se unem nos vértices a um átomo de carbono (BOTELHO, 2011; MITTAL et al, 2014). Dentre as suas possíveis aplicações, a utilização como reforço em compósitos poliméricos tem conquistado cada vez mais espaço na comunidade acadêmica, uma vez que a introdução deste nanomaterial vem apresentando resultados promissores (RAHMAT e HUBRT, 2011; GONZALEZ e EGUIAZÁBAL, 2013).

Os compósitos poliméricos nanoestruturados encontram-se em uma posição vantajosa em relação a outros materiais, pois são constituídos de integrantes que agregam melhorias no desempenho mecânico, térmico e elétrico. A possibilidade de se obter propriedades finais específicas à sua aplicação, mediante a manipulação das matérias-primas, do processo ou da inserção de diferentes teores volumétricos deste reforço, confere aos compósitos nanoestruturados um futuro bastante promissor, podendo ampliar em muito sua participação na área de materiais multifuncionais (REZENDE, 1991).

Dentre as matrizes termoplásticas de engenharia mais utilizadas na confecção de compósitos poliméricos nanoestruturados, o poli (éter-imida) é um termoplástico amorfo, transparente e com coloração amarelada. Este se destaca em diversas aplicações, principalmente no setor aeronáutico onde é muito utilizado em peças no interior de aeronaves, nervuras de asa, porta do trem de pouso e nervuras do flap. Tal fato se deve a sua elevada resistência mecânica, alta rigidez, elevada temperatura de transição vítrea (210-220°C) e boa resistência a inflamabilidade (COSTA, 2006).

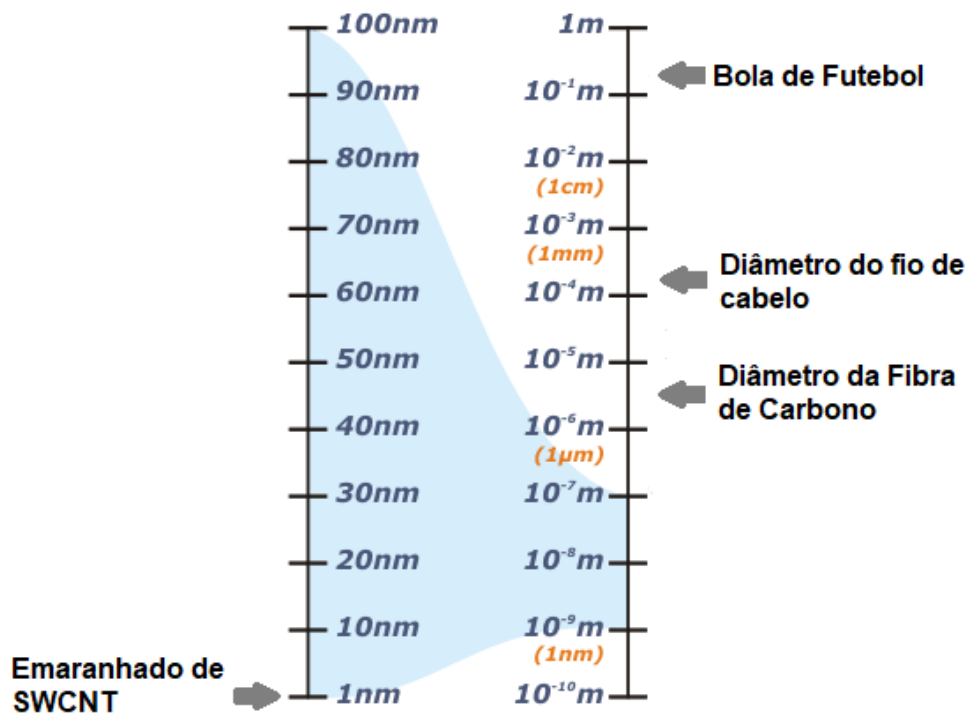
A utilização de compósitos poliméricos na indústria aeronáutica teve seu início na década de 1960 (MAY e HALLET, 2016). Além disso, a falha deste material quando carregado por esforços em fadiga consiste em um importante mecanismo a ser estudado, uma vez que este comportamento pode limitar sua vida em serviço (BRUNNER et al, 2015). Portanto, uma avaliação sistemática envolvendo o comportamento em fadiga e a avaliação fractográfica foram realizadas neste trabalho de pesquisa. A partir deste conhecimento tecnológico serão avaliados

os novos rumos que serão tomados para o desenvolvimento de compósitos nanoestruturados para aplicações estruturais.

2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS

Atualmente, os compósitos poliméricos nanoestruturados, em especial os baseados na adição de nanotubos de carbono, destacam-se devido às suas excelentes propriedades físicas e a grande variedade de aplicações, atraindo uma considerável atenção do mercado mundial de produtos associados a nanotecnologia (GONZALEZ e EGUIAZÁBAL, 2013). Além disso, é de grande importância o entendimento da escala na qual as nanopartículas atuam; um nanômetro é o resultado de um metro dividido em um bilhão de vezes, de modo que uma bola de futebol é 100 milhões de vezes maior que um nanometro, como pode ser observado na Figura 3. A utilização de nanomateriais abre novas oportunidades e perspectivas, melhora as tecnologias já existentes, cria novos materiais, e conseqüentemente, amplia e diversifica a aplicação de muitos materiais (ADAMS e BARBANTE, 2013).

Figura 3 - Quadro comparativo de escalas



Fonte: Nanotech (2017).

Os avanços na área de nanociência e nanotecnologia, desde a metade do século passado até hoje, têm motivado a descoberta de uma variedade de nanoestruturas, principalmente as do carbono. O carbono tem recebido grande atenção desde a descoberta dos fulerenos e *buckyballs* em 1985. Estas nanoestruturas de carbono, assim como os grafenos mantem-se numa posição competitiva, devido ao conjunto de novas propriedades que conferem aos materiais (ROY, SENGUPTA e BHOWMICK, 2012; SZELUGA et al, 2016).

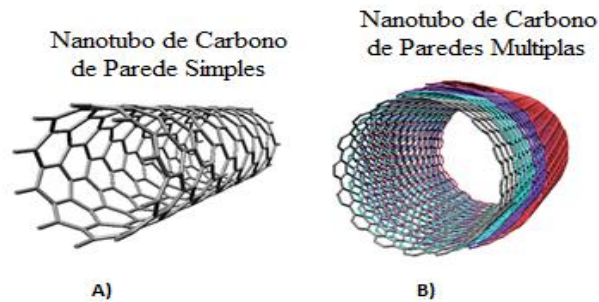
A introdução de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas pode levar a uma melhoria nas propriedades mecânicas da mesma, além de impactar em outras propriedades, principalmente em suas condutividades elétrica e térmica. Tal fato pode estar associado à elevada razão de aspecto e a natureza química dos nanoreforços, pois ambos influenciam na dinâmica molecular do polímero (RIBEIRO, 2011; RIBEIRO, 2015). No entanto, o principal desafio que dificulta o desenvolvimento destes compósitos consiste na aglomeração das nanopartículas de CNT durante o processamento do material. A aglomeração gera compósitos não homogêneos, o que pode resultar na deterioração das propriedades finais do material (VOROBEL et al, 2016).

2.3 NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono foram observados primeiramente por Sumio Iijima em 1991, a partir da superfície de eletrodos de grafite utilizados em um equipamento de descarga elétrica para síntese de fulerenos (IJIMA, 1991; BOTELHO, 2011). Os CNT podem ser definidos como uma folha perfeita de grafeno muito longa, enrolada formando um cilindro, ou seja, uma rede de átomos de carbonos sp^2 na forma hexagonal, tendo comprimento na ordem de micrometros (μm) e diâmetro na ordem de nanometros (nm). Os CNT mais utilizados apresentam dois tipos básicos quanto a estrutura, os nanotubos de paredes simples (SWCNT – *Single Walled Carbon Nanotube*) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT – *Multi Walled Carbon Nanotube*), conforme apresentado na Figura 4 (MITTAL et al, 2014; CONEJO, 2015).

Atualmente, devido aos avanços tecnológicos e o aperfeiçoamento das técnicas de produção, além dos dois tipos básicos, é possível controlar a número de camadas e obter os nanotubos de paredes duplas (DWCNT – *Double Walled Carbon Nanotube*) e os de parede tripla (TWCNT – *Triple Walled Carbon Nanotube*) (RIBEIRO, 2011).

Figura 4 – Tipos básicos de nanotubos de carbono.



Fonte: Engineering e Beyond (2017).

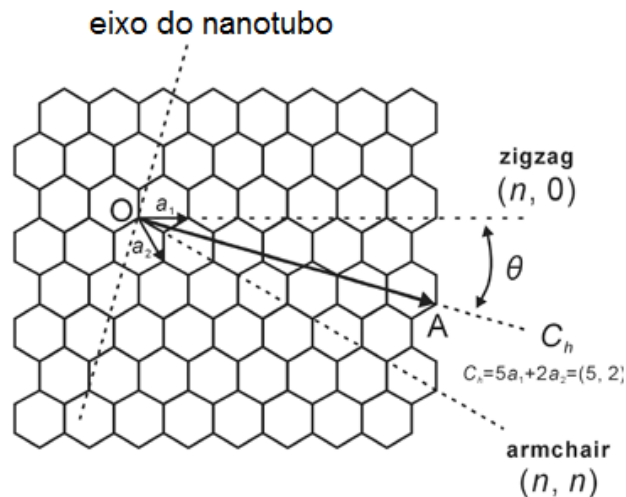
O processo envolvendo o dobramento da folha de grafeno realizado na obtenção dos CNT, pode ocorrer ao longo de diversas direções, possibilitando a obtenção de estruturas com diferentes simetrias e diâmetros. Portanto, as nanoestruturas são definidas por um ângulo quiral que indica a direção de enrolamento da folha de grafeno e um vetor quiral que é a combinação linear dos vetores a_1 e a_2 , sendo também expresso por (BHUSHAN, 2010):

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

Sendo: n e m números inteiros (índices de Hamada)

O ângulo quiral θ é definido como o ângulo entre C_h e a_1 , variando de 0° a 30° (Figura 5).

Figura 5 – Esquema da formação de nanotubos de carbono a partir da folha de grafeno, determinando o vetor quiral C_h .

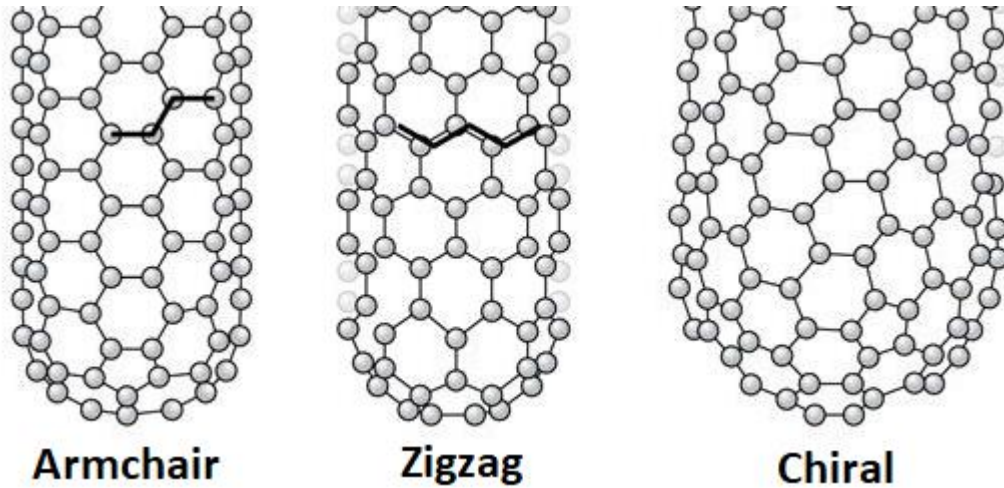


Fonte: Corimayta (2011).

A partir da variação do ângulo quiral é possível obter 3 configurações (Figura 6), sendo:

- Para $\theta = 0$, $m = 0$. Se tem nanotubos $(n,0)$, os quais são conhecidos por *zig-zag*;
- Para $\theta = 30^\circ$, $m = n$. Se tem nanotubos (n,n) , os quais são conhecidos por *armchair*;
- Para $0 < \theta < 30^\circ$, $n \neq m \neq 0$. Se tem nanotubos (n,m) , os quais são conhecidos por *quirais*.

Figura 6 - Configurações obtidas a partir da variação do ângulo quiral



Fonte: Maniqui (2017).

A partir da determinação dos números inteiros n e m , é possível obter, por meio das Equações 2 e 3 respectivamente, os valores do diâmetro do nanotubos (d) e do ângulo quiral (θ).

$$d = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\left[(3a_{c-c})^{\frac{1}{2}} (n^2 + nm + m^2)^{\frac{1}{2}} \right]}{\pi} \quad (2)$$

$$\theta = \text{tg}^{-1} \left[\frac{(3m)^{\frac{1}{2}}}{m + 2n} \right] \quad (3)$$

Sendo, a_{c-c} a distância entre 2 átomos de carbono, e esta de 1,421 Å.

Além disso, é necessário conhecer o vetor de translação (T), que é a direção paralela ao eixo do nanotubos e normal a C_h . O vetor translação é definido pela Equação 4 e tem seu módulo dado pela Equação 5.

$$T = \frac{[(2m + n)a_1 - (2n + m)a_2]}{d_r} \quad (4)$$

$$T = \frac{(3C_h)^{\frac{1}{2}}}{d_r} \quad (5)$$

A partir do vetor quiral (C_h) dado pela Equação 2, o máximo divisor comum de n e m (d_R) pode ser definido pela seguinte relação:

- $d_R = d$ se $n-m$ não é múltiplo de $3d$;
- $d_R = 3d$ se $n-m$ é múltiplo de $3d$.

Portanto, em um nanotubo quiral o número de hexágonos (N) por célula unitária é definido pelos vetores ortogonais C_h e T :

$$N = 2 \frac{(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (6)$$

As propriedades dos CNT dependem diretamente da sua morfologia, do seu tamanho e do seu diâmetro, de modo que tais propriedades estão diretamente relacionadas ao processo de síntese utilizado para a sua obtenção (BOTELHO, 2011; MITTAL et al, 2014; MALLAKPOUR e KHADEM, 2016).

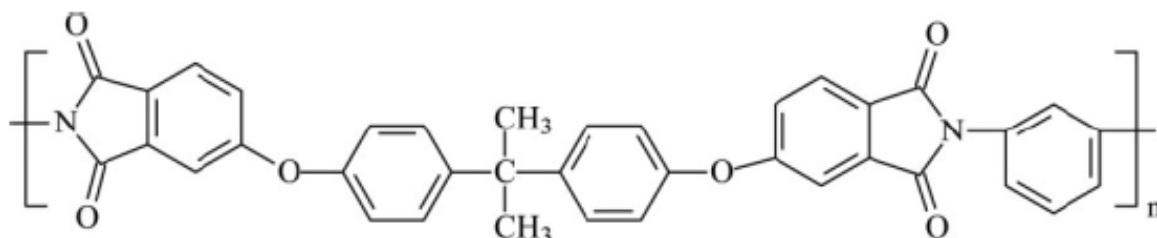
Nos últimos anos, vem sendo observado um crescente interesse na utilização dos CNT como reforço em compósitos poliméricos, pois a elevada razão de aspecto e alta resistência que é intrínseca das ligações covalentes sp^2-sp^2 entre os átomos carbono, confere a este material excelentes propriedades mecânicas, como por exemplo, o alto módulo elástico (200-5000GPa), alta resistência a tração (200GPa) e elevada condutividade elétrica (10^3-10^5 S/cm) e térmica (2000 W/(mK)) (DESAI e HAQUE, 2005; MITTAL et al, 2014). Além das melhorias nas propriedades mecânicas, tem sido reportado na literatura uma melhoria significativa nas propriedades elétricas e térmicas quando este reforço é utilizado (ROY, SENGUPTA e BHOWMICK, 2012).

2.4 POLI (ÉTER-IMIDA) - PEI

O polímero utilizado neste trabalho é o poli (éter-imida). Esta matriz pode ser definida como um termoplástico amorfo, transparente e com coloração amarelada, tendo como principais características sua elevada resistência mecânica, alta rigidez, elevada temperatura de transição vítrea (210-220°C), boa resistência a inflamabilidade e fácil processabilidade. Devido a tais características possui grande utilização em peças de interior de aeronaves e também vem sendo utilizado em nervuras da asa, porta do trem de pouso principal e nervuras do *flap* (CATSMAN, 2005; COSTA, 2006).

A estrutura química do PEI, como apresentada na Figura 7, é composta por repetidas imidas aromáticas e unidades éter. A presença dos anéis aromáticos confere a matriz polimérica elevada energia de ligação e elevada temperatura de transição vítrea (em torno de 217°C) possibilitando assim, sua utilização em elevadas temperaturas de serviço. A obtenção do PEI ocorre a partir da reação de polimerização por condensação das diaminas e dianidridos. Apesar de inúmeras vantagens o PEI possui a desvantagem de poder ser atacado por bases fortes e é parcialmente solúvel em solventes halogenados (SOUZA, 2010; NOHARA et al, 2012; ABRAHÃO, 2015).

Figura 7 - Estrutura química do poli (éter-imida).



Fonte: Adaptado de Nohara (2012).

2.5 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS

A dispersão dos nanotubos de carbono é um fenômeno que envolve pelo menos duas interações: a auto interação entre as nanopartículas devido as forças de *van der Waals* e a interação entre os filamentos dos tubos e o meio de dispersão. Essas forças dão origem a formação de agregados, o que dificulta a dispersão dos CNT na matriz polimérica (FERREIRA et al, 2015). Para a obtenção de compósitos nanoestruturados com boa dispersão e estabilidade,

um dos fatores importantes consiste em seu método de preparação. Atualmente algumas das técnicas mais utilizadas para a obtenção de compósitos poliméricos nanoestruturados são: a mistura em solução (DALCANALE, 2016), a mistura em fusão (SAHOO et al, 2010) e a polimerização *in situ* (FIM et al,2014).

2.5.1 Mistura em solução

A técnica de mistura em solução é a mais comum na produção de compósitos poliméricos nanoestruturados, e consiste na mistura do polímero e do nanoreforço em um solvente adequado, sendo o material obtido a partir da precipitação ou evaporação do solvente (DALCANALE, 2016; RIBEIRO, 2015). Porém, sabe-se que um dos maiores desafios na utilização de nanoreforços, como os CNT, é a obtenção de uma boa qualidade na dispersão do material, ou seja, evitar a formação de aglomerados que podem gerar concentradores de tensões e falhas prematuras no compósito quando sujeito a cargas mecânicas (DALCANALE, 2016).

Para auxiliar no processo de dispersão, a ultrassonificação de alta potência é utilizada, com intuito de promover a desagregação dos nanotubos de carbono. A técnica gera a implosão de cavidades no material que eleva a temperatura e provoca um diferencial de pressão transmitindo forças de cisalhamento às superfícies do CNT, resultando em sua desaglomeração (AL-HAMADANI et al, 2015). Além disso, esta pode influenciar nas propriedades do material final, de modo que a exposição a tempos elevados durante a ultrassonificação pode gerar danos nas estruturas do CNT, danificando as camadas de grafeno e, conseqüentemente, impactando negativamente nas propriedades do compósito nanoestruturado (GANTER et al, 2009; RIBEIRO 2015).

2.5.2 Mistura em fusão

A técnica de mistura em fusão envolve a fusão ou amolecimento da matriz polimérica com o intuito de formar um líquido viscoso. Posteriormente, as nanopartículas são dispersas na matriz por meio de uma elevada taxa de cisalhamento combinada com a difusão e a alta temperatura, normalmente com o auxílio de uma extrusora. Este processo possui como vantagem a produção em alta escala, flexibilidade e a não utilização de solventes durante o processamento. Por outro lado, a principal desvantagem desta técnica encontra-se associada ao teor das nanopartículas que fica restrito a baixas concentrações de CNT (até 2,0% em massa)

devido a viscosidade do sistema aumentar com o aumento da quantidade de nanoreforço, interferindo negativamente na dispersão no interior da matriz polimérica (CHEN, 2011; QUIGLEY, HERRINGTON e BAIRD, 2014; RIBEIRO, 2015).

Durante o processamento do material é importante observar o controle de alguns fatores tais como temperatura, tempo de mistura e velocidade da extrusora que podem ocasionar danos ao nanoreforço. Como exemplo, no caso dos CNT, o dano pode ocorrer quando altas tensões são aplicadas, gerando a redução do comprimento dos tubos, e posteriormente, uma redução das propriedades elétricas (QUIGLEY, HERRINGTON e BAIRD, 2014). Portanto, as condições de processamento são fundamentais para mitigar eventuais danos durante processo de dispersão.

2.5.3 Polimerização *in situ*

A polimerização *in situ* envolve duas etapas principais: a dispersão das nanopartículas em monômeros seguida da reação de polimerização com a utilização ou não de solventes. A vantagem dessa técnica é que há uma maior interação entre as nanopartículas e a matriz, uma vez que o polímero é produzido na superfície do nanoreforço, permitindo um controle maior da microestrutura. Em contrapartida, a técnica tem como desvantagem o alto custo dos monômeros utilizados e a produção de compósitos apenas em escala laboratorial (CHEN, 2011; CROMER et al, 2015).

2.6 MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS

Em um processo de manufatura de um componente fabricado em compósito, alguns fatores devem ser considerados, sendo estes: o tamanho, a geometria, a microestrutura que se deseja, tipo de reforço e matriz, as propriedades desejadas e a aplicabilidade do componente. O processamento de compósitos pode ser classificado de duas maneiras: a primeira de acordo com o tipo de matriz utilizada e a segunda associada ao processo utilizado na obtenção do compósito, isto é, processamento via fase líquida, gasosa ou partículas sólidas (PARDINI e NETO, 2006).

O processamento de um compósito termoplástico avançado não é uma tarefa simples, em razão das altas temperaturas de processamento, da viscosidade da matriz polimérica e da dificuldade de preenchimento em regiões internas do reforço. Portanto, fatores como a

temperatura de transição vítrea (T_g), a estabilidade térmica dos componentes, a forma e a dimensão dos materiais são parâmetros importantes que auxiliam na escolha do método adequado para o processamento.

As técnicas mais utilizadas no processamento de laminados termoplásticos são: moldagem em autoclave/hidroclave (PARDINI e GONÇALVES, 2009), extrusão (SANTOS et al, 2010), injeção (TSENG, CHANG e HSU, 2017), calandragem (CALCAGNO, HART e CRONE, 2015) e moldagem por compressão a quente (NOGUEIRA, MARLET e REZENDE, 1999). Para o processamento do compósito estudado neste trabalho de PEI/CNT/FC, a técnica utilizada foi moldagem por compressão a quente.

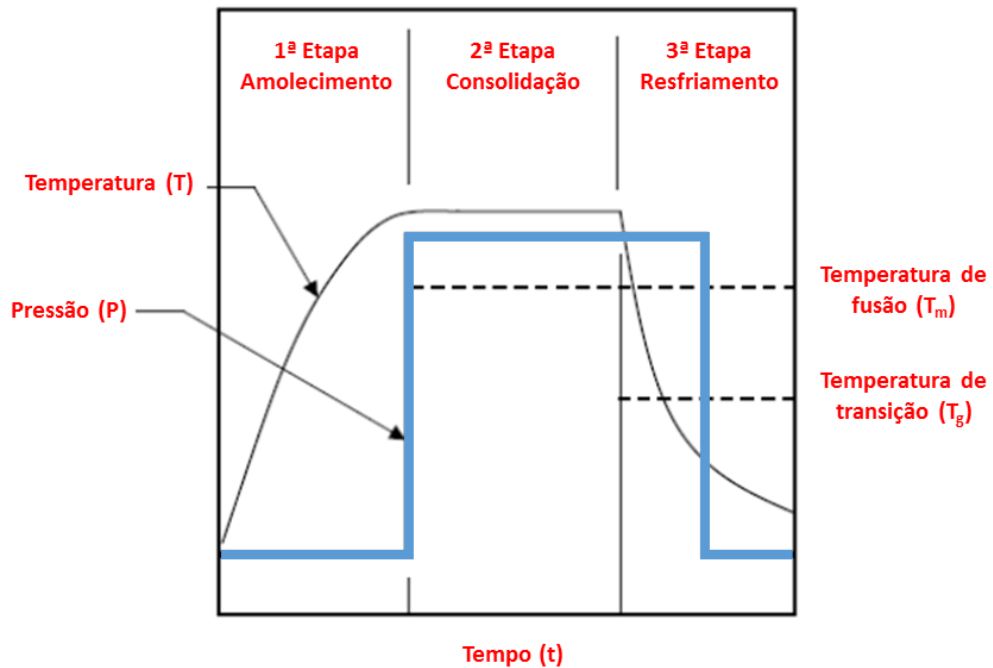
2.6.1 Moldagem por compressão a quente

A técnica de moldagem por compressão a quente consiste no empilhamento de camadas de reforço e matriz no interior de um molde metálico preparado com desmoldante. Subsequentemente ocorre o fechamento do molde e o aquecimento da matriz polimérica acima de seu ponto de fusão/amolecimento, permitindo assim um melhor contato entre os componentes e a difusão molecular entre as camadas. Por fim, o material é resfriado e o laminado é removido do molde. Além disso, a espessura desejada para o compósito é dependente do molde utilizado e da quantidade de camadas que são calculadas previamente (PARDINI e NETO, 2006; BATISTA, 2015).

O processamento de compósitos termoplásticos utilizando a técnica de moldagem por compressão a quente é dividido em 3 etapas segundo Muzzy e Colton (1997) que estão descritas a seguir e ilustradas na Figura 8:

- 1ª etapa: é chamada de aquecimento, ou seja, nesta etapa o material é aquecido acima da temperatura de fusão (T_m) ou da temperatura de transição vítrea (T_g);
- 2ª etapa: chamada de consolidação, consiste em manter a temperatura já estabelecida na primeira etapa e simultaneamente aplicar pressão, que é definida de acordo com o material utilizado, por um tempo pré-estabelecido;
- 3ª etapa: denominada solidificação, ocorre o resfriamento do laminado (seja ele controlado ou não) mantendo a pressão constante até o material atingir a T_g . A pressão é retirada e o compósito é removido do molde.

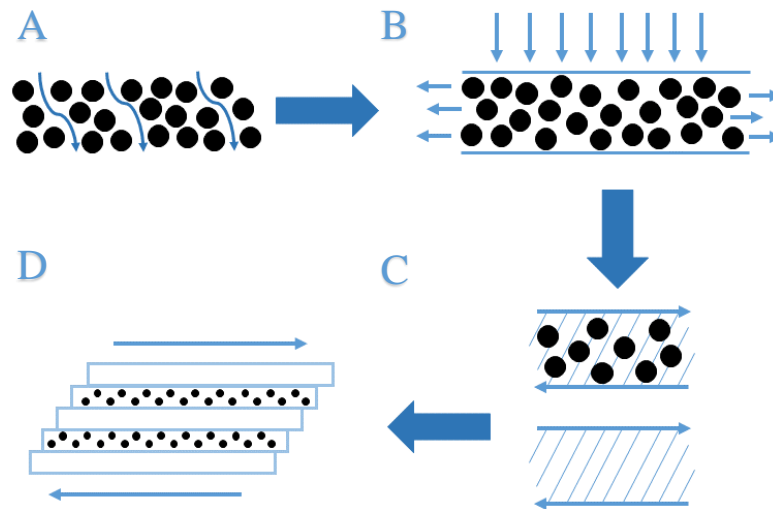
Figura 8 - Principais etapas para o processamento de compósitos termoplásticos.



Fonte: Adaptada de Muzzy e Colton (1997).

Nas etapas descritas anteriormente quatro principais mecanismos ocorrem durante o processamento de um termoplástico sendo estes: a) percolação ou escoamento do polímero nas fibras; b) fluxo transversal ou em direção às fibras ou a camada de fibras; c) cisalhamento interlaminar permitindo a movimentação das fibras em cada camada em relação ao sentido do eixo e na transversal; d) escorregamento interlaminar, permitindo o deslizamento das camadas umas sobre as outras durante a conformação. Tais mecanismos são apresentados na Figura 9 (SANTOS, 2015). Os dois primeiros mecanismos são fundamentais para obtenção de um compósito com uma boa consolidação, pois auxiliam na redução dos vazios e no espaçamento entre as camadas, facilitando a adesão interlaminar.

Figura 9 – Representação dos mecanismos que ocorrem no processamento de um termoplástico.



Fonte: Adaptada de Mallick (1993)

2.7 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DE QUALIDADE DE COMPÓSITOS

Atualmente, os materiais compósitos são amplamente utilizados para aplicações estruturais em aeronaves; porém, sabe-se que delaminações e vazios podem ser introduzidos durante o processo de manufatura da peça ou componente, limitando sua vida em serviço (MAIO et al, 2016). Considerando o controle de tolerância a falhas dos elementos estruturais praticado pela maioria de companhias e empresas que realizam a manutenção de aeronaves, a avaliação da integridade estrutural, avaliação dos danos existentes e a vida residual dos elementos é fundamental na manutenção preventiva de uma aeronave (KATUNIN, DRAGAN e DZIENDZIKOWSKI, 2015).

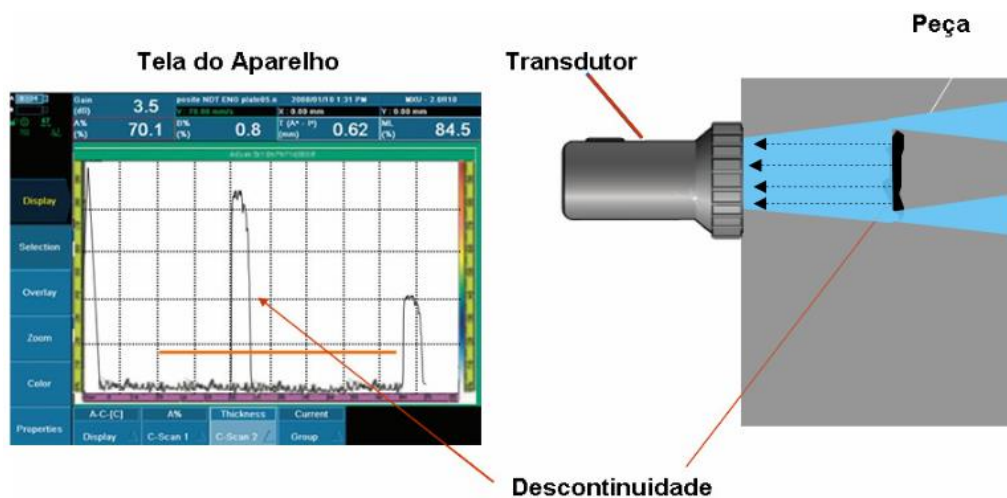
Para auxiliar na detecção e classificação dos defeitos de delaminação, presença de vazios e avaliar a integridade do componente, os ensaios não destrutivos são muito utilizados e tem apresentado avanços nos últimos anos. Diversas são as técnicas não destrutivas empregadas na área de compósitos poliméricos, das quais podem ser citadas: testes ultrassônicos, termográfico, termografia por infravermelho, radiográfico, inspeção visual, acústico ultrassônico, eletromagnético, líquido penetrante, entre outros (GHOLIZADEH, 2016). Para avaliar a integridade, presença de vazios e delaminações nos compósitos processados para a realização deste trabalho, foram utilizadas as técnicas de microscopia e ultrassom.

2.7.1 Ultrassom

O sistema de avaliação por ensaio de ultrassom é composto por um gerador de sinais, elemento transmissor e um receptor, ambos são transdutores piezoelétricos, e um dispositivo de exibição. O transdutor piezoelétrico é um mecanismo comum para converter o pulso elétrico em ondas mecânicas (BRAY e STANLEY, 2007).

O ensaio de ultrassom tem como princípio básico de funcionamento a emissão de uma onda mecânica por meio de um transdutor piezoelétrico, no qual ao emitir a onda o equipamento inicia a contagem do tempo. Ao incidir no material, que é o objeto de análise, há uma reflexão da onda que é captada novamente pelo transdutor piezoelétrico, convertendo a onda mecânica e um sinal elétrico que será processado e mostrado no equipamento permitindo se obter a localização dos danos, o tamanho da falha, a sua orientação, entre outras características que são observadas (GHOLIZADEH, 2016).

Figura 10 – Esquema do princípio básico de funcionamento do ultrassom



Fonte: Andreucci (2014).

O ensaio de ultrassom tipicamente é realizado usando uma das técnicas a seguir (ANDREUCCI, 2004):

- Pulso-eco: nesta técnica o sistema é composto apenas por um transdutor que é responsável pela emissão e recepção das ondas ultrassônicas. Por meio desta técnica é possível avaliar a profundidade, dimensões e localização do defeito;
- Transparência: consiste em um sistema composto por dois transdutores, sendo um responsável pela emissão e outra pela recepção da onda ultrassônica. Diferentemente da

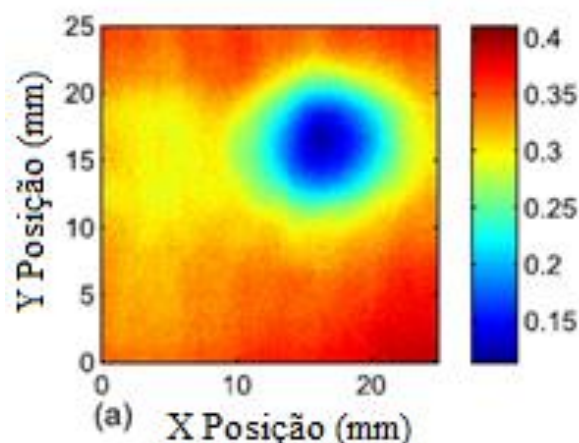
técnica pulso-eco, esta técnica não permitindo a identificação da profundidade, dimensões e localização do defeito, é apenas um teste tipo passa-não passa;

- **Imersão:** nesta técnica é utilizado um transdutor a prova d'água que é acoplado a um dispositivo. Portanto, a peça é colocada dentro de um tanque com água, o que proporciona um acoplamento homogêneo.

As vantagens de se utilizar esta técnica incluem a velocidade de varredura, boa resolução, capacidade de detecção de falhas e, se necessário, pode se utilizar equipamentos portáteis. Por outro lado, podem-se citar como principais desvantagens a dificuldade de configuração e a habilidade do executor para escanear a peça com precisão (GHOLIZADEH, 2016).

Para auxiliar no entendimento, tem-se como exemplo o compósito de PEI/ fibra de vidro estudado por DONG et al (2015). Neste exemplo, o compósito processado possui 8 camadas e dois defeitos circulares de diferentes tamanhos que foram introduzidos no material com a utilização de um filme de Teflon, com o objetivo de criar uma delaminação. Por fim, o laminado foi cortado em amostras de (5 x 5) cm e o teste de ultrassom foi realizado. Como um dos resultados obteve-se a imagen apresentada na Figura 11, sendo possível verificar com facilidade a localização dos defeitos introduzidos no compósito, no qual há um baixo retorno de sinal na região do defeito.

Figura 11 – Ensaio de ultrassom do compósito estudado por DONG et al (2015).



Fonte: Dong et al (2015).

2.8 COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE PEI/FIBRA DE CARBONO

Segundo a empresa holandesa Tencate (2017), a utilização do PEI como matriz polimérica em compósitos reforçados com fibra de carbono gera laminados com baixa inflamabilidade, boa resistência ao impacto e baixa absorção de umidade. As propriedades mecânicas do compósito PEI/ fibras de carbono 5HS são apresentadas na Tabela 1. O laminado estudado neste trabalho vem sendo muito utilizado pela Airbus e Boeing, principalmente para aplicações no interior das aeronaves e em estruturas secundárias.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas do compósito PEI/Fibras de carbono 5HS.

Propriedade	Valor
Resistência a tração	673 MPa
Módulo de tração	57 GPa
Resistência à compressão	754 MPa
Módulo de compressão	52 GPa
Resistência a flexão	793 MPa
Módulo de flexão	44 GPa
Resistência ao cisalhamento no plano	118 MPa
Módulo de cisalhamento no plano	3363 MPa

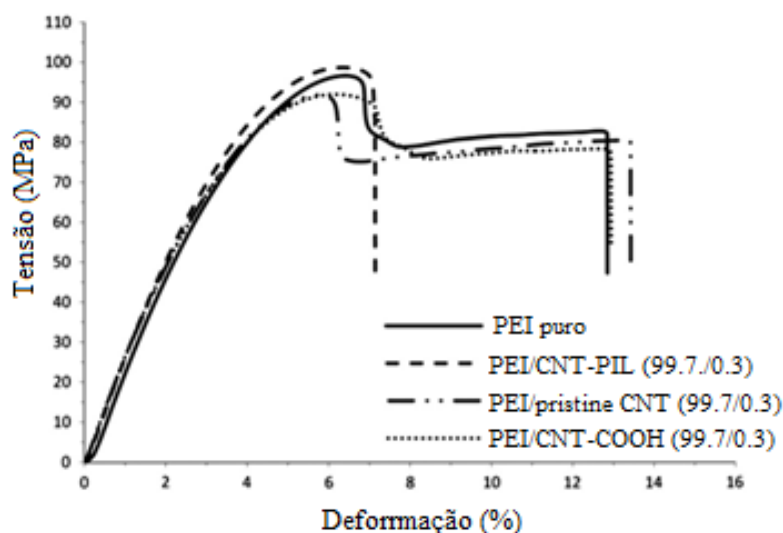
Fonte: Abraão (2015)

As propriedades apresentadas na Tabela 1 podem ser melhoradas com a incorporação de MWCNT que muitas vezes levam a melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do compósito. Segundo Tunckol et al (2013) em filmes de PEI/MWCNT, a adição dos nanotubos de carbono gera aumentos na estabilidade térmica do material, no módulo de armazenamento e na altura dos picos de amortecimento ($\tan \delta$). Porém, esta adição não gera influência significativa nas propriedades de tração e na T_g do material. Tal fato pode ser comprovado a partir do gráfico de tensão em função da deformação, apresentado na Figura 12. A pouca influência dos MWCNT nas propriedades mecânicas pode ser consequência dos aglomerados que foram observados nas micrografias. Observa-se também, que a adição de MWCNT acima da concentração de 1% em massa pode conduzir a um comportamento quebradiço dos filmes de PEI/MWCNT.

Já de acordo com o estudo realizado por González e Eguiazábal (2013) foi possível observar um aumento na condutividade elétrica apenas com a adição de 1% de MWCNT, o que indica a presença de uma rede percolada, e conseqüentemente, uma boa dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. Além disso, o módulo de Young aumentou significativamente com a adição do nanoreforço que pode estar associado à grande razão de volume de fase de área interfacial, reforçando assim, a boa dispersão dos MWCNT. Por outro lado, a ductilidade do material diminuiu quando o MWCNT foi incorporado à matriz

polimérica. E por fim, as micrografias realizadas indicaram uma boa dispersão dos nanotubos de carbono no polímero, o que auxiliou na melhoria das propriedades do material.

Figura 12 - Gráfico de tensão x deformação do PEI puro e PEI/CNT.



Fonte: Tunckol et al (2013).

2.9 ENSAIOS MECÂNICOS

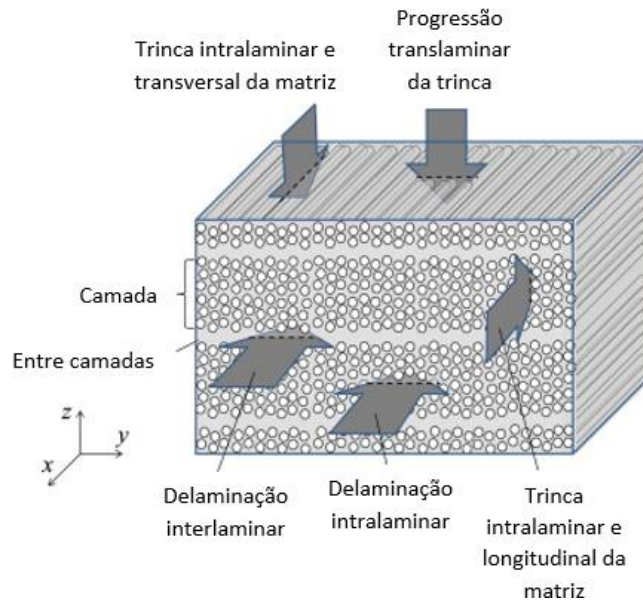
Segundo Baker, Dutton e Kelly (2004), os ensaios mecânicos em materiais com aplicações estruturais são realizados com o intuito de satisfazer um ou mais dos objetivos que são citados a seguir:

- Caracterização do material ou processo;
- Desenvolvimento de requisitos de projetos;
- Qualificação do material para determinadas aplicações;
- Controle de qualidade;
- Avaliação da resistência e durabilidade sob carga constante ou cíclica; e
- Avaliação da influência do dano ou degradação na resistência residual do material.

Diferentemente das ligas metálicas utilizadas no setor aeronáutico, os compósitos possuem uma grande variação nas suas propriedades por depender das fibras, resinas, fração volumétrica, configuração, etc. Além disso, geralmente são mais sensíveis às condições ambientais (BAKER, DUTTON e KELLY, 2004). Portanto, o comportamento mecânico dos compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas apresenta variações em seus planos de simetria, ou seja, o material é considerado anisotrópico. Quando o laminado é submetido a esforços

mecânicos, sejam estes de tração, compressão e/ou cisalhamento, tendem a falhar de diversas maneiras. As falhas que ocorrem estão diretamente ligadas à orientação das fibras e à direção do carregamento, sendo estes de três tipos: intralaminar, interlaminar e translaminar, como mostra a Figura 13 (SANTOS,2015; SATO, HOJO e NISHIKAWA, 2014).

Figura 13 – Tipos de falhas que ocorrem nos compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas.



Fonte: Sato, Hojo e Nishikawa (2015).

2.9.1 Ensaio de Tração

O ensaio de tração fornece dados importantes que auxiliam na seleção de materiais, verificação das especificações e é muito utilizado na pesquisa e desenvolvimento na comparação de materiais e processos (HOSFORD, 2005).

Segundo a ASTM D3039, o ensaio de tração consiste em um corpo de prova fino e com secção transversal retangular e constante, que é montado nas garras de uma máquina de ensaio mecânico e sofre o carregamento de tensão durante o registro da força. Além disso, é possível obter a resistência máxima do material a partir da máxima força suportada antes da falha, e se durante o ensaio o corpo de prova for instrumentado com transdutores capazes de monitorar a deformação ou deslocamento, pode-se obter a resposta tensão-deformação do material e, conseqüentemente, a tensão de tração final, módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson e tensão de transição.

Um cuidado muito importante que se deve ter é referente a preparação do corpo de prova que será ensaiado, pois o mesmo deve ser representativo, e ao realizar as operações de corte

utilizar ferramentas adequadas a fim de minimizar os danos (MOURA, MORAIS e MAGALHÃES, 2011). Para auxiliar na preparação do corpo de prova, a ASTM D 3039 fornece a geometria e as dimensões quando se deseja ensaiar um material compósito de matriz polimérica, tais informações são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Recomendações da geometria dos corpos de prova segundo a ASTM D3039.

<i>Fibra Orientação</i>	Largura	Comprimento	Espessura	Comprimento do Tab	Espessura Tab	Ângulo do Tab
0° unidirecional	15[0,5]	250[10,0]	1,0[0,040]	56 [2,25]	1,5[0,062]	250[10, 0]
90° unidirecional	25[1,0]	175[7,0]	2,0[0,080]	25[1,0]	1,5[0,062]	250[10,0]
Equilibrado e simétrico	25[1,0]	250[10,0]	2,5[0,100]	<i>Emery cloth</i>	----	----
Aleatório- descontínuo	25[1,0]	250[10,0]	2,5[0,100]	<i>Emery cloth</i>	----	----

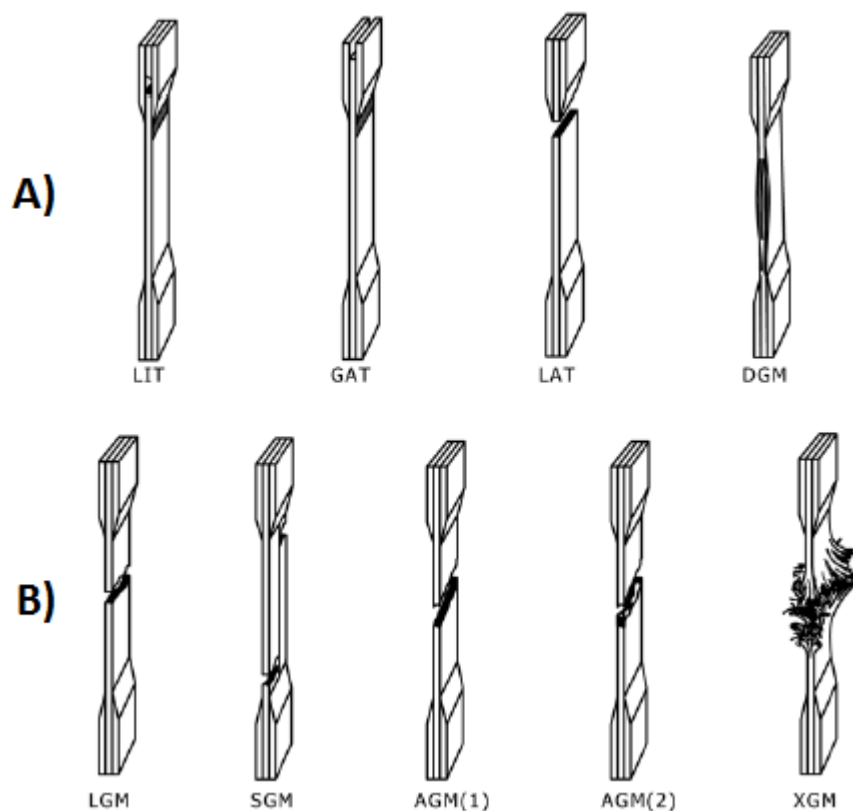
Nota: Dimensões em mm [polegadas].

Fonte: Adaptada de ASTM D3039 (2017)

A utilização de *tabs* nos corpos de provas que são submetidos a tração é outra recomendação feita pela norma. Considerando-se as diversas configurações que os materiais compósitos possuem, há aquelas configurações como os laminados multidirecionais ou compostos por tecidos, que a utilização do *tab* é apenas recomendado, pois a realização do teste sem o *tab* é realizado com sucesso. Porém, há outras configurações que requerem a utilização do mesmo, tais como os compósitos unidirecionais, no qual a falha está na direção da fibra e, podem ser necessários para materiais unidirecionais tendo a falha na direção da matriz, para evitar danos na região de fixação do material na garra da máquina de teste (ASTM, 2014).

Para que um teste seja considerado bem-sucedido e os seus dados sejam aceitáveis, é importante observar o modo de falha do corpo de prova. Os modos de falha inaceitáveis são aqueles em que a falha acontece na borda, na região do *tab* ou ainda as falhas por delaminações na borda, que normalmente são causadas por condições inadequadas durante a condução do ensaio mecânico. Já os modos de falhas aceitáveis são aqueles que ocorrem na região mais central do corpo de prova e distantes dos *tabs*, como apresentados na Figura 14 (BAKER, DUTTON e KELLY, 2004; ASTM, 2014).

Figura 14 – Modos de falha do ensaio de tração: a) inaceitáveis; b) aceitáveis



Fonte: ASTM D3039 (2014)

A adição de nanotubos de carbono pode influenciar o comportamento do material quando submetido ao ensaio de tração, o que pode ser observado a partir de alguns resultados obtidos por alguns pesquisadores. Segundo Ismail et al (2018) a adição de 1% em massa de MWCNT em um compósito de epóxi/fibra de carbono ocasionou uma melhora de 13% na resistência máxima a tração. E de acordo com Mahato et al (2017) observou-se que a adição de 0,1 e 0,3% de MWCNT-COOH promoveu uma melhora de 6,11 e 9,28%, respectivamente, na resistência máxima a tração e módulo de elasticidade de um compósito de epóxi/fibras de vidro e a adição superior a 0,3% ocasionou uma redução devido a presença de aglomerados de MWCNT-COOH. Taraghi, Fereidoon e Mohyeddin (2014) verificaram que a adição de 0,5% em massa de MWCNT gerou um aumento de 6 % e 20 % na resistência máxima a tração e módulo de elasticidade, respectivamente, de compósitos de epóxi/Kevlar. E segundo Gouda et al (2013) a adição de 0,2% em massa de MWCNT em compósitos híbridos de epóxi/fibra de carbono e vidro ocasionou um aumento de 10 a 15% no módulo de elasticidade do compósito.

2.9.2 Ensaio de Fadiga

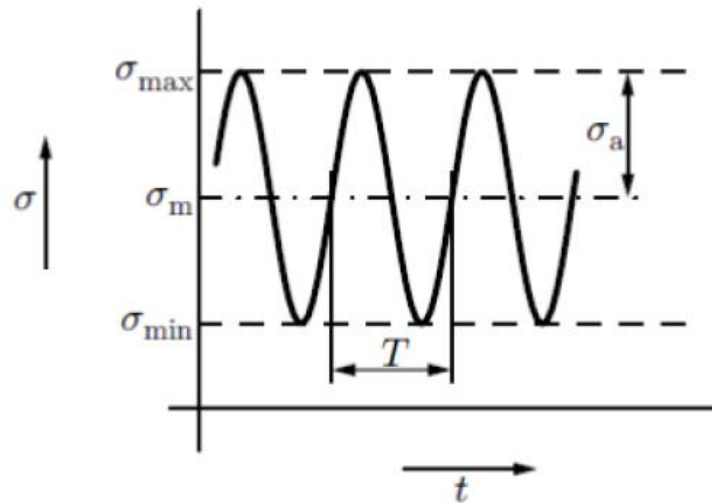
A introdução dos compósitos reforçados com fibras contínuas na indústria aeronáutica vem sendo estudada desde a década de 1960 e cada vez mais aeronaves possuem estruturas e componentes em compósitos. Uma aeronave durante sua vida em serviço está submetida a diversos tipos de carga, dentre estas a carga em fadiga é um dos principais mecanismos de falha na qual o laminado pode estar exposto, limitando, assim, sua vida em serviço (SCHÖM e BLOM, 2002; BORREGO et al, 2014; MAY e HALLETT, 2016). Estima-se que 60% do total de falhas nos componentes de uma aeronave sejam falhas por fadiga (BHAUMIK, SUJATA e VENKATASWANY, 2008).

A propriedade de fadiga representa a resposta de um material submetido a cargas cíclicas e é comum a ocorrência em várias aplicações, de modo que é facilmente reconhecida quando a resistência do material é significativamente reduzida. O ciclo de falha de um componente dependerá do número de variações de alguns parâmetros como nível de tensão, razão de carga, frequência, histórico de processos, composição do material e condições ambientais (MALLICK, 2008).

Em um ensaio de fadiga a tensão aplicada sobre o corpo de prova pode ser axial (tração e/ou compressão), de flexão ou de torção, permitindo combinações das mesmas. A maioria dos ensaios realizados em compósitos é de natureza uniaxial, mais especificamente tração-tração. Os ensaios tração-compressão e compressão-compressão não são muito comuns, devido à flambagem compressiva que ocorre em compósitos (MALLICK, 2008).

O ciclo do ensaio tração-tração e os parâmetros que o caracterizam são apresentados na Figura 15. O tempo de duração de um ciclo é o período (T), a média das tensões máxima (σ_{\max}) e mínima (σ_{\min}) é conhecida como tensão média (σ_m), a metade da diferença entre a tensão máxima e mínima é a amplitude de tensão (σ_a) e a razão entre as tensões mínima e máxima é a razão de carga (R) que auxilia na caracterização da natureza do carregamento cíclico (SIMS, 2003).

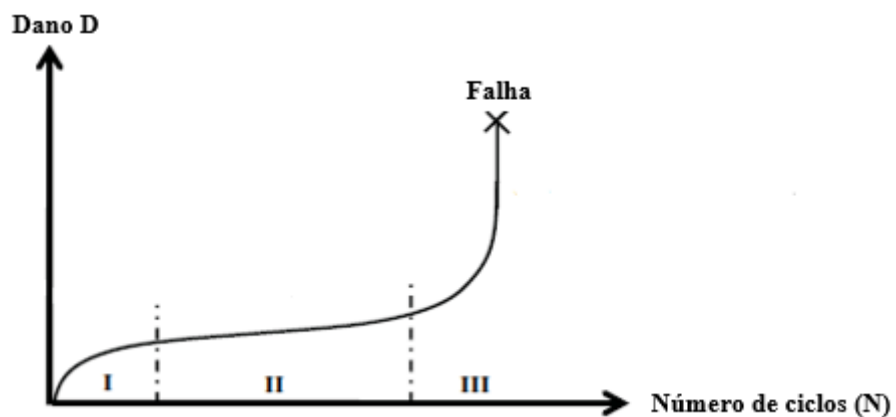
Figura 15 – Ciclo do ensaio de fadiga tração-tração.



Fonte: Adaptada de Sims (2003).

Para compósitos com reforços na forma de tecidos o acúmulo de danos é similar aos dos multidirecionais e a sua sequência é dividida em três etapas, conforme observado na Figura 16. A primeira etapa (I) consiste em uma redução da rigidez do material ocasionada devido à presença de microtrincas da matriz nas camadas de orientações diferentes ao carregamento; a segunda etapa (II) é caracterizada pela propagação das microtrincas paralelamente às fibras e prolonga-se em toda a espessura da camada e, por fim, a terceira etapa (III) é marcada pela fratura nas interfaces originando delaminações no compósito, provocando a fratura das fibras e a fratura final do material (MOURA, MORAIS e MAGALHÃES, 2011; MUSTAFA, CRAWFORD e SULEMAN, 2016).

Figura 16 - Mecanismo de acúmulo de danos em compósitos tramados.



Fonte: Adaptada de Mivehchi e Varvani-Farahani (2010).

O comportamento em fadiga de compósitos reforçados por tecidos é pouco conhecido, porém, sabe-se que a elevada resistência aos danos e a facilidade de dobramento e conformação tem atraído atenção em aplicações estruturais (SHIINO, 2015). Para entender o comportamento desses materiais é importante caracterizar completamente o material em condições representativas, para que se obtenham dados confiáveis, e assim, projetar corretamente os componentes em compósitos (CHARALAMBOUS, ALLEGRI e HALLETT, 2015).

Portanto, conhecer os fatores que afetam a resistência a fadiga do material é importante e três são os fatores que influenciam na resistência à fadiga, sendo eles (SAAD, 2016):

- Fatores mecânicos: incluem todas as variáveis que geram alterações na forma de aplicação e distribuição das cargas nos materiais, tais como mudança das dimensões, diâmetro, condições de superfície, etc;
- Fatores microestruturais: incluem a cristalinidade ou no caso dos materiais amorfos, a presença de uma segunda fase na matriz polimérica, volume de fibras e adição de nanopartículas, ou seja, o que pode provocar alterações nas propriedades e na estabilidade do material;
- Fatores ambientais: incluem a temperatura de serviço, umidade, radiação UV, ou seja, mecanismos que afetarão como a fadiga ocorrerá no material.

No presente trabalho, dois fatores podem influenciar o comportamento em fadiga do material sendo estes, a temperatura (fator ambiental) e a adição dos CNT (fator microestrutural). Segundo Coronado et al (2014), no estudo sobre a influência de baixas temperaturas (0°C a -60°C) no fenômeno de delaminação em modo I verificou-se que a tenacidade do compósito AS4/3501-6 RC37 AW190 (fibra de carbono/epóxi) é reduzida conforme a temperatura diminui e a taxa de crescimento das delaminações aumenta em baixas temperaturas. Charalambous, Allegri e Hallett (2015) observaram que a delaminação quando submetido a fadiga em modo I e II no compósito IM7/8552 (fibra de carbono/epóxi) cresce aproximadamente duas vezes mais rápido com a elevação da temperatura (-50° C a 80°C). Além disso, Coronado et al (2012) durante o estudo da propagação da trinca interlaminar sob o modo I com carregamento de fadiga e sob diferentes temperaturas (-60°C, -30°C, 0°C, 50°C e 90°C) observou um comportamento mais frágil a baixas temperaturas e um aumento significativo na ductilidade da matriz à medida que a temperatura aumenta.

De acordo com Kawai et al (2017) durante o ensaio de fadiga tração-tração em compósitos de poliamida-6 reforçados com fibras de carbono curtas, o nível de tensão para uma quantidade de ciclos e com uma razão de carga constantes diminui com o aumento da temperatura (23°C a 70°C). Mortazavian e Fatemi (2015) concluem que no estudo do

comportamento em fadiga tração-tração de compósitos de tereftalato de polibutileno/fibra de vidro e poliamida-6/fibra de vidro a resistência à fadiga, tomando como referência de comparação a temperatura ambiente (23°C), para ambos materiais reduziram aproximadamente 40% à 125°C e aumentaram cerca de 20%, se comparado a -40°C.

Além disso, de acordo com Loos et al (2012), a adição de CNT no poliuretano gerou um aumento de 38% na resistência máxima a tração e aumentou a vida em fadiga em baixo e alto ciclo quando submetida a fadiga tração-tração. Kadlec et al (2016) durante o estudo do crescimento da trinca em amostras submetidas ao ensaio de *double cantilever beam* (DCB) carregadas no modo I e usando ciclos sinusoidais, observou que a adição de CNT gerou uma diminuição de aproximadamente 80 % na taxa de crescimento de trinca. No estudo realizado por Knoll (2014) o comportamento em fadiga tração-tração em compósitos de epóxi/fibra de carbono com adição de MWCNT gerou aumento de 5 % na resistência a fadiga do material e também retardou a falha do material quando este foi submetido ao ensaio de fadiga.

Grimmer e Dharan (2010) durante o estudo do comportamento em fadiga na propagação da trinca por delaminação sob modo I de compósitos de epóxi (EPON 826 e Epikure 3234) /fibras de vidro verificou-se que a adição de MWCNT reduziu significativamente a propagação das trincas e aumentou a resistência a fratura interlaminar. Böger et al (2010) verificou-se que a adição de MWCNT gerou um aumento de uma ordem de grandeza a vida em fadiga de compósitos de epóxi (RIM135/RIM H137) /fibra de vidro quando submetido a fadiga tração-tração.

A heterogeneidade e anisotropia geram uma variedade de tipos de falhas nos materiais compósitos e tal complexidade dificulta o desenvolvimento de uma teoria de falha por fadiga que seja robusta e eficiente em análises de compósitos reforçados com fibras. No caso de compósitos unidirecionais três teorias são mais usuais sendo: teoria da vida em fadiga que geralmente utiliza-se das curvas S-N e dos diagramas de *Haigh* (vida constante); teoria fenomenológica que inclui principalmente modelos de rigidez residual e força; e os modelos de dano progressivo que consideram os mecanismos de falha local. Já no caso de compósitos multidirecionais, as teorias mais utilizadas são divididas em duas categorias: as que são aplicáveis para configurações específicas e as que são aplicáveis para qualquer configuração de compósitos (THAWRE et al., 2015; DONG et al,2016).

Dentre as teorias citadas, uma das mais utilizadas para caracterizar o comportamento em fadiga de um material compósito é por meio da curva S-N que apresenta a relação entre a amplitude de tensão ou tensão máxima pelo número de ciclos até a falha em uma escala semi logarítmica. Essa curva é obtida a partir do teste de um determinado número de amostras

submetidos a uma variação da tensão sob condições de carregamentos senoidais. Para a grande maioria dos materiais, o número de ciclos para a fadiga aumenta continuamente com a redução da variação da tensão e, sabe-se também que abaixo do limite à fadiga, nenhuma falha ocorrerá. Para a grande maioria dos compósitos reforçados com fibras é comum a resistência à fadiga desses materiais variar entre 10^6 e 10^7 ciclos (BAKER, DUTRON e KELLY, 2004; MALLICK, 2008).

2.10 FRACTOGRAFIA

A fractografia consiste na identificação dos aspectos fractográficos e, a partir da ausência ou presença destes aspectos, estabelece uma relação com a sequência dos eventos da fratura, podendo auxiliar na determinação do carregamento e os esforços atuantes no momento da falha. Esta consiste em uma ferramenta muito utilizada principalmente no mundo acadêmico, e pode ser empregada em vários estágios durante o desenvolvimento de um componente em compósitos. Além disso, é uma técnica que auxilia os engenheiros que pretendem determinar se a falha é resultado de uma sobrecarga mecânica ou por fadiga (REZENDE 2007; FRANCO, GRAÇA e SILVA, 2007; JOLLIVET e GREENHALGH, 2015).

Para se entender o comportamento básico e analisar com sucesso o comportamento de um compósito termoplástico reforçado com fibras de carbono, é preciso conhecer a origem e a característica de cada fratura. Deste modo, pode-se determinar o modo de fratura, a direção de propagação e por fim, a origem e sequência de falhas estruturais que possam ocorrer no componente (PURSLOW, 1987)

Segundo Greenhalgh (2009), a fractografia é uma ferramenta de pesquisa muito valiosa e pode fornecer dados importantes, tais quais são citados a seguir: qualidade e informações sobre a manufatura do material; os micromecanismos de crescimento dos danos e falhas; relação entre as observações experimentais e predições de resultados; análise de falhas em corpos de prova, elementos ou componentes estruturais; análise de falhas em serviço ou após morte.

Para a implementação da investigação por fractografia é necessário seguir uma metodologia. Ao se analisar um componente, além de se atentar à identificação e documentação da morfologia da falha presente, deve-se obter informações que auxiliarão na determinação das causas. Portanto, as operações básicas a serem seguidas são: classificação do tipo de falha, mapeamento da trinca e análise química da superfície da fratura (REZENDE 2007).

A classificação do tipo de falha apresentado por um compósito deve ser conduzida de acordo com os tipos de falhas apresentados na Figura 13, ou seja, é dividido em translaminar (através da espessura, fratura da fibra), intralaminar (através do comprimento, “divisão” entre as fibras) e interlaminar (delaminação entre as camadas). Tal classificação auxiliará na escolha do melhor método para cada tipo de fratura que o material apresentar (FRANCO, 2003). O processo de danos em compósitos é sempre similar, no qual o primeiro dano que ocorre requer baixo consumo de energia (falha de interface ou matriz), enquanto os últimos estágios (quebra de fibra) requerem um nível de energia mais significativo (JOLLIVET e GREENHALGH, 2015). Além disso, é importante ressaltar que os tipos de falhas apresentados por um compósito estão relacionados com a matriz e as fibras utilizadas, e conseqüentemente, a interface entre estes constituintes.

Para o mapeamento da trinca recomenda-se a utilização da maior área possível para o cumprimento desta etapa, para se evitar a caracterização da fratura com base apenas em informações de pequenas áreas, pois tal caracterização pode não ser representativa. Por fim, a análise química da superfície, se necessária, pode ser realizada por EDX (micro análise por energia dispersiva de raios X), de modo que o objetivo de tal análise é a identificação de possíveis anomalias que originam a falha (PURSLOW, 1981).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

O presente trabalho foi desenvolvido de acordo com a realização de uma série de atividades que tem como intuito verificar a influência da adição de nanotubos de carbono no comportamento à fadiga de compósitos poliméricos. Para a realização deste trabalho, como matriz polimérica foi utilizado o poli (éter imida) (PEI), de nome comercial ULTEM 1010, fornecido pela empresa Sabic na forma de *pellets*. A Tabela 3 apresenta algumas das principais propriedades da matriz polimérica utilizada neste estudo.

Tabela 3 - Propriedades do poli (éter imida).

Propriedades	PEI
Massa específica	1,27 g/cm ³
Absorção de água à 23°C	1,25 %
Condutividade térmica	0.22 W/m°C
Condutividade elétrica	10 ¹⁷ ohm-cm
Resistência a tração	110 MPa
Módulo de tração	3580 MPa
Temperatura de Transição Vítre (T _g)	217 °C

Fonte: Sabic (2017)

Com o intuito de promover a consolidação dos compósitos foram utilizados tecidos de fibras de carbono com arranjo *plain weave* fornecidos pela empresa americana *Hexcel Composites*, contendo 3,000 monofilamentos por cabo, massa específica de 1,77 g/cm³ e 0,17 mm de espessura nominal (HEXCEL, 2017).

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) utilizados como nanoreforços, foram fornecidos pela empresa *Cheap Tubes* na forma de aglomerados e funcionalizados (possuem grupos funcionais do tipo carboxilas – COOH ligado às extremidades e paredes do CNT). As principais propriedades do MWCNT são apresentadas na Tabela 4.

Para o processamento dos filmes de PEI e PEI/MWCNT via mistura em solução, o solvente utilizado foi o diclorometano P.A. fornecido pela empresa Neon. O solvente possui aparência líquida e incolor, com densidade entre 1,32 g/mL e 1,33 g/mL, pH 7,0, temperatura de ebulição de 40°C e decomposição térmica a partir de 120°C.

Tabela 4 - Principais propriedades dos MWCNT utilizados como nanoreforços.

Propriedade	Valor
Densidade	2,1 g/cm ³
Pureza	95% em massa
Cor	Preto
Tamanho de aglomeração	0,1-1,0 mm
Tamanho médio de paredes	8-15 nm
Módulo de elasticidade (teórico)	340 GPa
Tensão a ruptura (teórico)	2,7 GPa
Comprimento	10-50 µm
Área Superficial	> 233 m ² /g
Resistividade	> 10 ² S/cm

Fonte: Ribeiro (2015).

O surfactante, Triton X-100, utilizado para auxiliar na estabilidade da dispersão foi fornecido pela empresa *Labsynth*. Este surfactante consiste em um líquido viscoso, incolor, com pH entre 6,0 e 8,0, com temperatura de ebulição de 200°C e densidade entre 1,06 e 1,07 g/cm³.

3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi realizada com o intuito de identificar a presença de grupos funcionais nos nanotubos de carbono. A análise foi realizada em um espectrômetro da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 100 (Figura 17) com os seguintes parâmetros: faixa do espectro de 650 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 40 cm⁻¹.

Figura 17 – Espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 100.



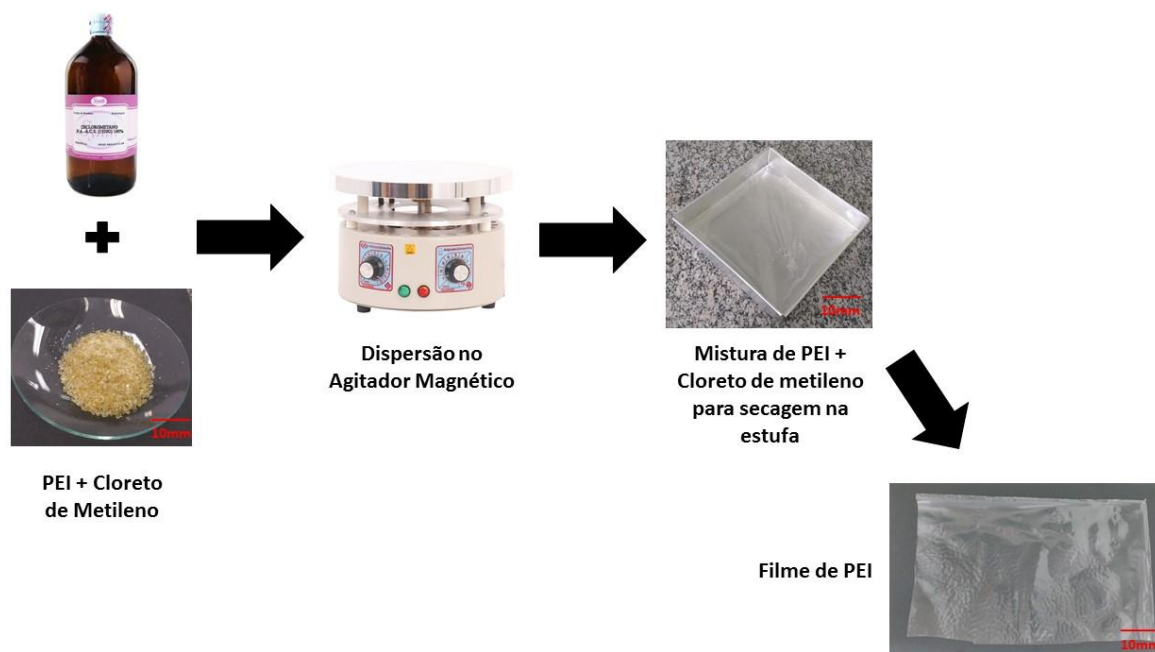
Fonte: Autor

3.3 PROCESSAMENTO DO FILME DE PEI E PEI/MWCNT

A primeira etapa do processamento consistiu no processamento da matriz polimérica na forma de filmes com aproximadamente 0,1 mm de espessura, com e sem a adição de MWCNT. Nesta etapa a técnica empregada foi a de mistura em solução, considerada a técnica mais usual no processamento de compósitos poliméricos nanoestruturados (DALCANALE, 2016). Os parâmetros utilizados no processamento do filme de PEI/MWCNT foram baseados em trabalhos disponíveis na literatura (GOH et al, 2010; GONZÁLEZ e EGUIAZÁBAL, 2013; RIBEIRO, 2015).

Para a obtenção do filme de PEI puro, duas principais etapas foram realizadas: 1) 10 g da matriz polimérica PEI em *pellets* foi dispersa em 250 mL de cloreto de metileno em um agitador magnético durante 30 min; 2) Posteriormente a solução foi colocada em uma forma de alumínio com dimensões de (30 x 30) cm e posteriormente levado em estufa a vácuo a temperatura de 40°C durante 3h para eliminação do solvente e obtenção do filme, conforme apresentado na Figura 18. A estufa a vácuo utilizada foi da marca Vacucell, modelo VUK/VU 55. A temperatura de 40°C foi escolhida por ser próxima a temperatura de ebulição do solvente.

Figura 18 – Processo de obtenção do filme de PEI puro.

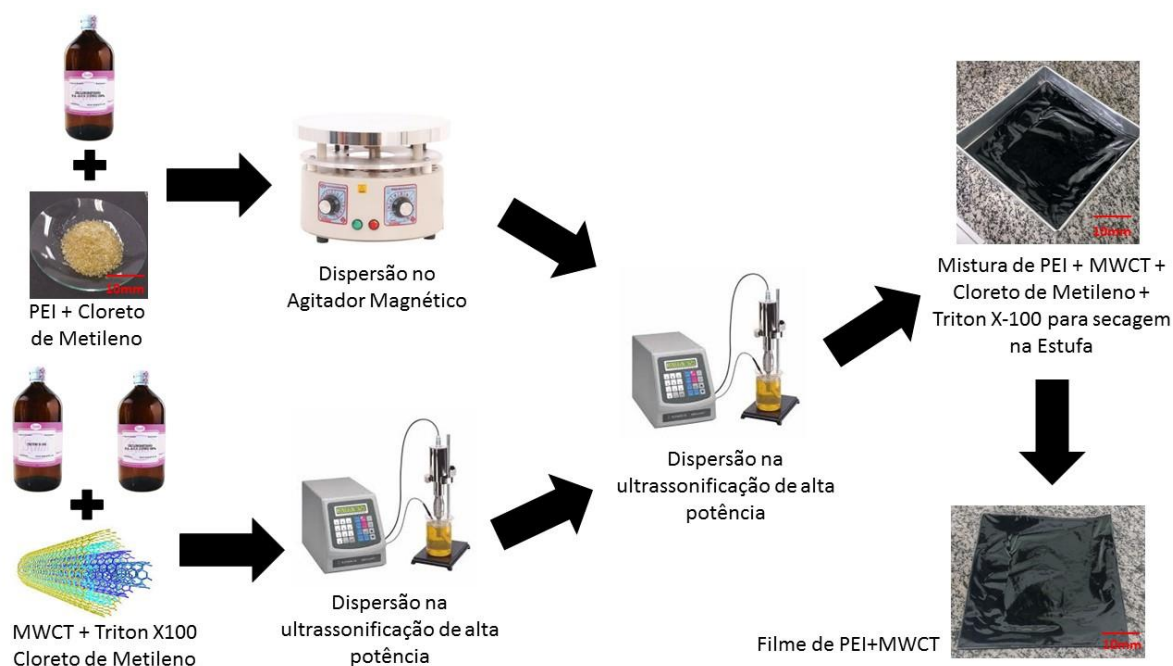


Fonte: Autor

O processo de obtenção do filme de PEI/MWCNT foi realizado em quatro etapas: 1) 0,1g de MWCNT, que corresponde a 1% em massa baseando-se na massa do polímero, e 0,5 g

de Triton X-100 foram dispersos em 50 mL de cloreto de metileno por 30 min com auxílio de uma ponteira ultrassônica (*Sonics & Materials*, modelo VC 750); 2) em paralelo a primeira etapa, 10 g de PEI em *pellets* foi disperso em 200 mL de cloreto de metileno por 30 min no agitador magnético; 3) as soluções obtidas na primeira e segunda etapa foram misturadas e levadas para a ponteira ultrassônica por mais 40 min; e 4) por fim, a solução de PEI, MWCNT, cloreto de metileno e Triton X-100 foi colocada em uma forma de alumínio com dimensões (30x30) cm e levada a estufa a 40°C durante 3h para eliminação do solvente e obtenção do filme de PEI/MWCNT. As etapas realizadas são apresentadas na Figura 19. O Triton X-100 utilizado consiste em um surfactante que tem como objetivo auxiliar na estabilidade da dispersão dos nanotubos de carbono. Nas etapas 1 e 2, o béquer contendo as respectivas soluções foi colocado dentro de um recipiente com gelo para evitar a evaporação do solvente (cloreto de metileno).

Figura 19 – Processo de obtenção do nanocompósito de PEI/MWCNT.



Fonte: Autor

Todas as etapas realizadas para a preparação dos filmes até o momento em que solução é colocada na estufa para evaporação do solvente, foram conduzidas em uma capela com um sistema de exaustão e com filtros de carvão ativado. Portanto, os resíduos de solvente e surfactante foram filtrados antes de serem eliminados no ambiente.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE PEI E PEI/MWCNT

A caracterização dos filmes obtidos teve como objetivo compreender o comportamento térmico e viscoelástico da matriz polimérica para auxiliar na definição dos principais parâmetros de processamento a partir da técnica de moldagem por compressão a quente. Portanto, as técnicas de termogravimetria (TGA) e análise dinâmico-mecânica (DMA) foram utilizadas. Ambas as análises foram realizadas em duplicatas no Laboratório de Análises Térmica e Reologia do Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) da Unesp de Guaratinguetá.

3.4.1 Termogravimetria (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando-se o equipamento da SII Nanotechnology - Seiko Modelo TG/DTA 6200 (Figura 20).

Para a realização das análises a massa utilizada foi de aproximadamente 5 mg em porta amostra de platina. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min e em uma faixa de temperatura de 25°C à 1000°C.

Figura 20 – Equipamento TGA da SEIKO, modelo TG/DTA 6200.



Fonte: Autor

3.4.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas em um equipamento da SII Nanotechnology – SEIKO modelo DMS 6100 (Figura 21) de acordo com os seguintes parâmetros: modo de tração, atmosfera de nitrogênio sob fluxo de 100 mL/min, amplitude de oscilação de 10 μ m, frequência de 1Hz, taxa de aquecimento de 3°C/min e faixa de temperatura de 25°C a 250°C. Para realização das análises as amostras foram cortadas com dimensões aproximadas de (50 x 10 x 0,1) mm.

Figura 21 – Equipamento de DMA da SEIKO, modelo DMS 6100.



Fonte: Autor

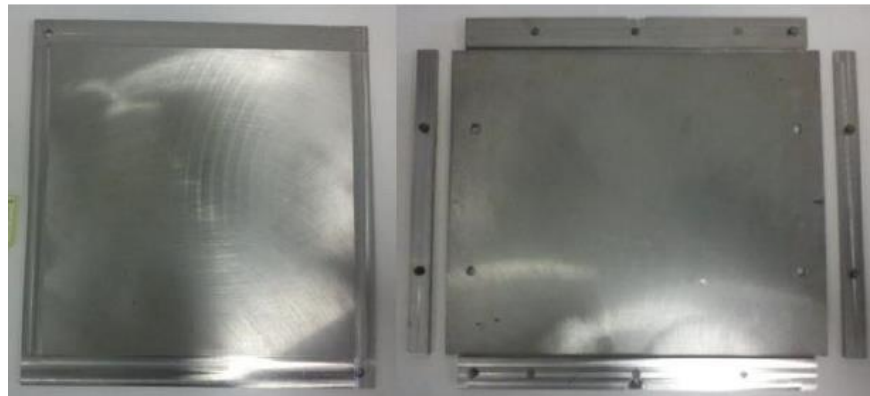
3.5 PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO PEI/FC E PEI/FC/MWCNT

Compósitos de PEI e PEI/MWCNT reforçados com tecidos de fibra de carbono (com arranjo *plain weave*) foram processados via técnica de moldagem por compressão a quente. Para a execução desta tarefa um molde de aço inox (Figura 22) foi utilizado com o objetivo de processar laminados com dimensões de (300 x 300 x 2,5) mm. Tal molde atende as condições de temperatura, pressão e condução de calor exigidos durante o processamento.

Os laminados foram obtidos a partir do empilhamento manual alternado de 12 camadas de tecido *plain weave* (com orientação [0°/90°]) e 16 camadas do filme de PEI (sendo que após a 3ª, 6ª e 9ª camada de tecido de fibra de carbono foram colocados dois filmes de polímero) no interior do molde, previamente preparado com desmoldante e com a presença de um filme de poliimida, a fim de se obter um laminado com 50% em volume de reforço. Dois foram os desmoldantes empregados na consolidação dos laminados sendo estes: o polidesmo 55 fornecido pela empresa Silaex Química e o filme de poliimida (Kapton) fornecido pela empresa

UBE Industries Ltda. A escolha de ambos os desmoldantes foi devido à resistência térmica a elevadas temperaturas (até 400° C) e, no caso do filme de poliimida, a melhora gerada no acabamento superficial do compósito. Não houve variação na orientação dos tecidos durante o empilhamento das camadas. Por fim, para a consolidação do compósito foi utilizada uma prensa com aquecimento e resfriamento controlados da marca Carver, série Monarch, modelo CMV100H-15-X, disponível no Laboratório de Metalurgia do DMT/UNESP, apresentada na Figura 23.

Figura 22 – Molde de aço inox utilizado no processamento dos compósitos.



Fonte: Batista (2015)

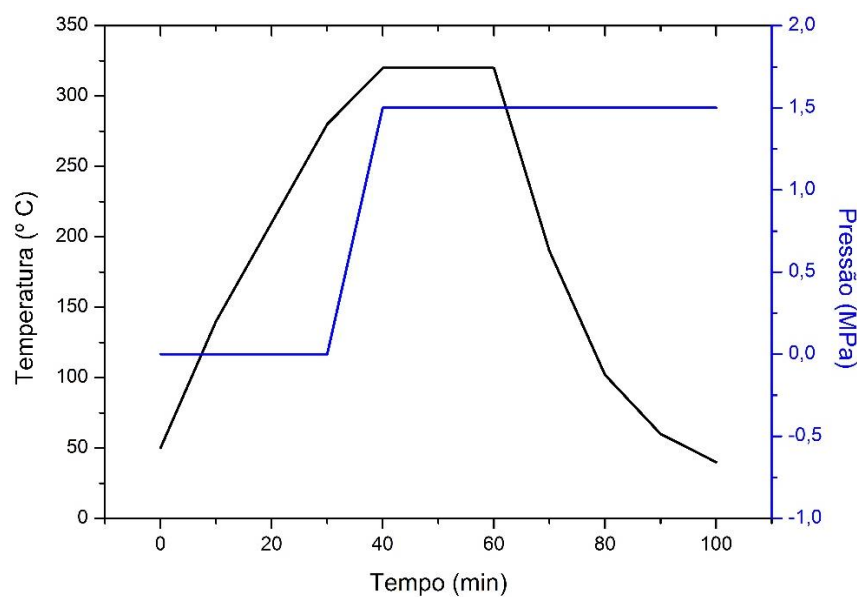
Figura 23 – Prensa da marca Carver e modelo CMV100H-15-X utilizada.



Fonte: Autor

A partir dos resultados preliminares obtidos por meio das análises térmicas realizadas e, com base nos dados disponíveis na literatura (NOGUEIRA, MARLET e REZENDE, 1999; COSTA, 2006; TUNCKOL et al, 2013), os parâmetros de processamento dos compósitos poliméricos foram definidos. O ciclo de processamento é apresentado na Figura 24, a partir do qual inicialmente o material foi aquecido até a temperatura de 320°C e submetido em seguida à pressão de 1,5 MPa durante 20 min para consolidação do mesmo. Por fim, o laminado obtido foi resfriado até a temperatura ambiente e removido do molde.

Figura 24 – Ciclo de processamento utilizado na obtenção dos compósitos.



Fonte: Autor

3.6 AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO

3.6.1 Análise por Ultrassom

Para avaliar a qualidade dos compósitos obtidos, os laminados foram analisados pela técnica de inspeção acústica por ultrassom, com objetivo de identificar possíveis defeitos introduzidos no material durante o processamento e verificar a compactação das camadas. O equipamento utilizado foi o MI-SCAN, com o software MUIS32 (*Matec Ultrasonic Inspection Software*) para conversão dos sinais em imagens. O equipamento encontra-se disponível no DMT/UNESP. Os laminados processados foram analisados utilizando-se a técnica de pulso-eco com uma velocidade de varredura de 150 mm/s e frequência de 2,25 MHz.

A atenuação total (A_T) que o ultrassom mede para cada laminado avaliado é obtida a partir da equação 7 (BATISTA, 2015):

$$-20 \log \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = A_f + A_b + A_t = A_T \quad (7)$$

Sendo: V_1 sinal emitido e V_2 sinal recebido, ambos medidos em volts (V); A_f é a atenuação na superfície frontal da amostra, A_b é a atenuação na superfície posterior, A_t é a atenuação por transmissão através da espessura e A_T é a atenuação total da amostra, todas as atenuações são medidas em dB.

3.6.2 Digestão Ácida

A técnica de digestão ácida permite determinar o conteúdo volumétrico dos constituintes do material compósito e a porcentagem de vazios presentes no laminado. Para este trabalho, sua realização foi baseada na norma ASTM D 3171.

Para a execução da digestão ácida três amostras de cada compósito (PEI/FC e PEI/FC/MWCNT) com dimensões de (10 x 10 x 2,5) mm foram colocadas individualmente em um tubo de ensaio com 50 mL de ácido sulfúrico que posteriormente foi inserido em um bloco digestor da marca Marconi e aquecido até a temperatura de 200°C visando a degradação da matriz polimérica. Após 1 hora, tempo necessário para ocorrer a digestão completa da matriz, adicionou-se água oxigenada 30 volumes, para finalizar o processo de modo que, o conteúdo de cada tubo foi filtrado a fim de se obter apenas as fibras. Posteriormente, as fibras foram lavadas três vezes com água deionizada e uma lavagem feita com acetona foi realizada ao fim do processo. O resíduo de ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio, acetona e água foi colocado em um frasco de vidro vazio que foi mantido aberto até o resfriamento do resíduo. Após esse período o frasco foi fechado, identificado e armazenado para posterior descarte. Por fim, as fibras foram transferidas para a estufa a temperatura de 100° C durante 1h. O resíduo de fibra de carbono foi então pesado de modo que a fração volumétrica de fibra e matriz foi calculada de acordo com as Equações 8 e 9:

$$V_r = \left(\frac{M_f}{M_i} \right) \times \left(\frac{\rho_c}{\rho_r} \right) \times 100 \quad (8)$$

$$V_m = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times \left(\frac{\rho_c}{\rho_m} \right) \times 100 \quad (9)$$

Sendo: M_f massa (g) da fibra de carbono; M_i massa (g) inicial da amostra; ρ_f densidade (g/cm^3) da fibra de carbono; ρ_c densidade (g/cm^3) do compósito; e ρ_m massa específica da matriz.

O conteúdo de vazios calculado em porcentagem para os laminados obtidos pode ser determinado a partir da Equação 10:

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

3.6.3 Microscopia Óptica

Para análises por microscopia óptica as amostras foram cortadas e embutidas a frio em resina acrílica. O lixamento foi realizado utilizando-se diferentes granulometrias (220, 400, 600 e 1200) e por fim, polidas com pasta de diamante de 5 e 1 μm . A análise teve como intuito identificar possíveis defeitos de fabricação e avaliar a qualidade da compactação das camadas. O ensaio foi realizado em um microscópio óptico Nikon, modelo Epiphot 200, acoplado a uma câmara digital AxioCAM ICc3 e a um computador, todos disponíveis no Laboratório de Microscopia Óptica do DMT/Unesp.

3.7 ENSAIOS MECÂNICOS

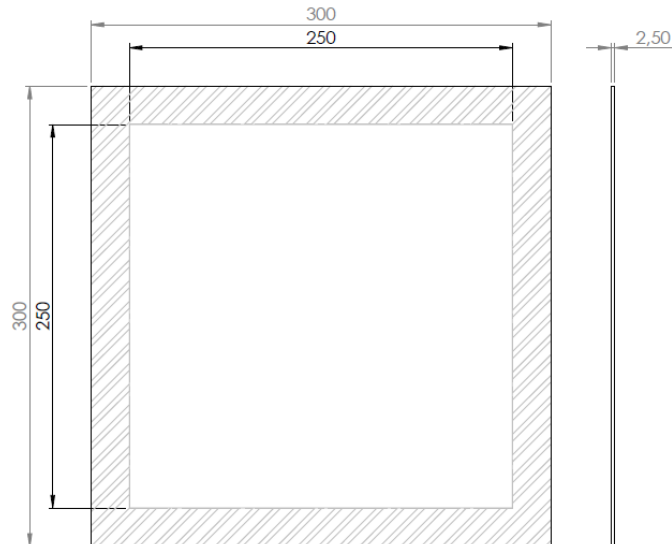
3.7.1 Preparação dos corpos de prova

No processamento via moldagem por compressão a quente foram obtidos laminados com dimensões de (300 x 300 x 2,5) mm, conforme apresentado na Figura 25, no qual a área hachurada representa os 25 mm de borda que foram descartados de cada lado. Após a retirada das bordas foram obtidos laminados com dimensões de (250 x 250 x 2,5) mm do qual os corpos de prova (CDP) foram obtidos.

A geometria e as dimensões dos CDP foram baseadas na norma ASTM D 3039, que para compósitos reforçados com tecidos estabelece as dimensões de (250 x 25 x 2,5) mm. Para a

realização das operações de corte foi utilizada uma máquina de corte com disco diamantado, disponível na Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE).

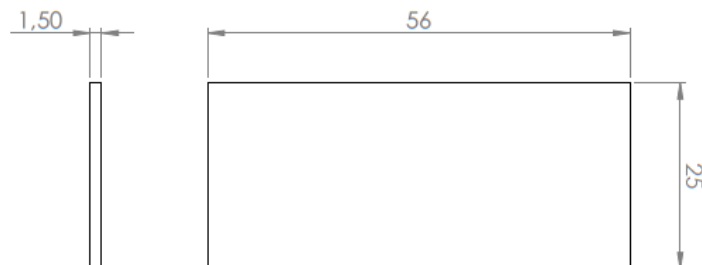
Figura 25 - Geometria e dimensões do laminado processado.



Fonte: Autor

A norma também recomenda a utilização de *tabs* para evitar a introdução de forças e falhas prematuras no CDP no momento da fixação na máquina e realização do ensaio. Portanto, para a confecção dos mesmos foram processados laminados com dimensões de (300 x 300 x 1,5) mm de resina epóxi/fibra de carbono, os quais foram cortados de acordo com as dimensões apresentadas na Figura 26.

Figura 26 - Geometria e dimensões do *tab* utilizado.

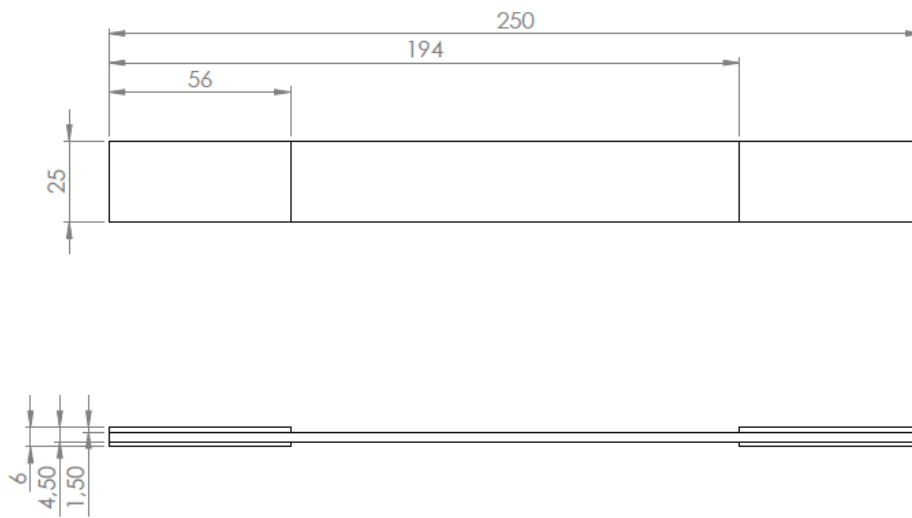


Fonte: Autor

Para a colagem dos *tabs*, primeiramente realizou-se o lixamento das áreas de contato tanto no CDP quanto no *tab*, com o objetivo de aumentar a rugosidade. Estas áreas foram limpas com acetona e com soprador térmico a fim de se retirar o pó resultante do lixamento.

Posteriormente, a colagem foi realizada utilizando o adesivo AF 191 fornecido pela empresa 3M. Além disso, para garantir uma boa colagem do tab no laminado utilizou-se uma prensa também disponível no AMR/IAE para a aplicação da pressão. Ao final foram obtidos 28 cdps de PEI/MWCNT/FC e 28 cdps de PEI/FC, conforme apresentado na Figura 27, que ilustra a geometria e dimensão de um cdp utilizado para a realização dos ensaios mecânicos.

Figura 27 - Geometria e dimensões finais do CDP utilizado nos ensaios mecânicos.



Fonte: Autor

Para auxiliar na fixação dos CDPs nos *grips* da máquina para os ensaios em temperatura sub-ambiente e elevada também foi utilizado o *paper tab*, ou seja, foram cortados papéis (densidade de 250 g/m^3) com as dimensões do tab de (56 x 25) mm e foram colados sobre os tabs utilizando a cola da 3M Scotch-Weld PR20.

3.7.2 Resistência ao cisalhamento interlaminar

O ensaio para avaliar a resistência ao cisalhamento interlaminar (*Interlaminar Shear Strength – ILSS*) foi realizado segundo a norma ASTM D2344. Foram utilizados 10 corpos de prova de cada material com dimensões de (18 x 6 x 3) mm. O ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca *Shimadzu* e modelo *Autgraph AG-X series*, utilizando os seguintes parâmetros: velocidade de 1 mm/min e célula de carga de 10 kN. Para calcular a resistência ao cisalhamento interlaminar (F_{sbs}) a equação 11 foi utilizada.

$$F_{sbs} = \frac{0,75 \cdot P}{b \cdot h} \quad (11)$$

Onde: P é a carga máxima (em N) obtida durante o ensaio, b corresponde a largura (em mm) do CDP e h representa a espessura (em mm).

3.7.3 Resistência ao cisalhamento por compressão

O ensaio para avaliar a resistência ao cisalhamento por compressão (CST – *Compression Shear Test*) foi desenvolvido pelos pesquisadores Schneider, Lauke e Becker do *Institute of Polymer Research* de Dresden na Alemanha (SCHNEIDER, LAUKE e BECKERT, 2001). Este teste consiste na aplicação de uma carga de cisalhamento direta ao longo da interface interlaminar forçando o CDP fraturar em cisalhamento puro. Para a realização deste trabalho, o ensaio de CST foi realizado em uma máquina universal de ensaio mecânico da marca *Shimadzu* (modelo *Autograph AG-X series*), com velocidade de 0,25 mm/min e célula de carga de 10 kN. Foram utilizados 5 CDPs de cada material com dimensões de (10 x 10 x 3) mm. A tensão de cisalhamento aparente pode ser calculada a partir das Equações 12 e 13.

$$\sigma_{app} = \frac{P_{eff}}{(l \cdot b)} \quad (12)$$

$$P_{eff} = \frac{P_{tot} \cdot z}{(R_d + d_i)} \quad (13)$$

Sendo: σ_{app} a tensão interlaminar aparente em MPa, P_{eff} é a carga aplicada em kgf, z a distância horizontal entre o pivô e o braço móvel em mm, R_d é o raio do braço móvel em graus e d_i é a metade da largura da amostra que é submetida à força de compressão em mm.

3.7.4 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado segundo a norma ASTM D 3039. O teste foi realizado com o objetivo de se obter a tensão máxima suportada pelo material, módulo de elasticidade e outras propriedades do laminado obtido. O ensaio mecânico foi realizado na *Delft University of Technology* (TU-Delft, Holanda) utilizando uma máquina universal de ensaios mecânicos da

marca ZWICK modelo Z250, conforme apresentado na Figura 28. O equipamento utilizado possui precisão e repetibilidade de posicionamento de $\pm 2\mu\text{m}$. A máquina utilizada possui um sistema hidráulico para fixação dos corpos de prova. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente (20°C), a uma velocidade constante de 2 mm/min , célula de carga de 250 kN e com extensômetro. Para a realização deste ensaio foram empregadas 6 amostras de cada material.

Figura 28 – Máquina universal ZWICK Z250 utilizada para realização do ensaio de tração



Fonte: Autor

Para se calcular a resistência máxima a tração (F^{tu}) e o módulo de elasticidade (E) dos materiais ensaiados foram utilizadas as Equações 14 e 15 de acordo com a norma ASTM D 3039:

$$F^{tu} = \frac{P_{max}}{A} \quad (14)$$

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (15)$$

Onde: P_{max} é a força máxima antes da falha, A área média da seção transversal, $\Delta\sigma$ diferença de tensão de tração aplicada entre os dois pontos de deformação e $\Delta\varepsilon$ diferença entre os dois pontos de deformação.

3.7.5 Ensaio de Fadiga

O ensaio de fadiga foi realizado segundo a norma ASTM D 3479 no modo de tração-tração. O material em estudo tem sua aplicabilidade focada no setor aeronáutico, portanto foram consideradas as temperaturas do envelope de voo de uma aeronave, ou seja, as análises foram realizadas em temperatura sub-ambiente (-40°C), ambiente (20°C) e elevada (80°C). Para a execução deste ensaio foram empregados os seguintes parâmetros: célula de carga de 100kN, razão de carga de 0,1, frequência de 5 Hz e 65% da tensão máxima obtida no ensaio de tração. A porcentagem de tensão máxima foi definida a partir da realização de ensaios prévios. Este ensaio foi realizado em uma máquina universal de testes (MTS 100kN), disponível na Universidade TU-Delft, conforme apresentado na Figura 29.

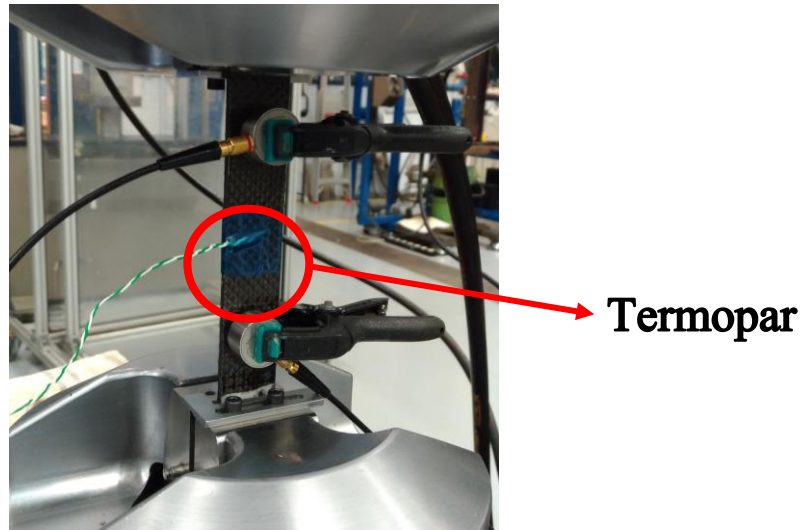
Figura 29 – Máquina de Fadiga MTS 100 kN



Fonte: Autor

Para monitorar a temperatura dos CDPs durante os ensaios mecânicos de fadiga foi utilizado um termopar do tipo K que foi posicionado no centro do CDP. A Figura 30 ilustra o posicionamento do termopar e a configuração do ensaios de fadiga em temperatura ambiente.

Figura 30 – Configuração do ensaio de fadiga a temperatura ambiente.



Fonte: Autor

A configuração empregada para a execução do ensaio de fadiga nas temperaturas sub-ambiente e elevada é apresentada na Figura 31.

Figura 31 - Configuração do ensaio de fadiga para temperaturas sub-ambiente e elevada



Fonte: Autor

3.8 ANÁLISE MORFOLÓGICA

Durante o desenvolvimento deste trabalho, a análise morfológica foi realizada em duas etapas, na qual a primeira etapa consistiu na análise da dispersão dos MWCNT no filme de PEI e a segunda etapa no estudo fractográfico, que tem como intuito analisar os aspectos da superfície da fratura e o modo de falha, tal como a origem da falha e sua direção de propagação após os ensaios mecânicos. Previamente às análises microscópicas, os materiais foram preparados na Sala de Preparação de Amostras do DMT/UNESP.

Para a primeira etapa foram utilizados os microscópios eletrônico de varredura (Figura 32a) da marca Zeiss, modelo EVO LS-15 e o de força atômica (Figura 32b) da marca Shimadzu, modelo SPM 9600, ambos disponíveis no Laboratório de Microscopia e Microanálise e no Laboratório de Modelagem e Simulação do DMT/UNESP. Para a realização do MEV as amostras foram seccionadas utilizando uma tesoura. Estas amostras foram colocadas em um porta amostra de alumínio com o auxílio de uma fita de dupla face de carbono. A amostra foi limpa utilizando-se jato de nitrogênio e, por fim, estas foram cobertas com uma fina camada de ouro. Já as amostras destinadas às MFA foram seccionadas utilizando-se uma tesoura, limpas com jato de nitrogênio e colocadas sobre a porta amostra de alumínio.

Para a realização da análise fractográfica, as amostras foram obtidas a partir dos corpos de prova após serem submetidos aos ensaios mecânicos. Estes cdps foram cuidadosamente seccionados transversalmente de modo a proteger a superfície da fratura de possíveis contaminações e manter sua topologia. As etapas de lixamento e polimento não foram executadas, uma vez que a superfície da fratura não pode ser danificada. Para realização dessas análises foi utilizado um microscópio óptico da marca Zeiss e modelo AxioImager Z2m (Figura 33a) e um microscópio eletrônico de varredura de emissão da marca Tescan e modelo Mira 3 (Figura 33b), disponível Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (INPE).

Figura 32 – (a) MEV da Marca Zeiss, modelo EVO LS-15 9 (b) AFM da marca Shimadzu modelo SPM 9600.



(a)

(b)

Fonte: Autor

Figura 33 – (a) MO da marca Zeiss, modelo AxioImager Z2m (b) MEV-FEG da marca Tescan, modelo Mira 3.



(a)

(b)

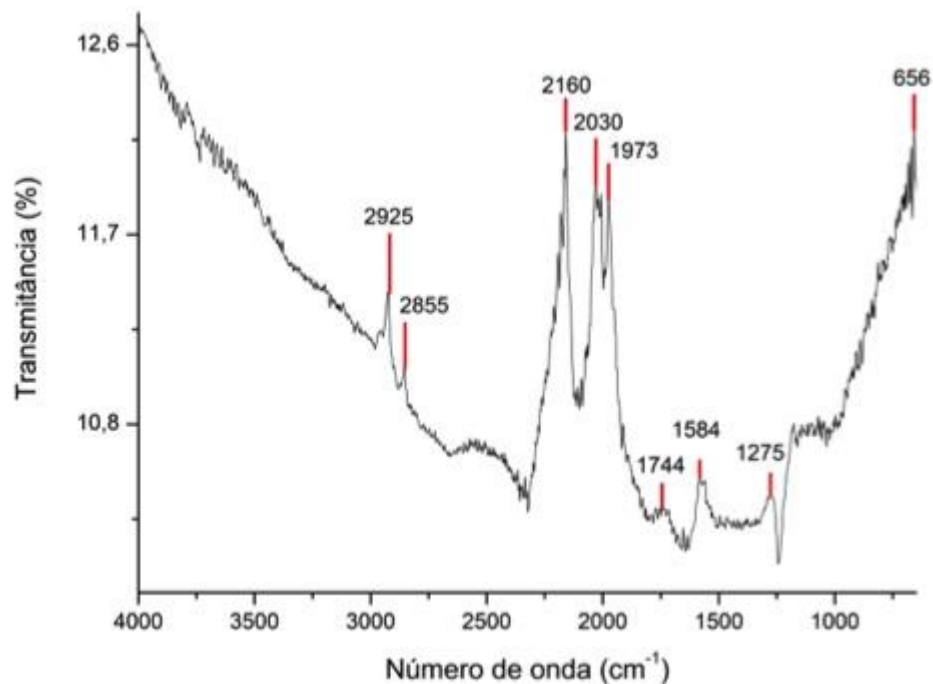
Fonte: Autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

A partir dos resultados obtidos via análise de FT-IR e apresentados na Figura 34 foi possível observar que a funcionalização das nanopartículas, pela adição do grupo COOH, foi confirmada a partir de picos relacionados à existência de grupos funcionais presentes nos MWCNTs (SANTOS et al, 2017). Tomando como referência alguns trabalhos disponíveis na literatura (ATIEH *et al*, 2010; PITCHAN et al, 2016; PITCHAN et al, 2017) pode ser observado que as bandas que se referem ao grupo carbonila (C = O) da amostra são amplas com um pico em 1275 cm^{-1} . Além disso, no espectro apresentado verificou-se a presença de um alongamento fraco pertencente às ligações C-C em aproximadamente 1000 cm^{-1} . Também foram observados picos distintos formados a 1744 cm^{-1} (estiramento assimétrico) e 1584 cm^{-1} (alongamento simétrico), uma vez que tais picos estão relacionados à absorção de estiramento do ácido carboxílico (C = O). Os picos entre 2160 cm^{-1} e 1973 cm^{-1} podem ser associados à presença de alongamento de O-H a partir de COOH fortemente ligado ao hidrogênio. Além disso, os picos a 2925 e 2855 cm^{-1} podem estar associados, respectivamente, a grupos hidroxila livres e o alongamento de O-H a partir de grupos carboxílicos (O = C-OH e C-OH). Portanto, após essa análise foi possível verificar a eficiência do processo de funcionalização dos nanotubos de carbono devido à presença dos grupos carboxílicos. De acordo com trabalhos anteriores (PITCHAN et al, 2016; PITCHAN et al, 2017), a incorporação de tais grupos funcionais facilita a formação de ligações de hidrogênio nos CNTs com átomos eletronegativos (-O e -H) presentes na cadeia polimérica do PEI e também favorece uma melhor interação interfacial entre o polímero e o nanoreforço. Além disso, vale a pena mencionar que o MWCNT preparado foi purificado pelo fabricante e as partículas catalíticas metálicas foram possivelmente removidas durante o processo. Portanto, a incorporação de grupos funcionais carboxílicos nestes MWCNT foi confirmada pela técnica de FT-IR.

Figura 34 – Espectro obtido a partir da análise de FT-IR para os MWCNT funcionalizados com COOH.



Fonte: Santos et al (2017).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE PEI E PEI/MWCNT

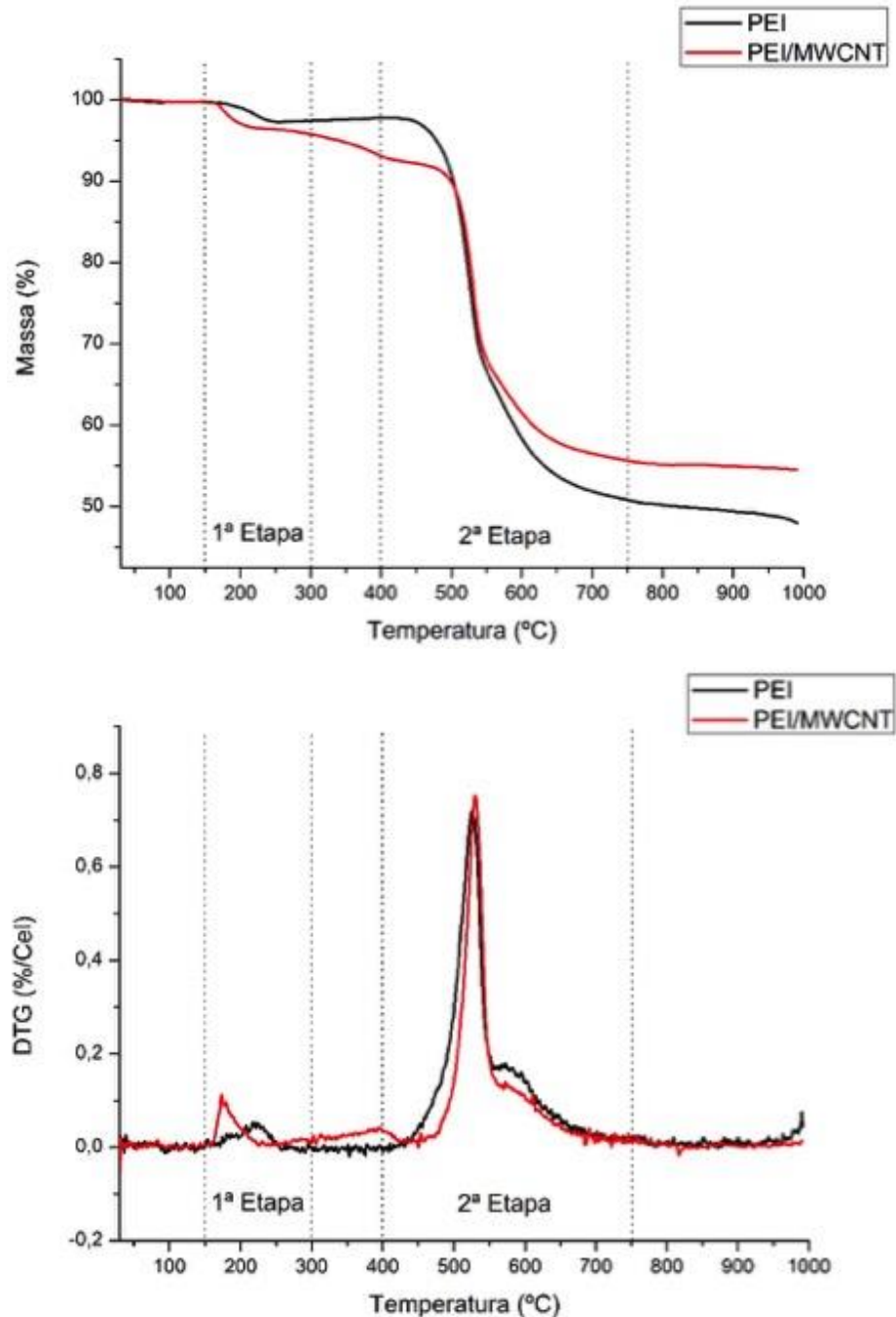
4.2.1 Análises térmicas

Como já apresentado anteriormente, a matriz termoplástica PEI, que vem sendo muito utilizada no setor aeroespacial, possui baixo coeficiente de expansão térmica linear e excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Sua temperatura de transição vítrea é de 217°C, apresenta boa estabilidade térmica quando submetida a temperaturas criogênicas e elevadas, resistência a chamas com baixa emissão de fumaça e a presença dos grupos aromáticos favorecem a estabilidade à radiação do polímero. Estes grupos aromáticos ajudam na dissipação da energia absorvida sob a forma de calor, portanto diminuindo o grau da reação de cisão da ligação química (PITCHAN et al, 2017).

O comportamento térmico da matriz PEI e do seu compósito PEI/MWCNT é apresentado na Figura 35. Observa-se que ambos apresentam um comportamento similar e duas etapas de degradação. Na primeira etapa compreendida entre 150°C e 300°C ocorre a evaporação dos compostos voláteis presentes nos materiais, no caso do PEI a evaporação do solvente cloreto

de metileno e para o compósito PEI/MWCNT a evaporação do cloreto de metileno e do surfactante Triton X-100.

Figura 35 - Curvas de TGA e DTG do PEI e do compósito PEI/MWCNT.



Fonte: Autor

Na segunda etapa de degradação constata-se que a adição dos nanotubos foi responsável pelo aumento na temperatura inicial (T_i), sendo 427°C para o PEI e 460°C para PEI/MWCNT, e um aumento de 6°C na $T_{\text{máx}}$ (temperatura de pico, na DTG), o que sugere um aumento na

estabilidade térmica da matriz polimérica após a adição das nanopartículas. Tal comportamento pode estar associado aos seguintes fatores: boa dispersão e interação entre o PEI e MWCNT, que dificulta a difusão de produtos ligados a degradação, retardando a decomposição da matriz polimérica; forte interação por meio das ligações π - π restringe a mobilidade da cadeia polimérica e aumenta o efeito barreira; a elevada condutividade térmica dos MWCNT facilita a dissipação de calor no interior do compósito (TUNCKOL et al, 2013; DIEZ-PASCUAL et al, 2013; FERREIRA et al, 2017).

A temperatura final (T_f) de degradação para ambos os casos é de 750°C, porém verifica-se que o resíduo para o PEI e o compósito PEI/MWCNT foram de, respectivamente, 48% e 55% em massa. Tal fato é esperado uma vez que no material com adição de MWCNT há uma quantidade maior de carbono.

A partir dos resultados de TGA foram obtidas as temperaturas de limite de processamento, possibilitando assim estabelecer as temperaturas adequadas ao processamento via moldagem por compressão a quente dos compósitos de PEI/MWCNT/FC e PEI/FC, de modo a evitar a degradação da matriz durante o ciclo térmico.

O comportamento viscoelástico dos filmes obtidos é apresentado na Figura 36. A partir da curva do módulo de armazenamento (E') e tomando como referência as temperaturas de 30°C e 80°C (temperaturas utilizadas no ensaio de fadiga) observa-se que os valores de E' para o PEI e para o compósito PEI/MWCNT foram de 2,2 e 5,2 GPa, respectivamente, representando um aumento de 136% pela adição do nanoreforço. De acordo com a literatura (VELASCO-SANTOS et al, 2003; FERREIRA et al, 2017), a melhoria nas propriedades viscoelásticas da matriz polimérica pela adição dos nanoreforços pode estar associada principalmente a dispersão adequada dos CNT durante o processamento do filme de PEI/MWCNT, otimizando a interface reforço/matriz. De maneira similar, a temperatura de 80°C, os valores do módulo de armazenamento da matriz polimérica e de seu compósito nanoestruturado foram de 2,1 e 4,2 GPa, respectivamente, o que representa um aumento de 100% nesta condição. A Tabela 5 apresenta os dados coletados a partir da Figura 36.

Ainda a partir da análise do gráfico de E' em função da temperatura verifica-se que para a curva de PEI/Surfactante há um aumento no módulo de armazenamento que é iniciado em 60°C. Este aumento de E' pode estar relacionado a algum tipo de reticulação e/ou a formação de pseudo-cristais que pode ocorrer entre o PEI e o surfactante, pois se observada a curva de $\tan \delta$, verifica-se que antes da T_g ocorre a formação de dois picos, um de menor intensidade em 100°C e outro de maior intensidade em aproximadamente 125°C. Estes picos abaixo da T_g são conhecidos como transições sub- T_g e podem ser do tipo β ou γ . Geralmente estas transições

estão relacionadas com a rotação de grupos secundários da cadeia principal do polímero e/ou presença de umidade, solventes ou frações de baixa massa molar (atuando como agentes tenacificantes), muitas vezes melhorando as propriedades de impacto do material (MENARD, 2008).

Deve-se mencionar, também, que na curva de $\tan \delta$ do PEI/MWCNT pode-se observar, ainda, um ombro antes do pico de $\tan \delta$, em aproximadamente 150°C, que provavelmente está relacionada a transições sub-T_g, sugerindo que realmente exista a formação de pseudo-cristais ou a reticulação do nanocompósito. Estes fatos poderão ser confirmados a partir do estudo da morfologia do PEI/MWCNT.

A temperatura de transição vítrea da matriz e do compósito nanoestruturado foi obtida a partir do pico das curvas $\tan \delta$. Como pode ser observado, o PEI puro apresenta uma T_g de 216 °C, valor este coerente com o apresentado na literatura (SABIC, 2017). Por outro lado, para o filme de PEI/MWCNT foi constatada uma redução na T_g, conforme apresentado na Tabela 5. De acordo com trabalhos anteriores (VELASCO-SANTOS *et al*,2003; CHOI *et al*,2001) a redução da temperatura de transição vítrea pelo uso de surfactantes durante a dispersão de nanopartículas pode estar associado a um efeito plasticizante na matriz, favorecendo um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, uma redução na T_g do compósito.

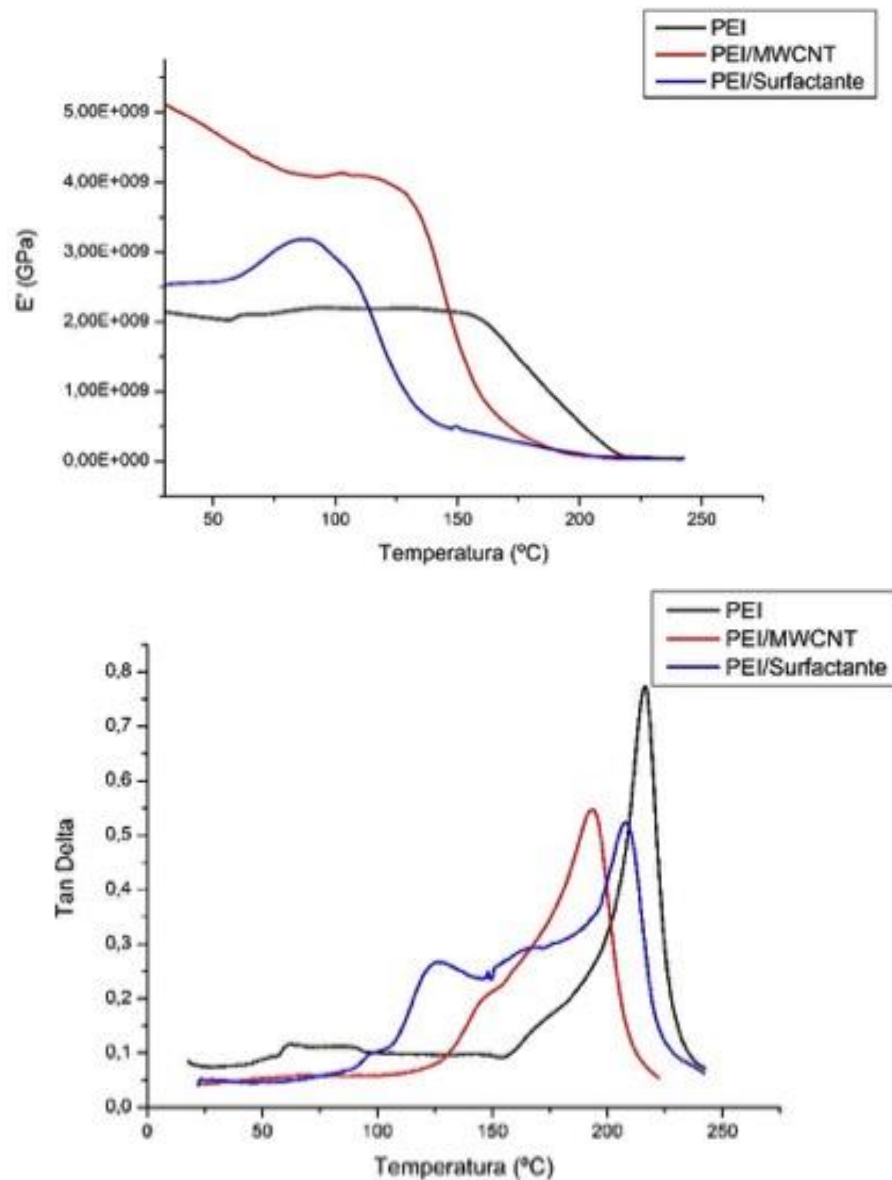
Os parâmetros determinados para o processamento do laminado foram baseados nas informações obtidas por DMA e por TGA. Portanto, a temperatura de 320°C foi escolhida para ser utilizada no processamento, sendo que a mesma encontra-se abaixo do início das decomposições térmicas dos filmes de PEI (107°C abaixo) e de PEI/MWCNT (140°C abaixo). Além disso, a temperatura de processamento escolhida também se encontra 100°C acima da T_g da matriz polimérica utilizada nos filmes, garantindo uma adequada molhabilidade e impregnação do tecido de fibras de carbono.

Tabela 5 – Resultados de DMA para o filme de PEI, PEI/SURFACTANTE e PEI/MWCNT

Laminado	E' (GPa) a 30°C	E' (GPa) a 80°C	Tan δ	T _g (°C)
PEI	2,2	2,1	0,7715	216
PEI/SURF	2,5	3,1	0,5222	207
PEI/MWCT	5,2	4,2	0,5452	194

Fonte: Autor

Figura 36 – Curvas do módulo de armazenamento do PEI, PEI/MWCNT e PEI/Surfactante.



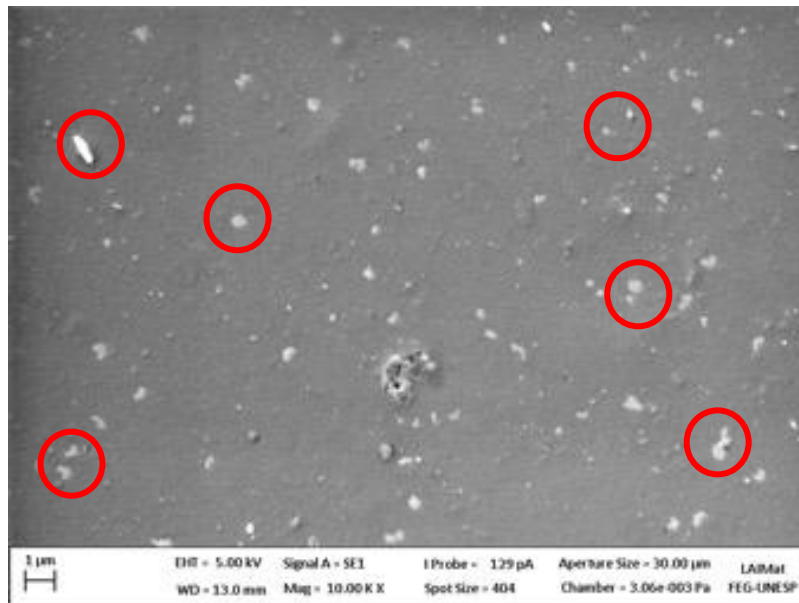
Fonte: Autor

4.2.2 Análise morfológica do filme de PEI/MWCNT

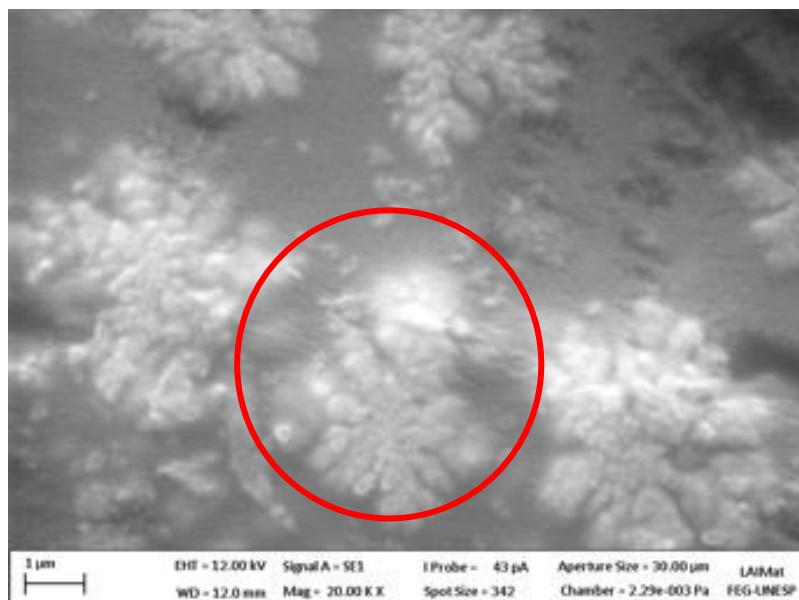
A morfologia do compósito nanoestruturado PEI/MWCNT foi avaliada por MEV e MFA. A partir da Figura 37a, observa-se que a dispersão de MWCNT na matriz polimérica é relativamente homogênea, porém existem pequenas regiões com aglomerados, provavelmente originadas devido às interações de van der Waals, de modo que essas regiões estão indicadas pelos círculos vermelhos (SANTOS et al, 2017). Além disso, a dispersão das nanopartículas sugere uma boa adesão entre MWCNT e a matriz polimérica, indicando boa molhabilidade entre os dois materiais (VESLACO-SANTOS et al, 2003). É importante enfatizar que a

funcionalização do MWCNT com o grupo carboxílico (COOH) e o uso do surfactante Triton X-100 favorece a obtenção de uma estrutura mais homogênea, com uma melhor distribuição e dispersão das nanopartículas na matriz (GOH et al, 2010; PITCHAN et al, 2016).

Figura 37 – Imagens do MEV para o nanocompósito PEI/MWCNT com 1% em massa: (a) aspecto geral; (b) vista da morfologia dos pseudo cristais.



(a)

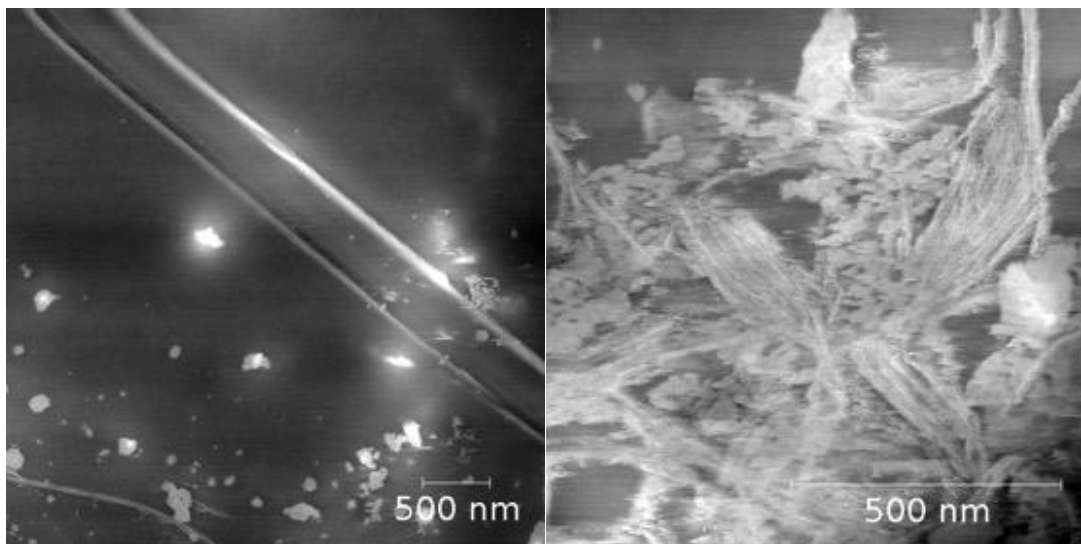


(b)

Fonte: Santos et al (2017).

Na Figura 37b, observa-se que a adição de MWCNT em algumas regiões gerou uma organização da cadeia polimérica, consequentemente formando pseudo-cristais (LIU, TONG e ZANG, 2006). A presença de pseudo-cristais alterou a morfologia da cadeia amorfa do polímero, atuando sobre as propriedades macroscópicas dos compósitos nanoestruturados, especialmente a mecânica. Este fato confirma a presença das transições sub-Tg observadas tanto no DMA do PEI/Surfactante como do PEI/MWCNT. A Figura 38 mostra as micrografias obtidas a partir do MFA. A Figura 38a também mostra uma dispersão homogênea de MWCNT e a Figura 38b apresenta a presença de pseudo-cristais, ambas imagens de acordo com as informações obtidas pelo MEV.

Figura 38 – Imagens obtidas a partir da MFA para o nanocompósito PEI/MWCNT com 1% em massa: (a) dispersão das partículas pseudo-cristalinas na cadeia polimérica amorfa com um campo de 4,0 μm por 4,0 μm ; (b) detalhe da formação do pseudo cristal.



Fonte: Santos et al, 2017.

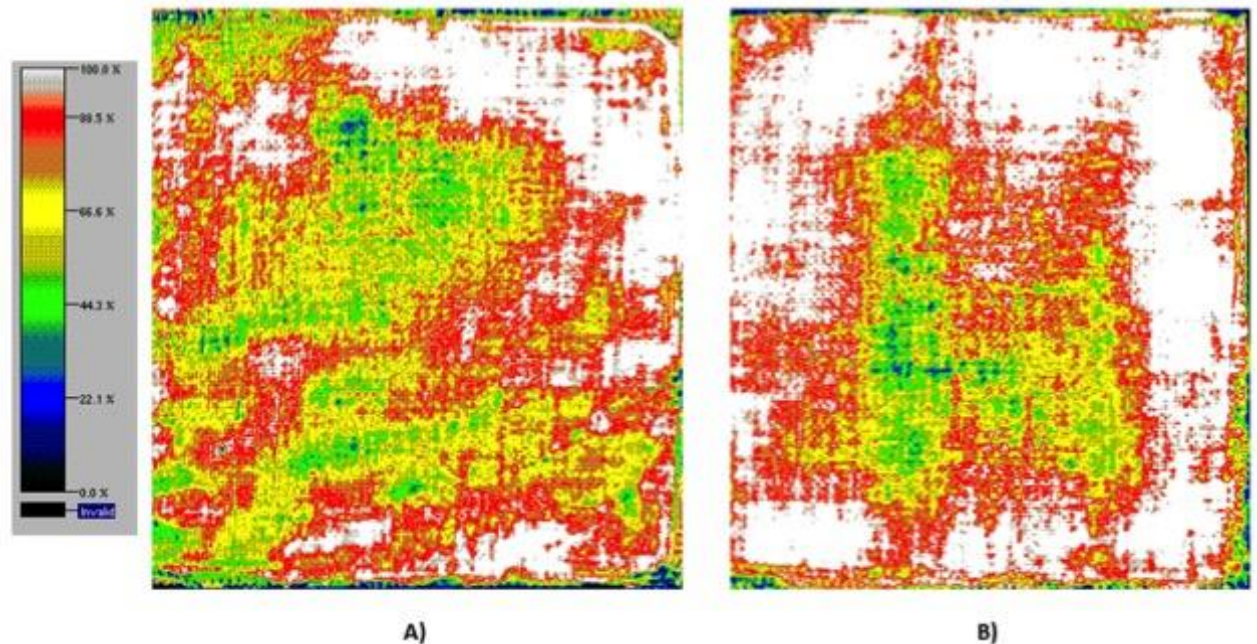
4.3 AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO

4.3.1 Ultrassom

Os laminados processados, previamente a qualquer análise ou ensaio, foram avaliados via inspeção ultrassônica, com o objetivo de analisar se o material se encontra bem consolidado, bem como identificar possíveis defeitos gerados durante o processamento. Os sinais de transmitidos obtidos durante a inspeção foram convertidos em imagem, no qual a transmissão do sinal vai de 0 % (preto) até 100% (branco), ou seja, a escala varia de um compósito de má

qualidade (cor preta) até um de boa qualidade (cor branca). Na Figura 39 encontram-se os resultados obtidos.

Figura 39 – Porcentagem do sinal transmitido por inspeção ultrassônica nos laminados: (A) PEI/FC e (B) PEI/FC/MWCNT.



Fonte: Autor

A partir dos resultados encontrados quando da utilização de ultrassom dos laminados, nota-se que houve uma boa consolidação dos compósitos, porém no laminado PEI/FC/MWCNT a consolidação foi melhor, devido à presença de mais regiões com o retorno do sinal ultrassônico entre 80 e 100%. Tal fato pode estar associado à redução da viscosidade da matriz polimérica devido à adição de surfactante, favorecendo a impregnação da matriz polimérica no tecido de fibras de carbono. A qualidade apresentada pelos laminados está em conformidade para a realização dos ensaios mecânicos propostos.

4.3.2 Digestão ácida

Para a determinação do conteúdo de fibra e matriz dos laminados processados foi utilizada a técnica de digestão ácida, segundo a norma ASTM D3171. O material em estudo foi processado com o intuito de se obter um compósito com a proporção de fibra/matriz de, aproximadamente, 50%/50% em volume. As proporções de fibra e matriz para os laminados são apresentadas na Tabela 6.

Observa-se que para o compósito PEI/FC o volume em fibras de carbono foi de $56,8 \pm 2,7$, apresentando ainda um volume de vazios de $1,8 \pm 0,9$. Já para o compósito PEI/MWCNT/FC o volume em fibras de carbono foi de $55,7 \pm 1,9$ e o de vazios foi de $1,4 \pm 0,6$. Os resultados obtidos a partir da digestão ácida encontram-se próximo aos recomendados pela literatura para aplicação aeroespacial (MAZUR, 2010).

Tabela 6 – Porcentagem de fibras e vazios nos laminados de PEI/FC e PEI/FC/MWCNT

Laminado	% Fibra	% Vazios
PEI/FC	$59,2 \pm 2,7$	$1,8 \pm 0,9$
PEI/FC/MWCNT	$55,7 \pm 1,9$	$1,4 \pm 0,6$

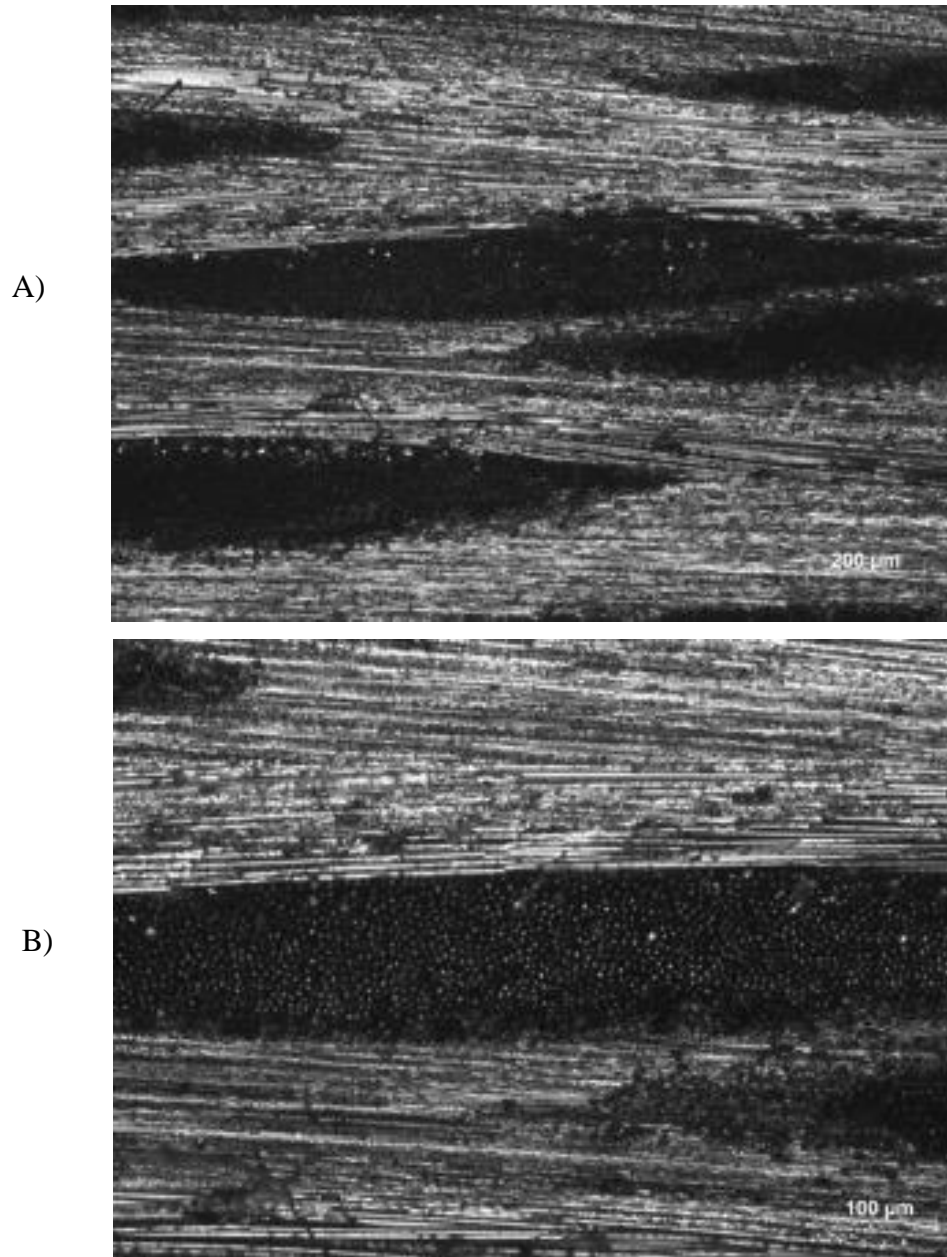
Fonte: Autor

4.3.3 Microscopia óptica

Visando confirmar os resultados obtidos a partir da inspeção ultrassônica utilizou-se a microscopia óptica para verificar a qualidade da compactação das camadas. As micrografias apresentadas nas Figura 40 e Figura 41 apresentam o padrão de qualidade obtido após a compactação das camadas via moldagem por compressão a quente dos laminados de PEI/FC e PEI/FC/MWCNT.

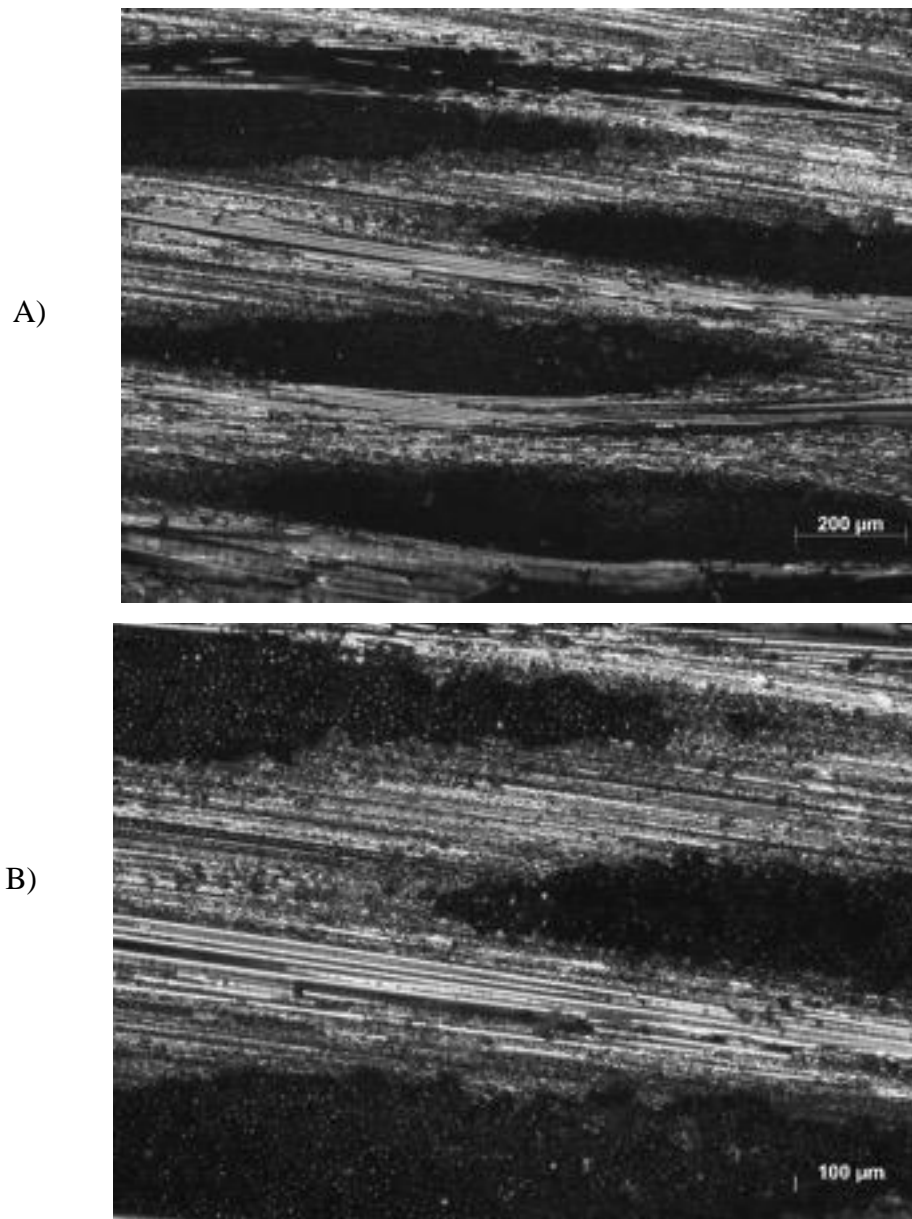
A partir das micrografias apresentadas verifica-se que para ambos os laminados (PEI/FC e PEI/FC/MWCNT) houve uma boa compactação entre as camadas, o que sugere uma boa percolação da matriz nas fibras e ausência de descontinuidades, bolhas, trincas e delaminações, confirmando assim, o resultado da inspeção ultrassônica. Tal condição sugere que há uma boa interface entre matriz e fibra, condição necessária para a obtenção de boas propriedades mecânicas e viscoelásticas para os compósitos obtidos.

Figura 40 – Microscopia óptica do laminado PEI/FC com aumento de: (A) x50; (B) x100.



Fonte: Autor

Figura 41 – Microscopia óptica do laminado PEI/FC/MWCNT com aumento de (A) x50 (B) x100.



Fonte: Autor

4.4 ENSAIOS MECÂNICOS E ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

4.4.1 Análise dinâmico-mecânica (DMA) dos laminados

O comportamento viscoelástico dos laminados PEI/FC e PEI/FC/MWCNT foi avaliado por análise dinâmico-mecânica, de modo que os resultados obtidos podem ser visualizados na

Figura 42 e na Tabela 7. Além do comportamento viscoelástico dos laminados, foi possível determinar a temperatura de transição vítrea, que no presente trabalho foi obtida a partir do pico da curva de $\tan \delta$.

Com base nas informações da curva do módulo de armazenamento (E') e novamente tomando como referência as temperaturas de 30°C e 80°C (temperaturas utilizadas no ensaio de fadiga) observa-se que os valores de E' para os laminados de PEI/FC e PEI/MWCNT foram de 2,1 e 2,3 GPa, respectivamente, representando um aumento de 9%. De maneira similar, a temperatura de 80°C, os valores do módulo de armazenamento para o laminado sem e com adição de MWCNT foram de 2,0 e 2,3 GPa, o que representa um aumento de 15% nesta condição. Tal melhoria encontra-se provavelmente associada à adição de MWCNT na matriz polimérica conforme já apresentado nesta dissertação e, portanto, este comportamento sugere aumento na rigidez do compósito pela incorporação do nanoreforço.

Na curva de E' para o compósito, nota-se que não há um aumento do módulo ocasionado pela eliminação do surfactante da amostra como observado anteriormente, uma vez que durante o processamento a uma temperatura de 320°C já houve a eliminação do mesmo.

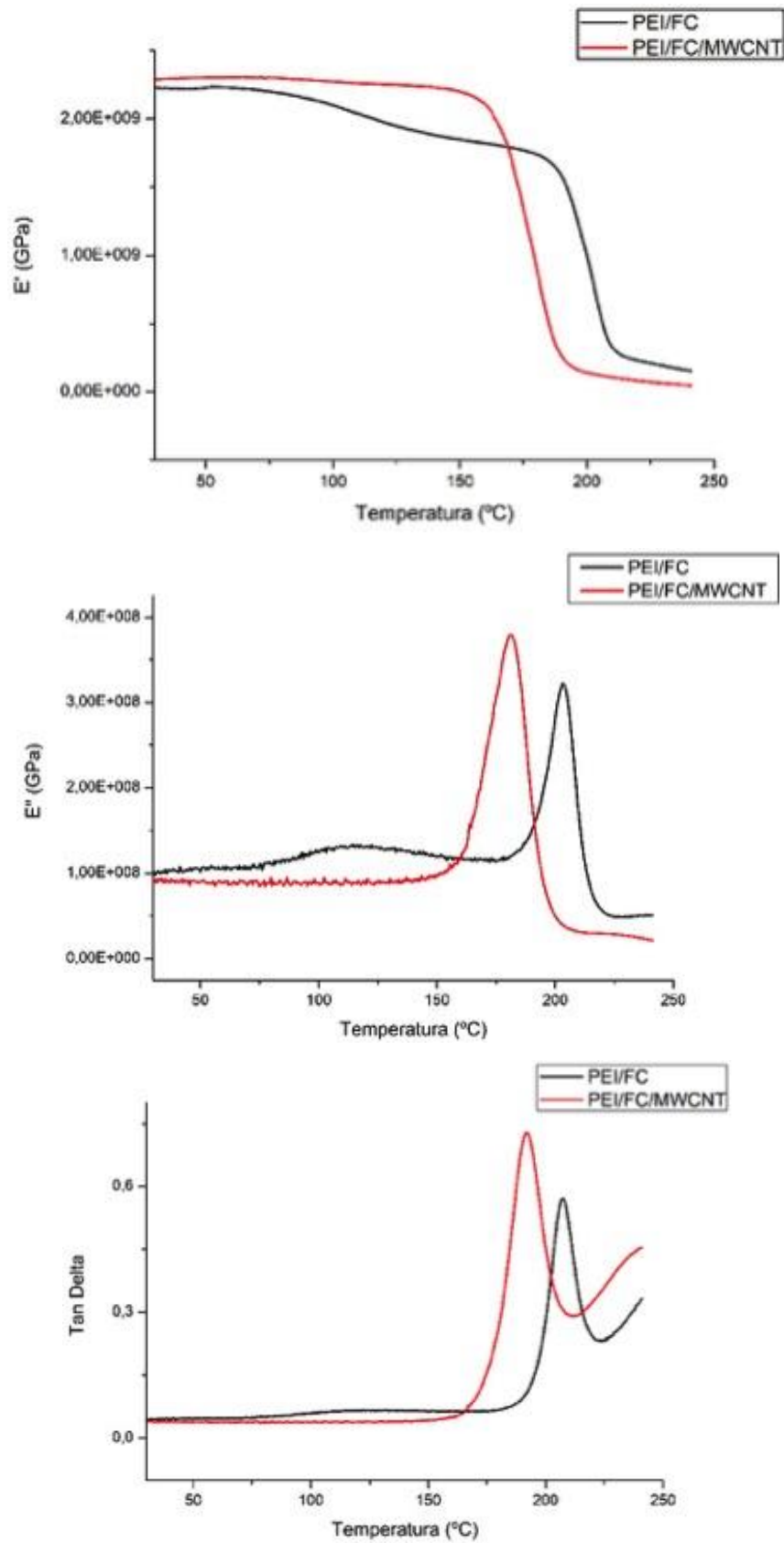
A curva de $\tan \delta$ que é definida pela razão entre o módulo de perda (E'') e de armazenamento (E') representa um parâmetro da capacidade de amortecimento do material ensaiado. A propriedade de amortecimento gera informações sobre os componentes elástico e viscoso da estrutura polimérica. A partir da curva de $\tan \delta$ observa-se que a adição de MWCNT ocasiona um aumento na capacidade de amortecimento do material. Também é possível observar, que para ambos os laminados, não há mais presença de transições de pequena ordem ou sub- T_g , como T_γ e T_β , que provavelmente podem ter desaparecido após o processamento do laminado, devido a presença das fibras de carbono. As temperaturas de transição vítrea encontradas para os laminados de PEI/FC e PEI/FC/MWCNT foram de 208°C e 192°C, respectivamente. A redução na T_g para o compósito nanoestruturado está associada ao uso do surfactante durante o processamento do filme de PEI/MWCNT, conforme discutido anteriormente neste trabalho de pesquisa.

Tabela 7 – Resultados de DMA para os compósitos PEI/FC e PEI/FC/MWCNT

Laminado	E' (GPa) a 30°C	E' (GPa) a 80°C	E'' (GPa) a 30°C	E'' (GPa) a 80°C	Tan δ	T_g (°C)
PEI/FC	2,1	2,0	1,0	1,2	0,5687	208
PEI/FC/MWCNT	2,3	2,3	0,9	0,9	0,7265	192

Fonte: Autor

Figura 42 – Comportamento viscoelástico determinado por DMA dos laminados PEI/FC e PEI/FC/MWCNT.



Fonte: Autor

4.4.2 Resistência ao cisalhamento interlaminar

O ensaio de cisalhamento interlaminar permite avaliar a qualidade da interface fibra/matriz dos laminados processados. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8. Observa-se que houve um aumento de 16% na resistência ao cisalhamento interlaminar pela adição de MWCNT, o que sugere que a adição do nanoreforço no compósito promoveu uma melhoria na interface fibra/matriz dos laminados.

Tabela 8 - Resultados da resistência ao cisalhamento interlaminar para os laminados processados

Laminado	F_{sbs} (MPa)
PEI/FC	86,27 ± 6,89
PEI/FC/MWCNT	100,48 ± 6,99

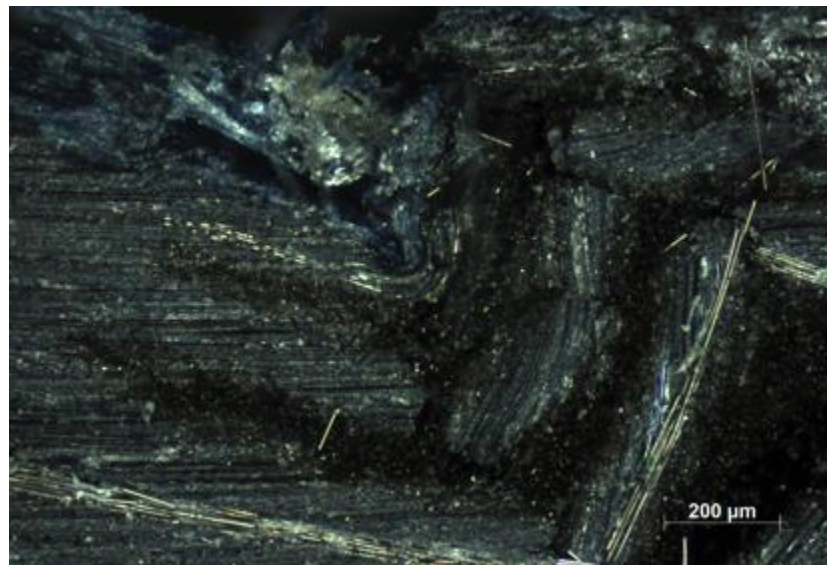
Fonte: Santos et al (2017)

Após a realização dos ensaios mecânicos foram obtidas as micrografias da região de fratura apresentadas na Figura 43. A fratura para os corpos de prova ensaiados ocorreu na região central, ou seja, no local de aplicação da carga e após o ensaio e fratura, os corpos de prova ficaram no formato de um V. Pela comparação da Figura 43 (a) e (b) observa-se que ambos o laminados sofreram uma fratura translaminar.

Figura 43 – Micrografia da região da fratura em campo claro após o ensaio de ILSS: (A) PEI/FC e (B) PEI/MWCNT/FC.



(A)



(B)

Fonte: Santos et al (2017).

4.4.3 Resistência ao cisalhamento interlaminar por compressão

O ensaio de cisalhamento interlaminar por compressão, assim como o ILSS, permite avaliar a qualidade da interface entre matriz/fibra do laminado processado. Porém, a forma de aplicação da carga é diferente proporcionando um estado de tensão puro. Os resultados obtidos

nesse ensaio são apresentados na Tabela 9. De acordo com os resultados encontrados, verificou-se que a adição de MWCNT gerou um aumento de 58% nas propriedades de cisalhamento do material, o que sugere uma melhoria na interface fibra/matriz do laminado nanoestruturado. De acordo com a literatura (ASHRAFI, et al. 2012) tais melhorias podem ser atribuídas à elevada qualidade dos laminados obtidos, ou seja, ao baixo conteúdo de vazios combinados com a boa interação do nanoreforço com o polímero PEI, o que dificulta o crescimento da trinca no interior da matriz devido a atuação dos MWCNT. Por outro lado, de acordo com Li e Bai (2011) o aumento nas propriedades de cisalhamento pode estar associado ao aumento da rugosidade superficial das fibras de carbono a partir da incorporação das nanopartículas. A forte adesão interfacial do compósito PEI/MWCNT/FC associada com o aumento da rugosidade seria responsável por um inter travamento mecânico, que contribuiria para o aumento do coeficiente de atrito e, conseqüentemente, a um aumento nas propriedades de cisalhamento.

Tabela 9 - Resultados da resistência ao cisalhamento interlaminar por compressão para os laminados processados

Laminado	F_{sbs} (MPa)
PEI/FC	3,79 ± 0,70
PEI/FC/MWCNT	6,02 ± 0,62

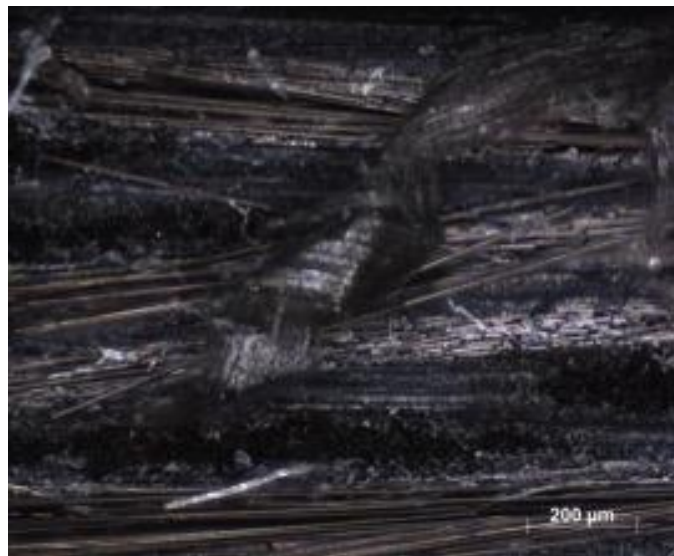
Fonte: Autor

As micrografias obtidas a partir da superfície da fratura dos CDP são apresentadas na Figura 44 para os laminados de PEI/FC e PEI/MWCNT/FC. A partir das micrografias observa-se que as amostras não apresentam cisalhamento por compressão e sim flexão na região que a amostra foi apoiada para a aplicação da carga. Tal fato, explica a obtenção dos baixos valores de resistência interlaminar aparente.

Figura 44 - Micrografia da região da fratura em campo claro após o ensaio de CST para (A) PEI/FC e (B) PEI/MWCNT/FC



(a)



(b)

Fonte: Autor

4.4.4 Ensaio de tração

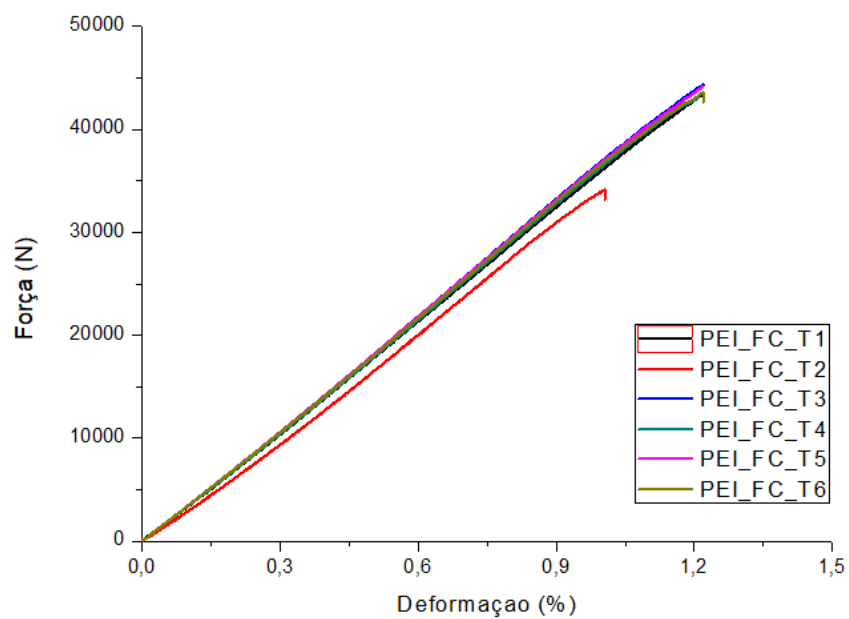
O ensaio de tração foi realizado a fim de se conhecer o comportamento do material e auxiliar na definição dos parâmetros a serem utilizados durante o ensaio de fadiga. O comportamento médio e os resultados obtidos a partir deste ensaio são apresentados na Tabela 10 e na Figura 45.

Tabela 10 – Resultados obtidos a partir do ensaio de tração para os laminados PEI/FC e PEI/MWCNT/FC.

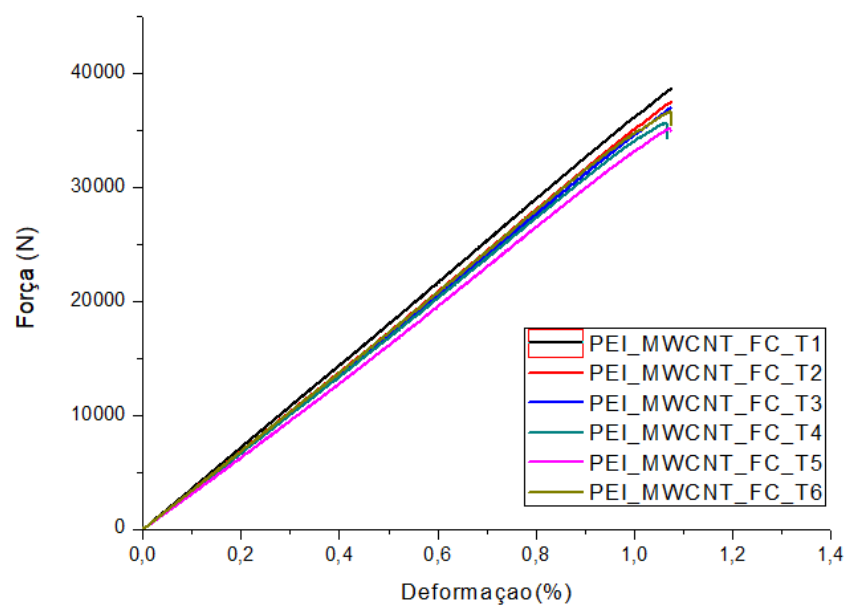
Laminado	$A_{\text{média}}$ (mm ²)	$F_{\text{máx média}}$ (kN)	F^{tu} (MPa)	E (GPa)
PEI/FC	70,7	43,4	611,8	24,2
PEI/FC/MWCNT	60,7	39,7	642,7	24,7

Fonte: Autor

Figura 45 – Curvas tensão em função da deformação para os laminados: (a) PEI/FC e (b) PEI/MWCNT/FC.



(A)



(B)

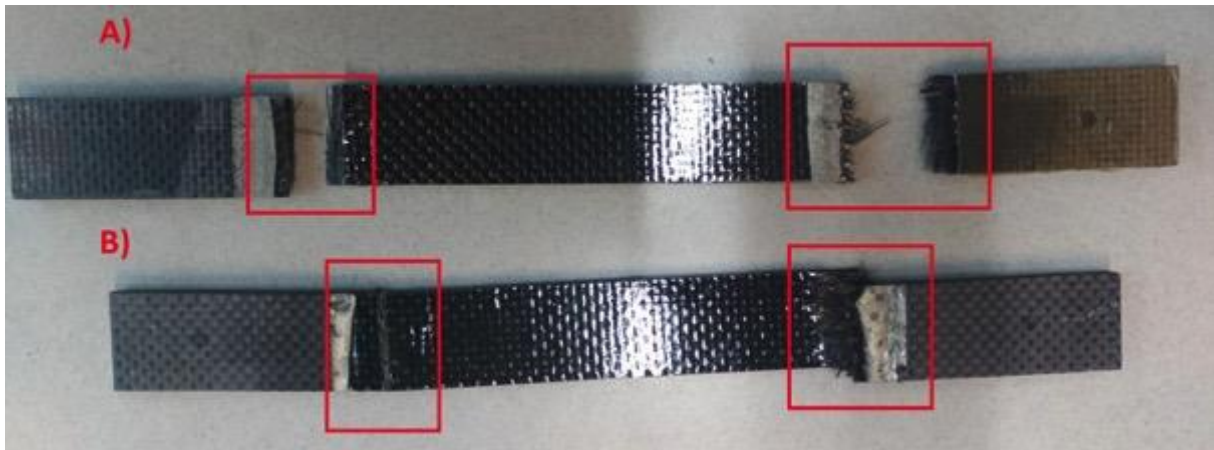
Fonte: Autor

A partir dos resultados provenientes da Figura 45 é possível observar que ambos os materiais apresentam um comportamento semelhante quando submetidos a tração e ao analisar os resultados apresentados na Tabela 10 observa-se que a adição de MWCNT no material gerou um aumento na resistência a tração, sendo de 611,8 MPa para o PEI/FC e de 642,7 MPa para o PEI/MWCNT/FC, representando um aumento de 5%. Importante ressaltar que a resistência máxima a tração está relacionada a área da seção transversal do material, portanto, apesar do laminado PEI/FC suportar uma carga maior este possui uma área maior. Em relação ao módulo de elasticidade (E) observa-se que houve um aumento de 24,2 GPa do PEI/FC para 24,7 GPa para o PEI/MWCNT/FC, representando um ganho de propriedade de 2%. O valor de resistência a tração obtido para o PEI/FC, 611,8MPa, é semelhante aos valores obtidos para o compósito de *Carbon T300 3K 5HS with PEI matrix*, uma vez que de acordo com os dados disponíveis em literatura estes se encontram entre 656 e 673 MPa (TENCATE, 2017).

A melhoria no comportamento mecânico dos materiais quando submetidos a carregamentos por tração promovida pela adição de MWCNT pode estar associada a diversos fatores tais como sua classificação (parede simples e paredes múltiplas), fonte, pureza, razão de aspecto, concentração, orientação e grau de dispersão dos nanotubos. Além disso, também depende da natureza da matriz polimérica (DÍEZ-PASCUAL et al, 2013). Estudos anteriores (TUCKOL et al,2013; DÍEZ-PASCUAL et al,2013) realizados por outros pesquisadores mostram que a adição de 1% em massa de nanotubos de carbono apesar de melhorar a adesão interfacial fibra-matriz e gerar um forte efeito sinérgico, não gerou aumentos significativos nas propriedades de tração do material. Logo, o pequeno o aumento apresentado para os laminados nanoestruturados em suas propriedades de tração e módulo de elasticidade está coerente com os valores obtidos a partir dos trabalhos disponíveis na literatura.

Para identificar as prováveis causas da fratura foram realizadas as análises fractográficas com o intuito de compreender os modos de falha e os tipos de fraturas ocorridos, bem como avaliar a influência da adição de MWCNT nesses aspectos. Primeiramente, foi realizada uma inspeção visual para identificar os aspectos macroscópicos da fratura. A partir da Figura 46 é possível verificar que aparentemente ambos os materiais apresentaram a fratura nas mesmas regiões, porém nota-se que a fratura para o PEI/FC aparentou ser mais frágil quando comparada aquela observada para o PEI/MWCNT/FC.

Figura 46 – Corpos de provas após o ensaio de tração: (A) PEI/FC e (B) PEI/MWCNT/FC

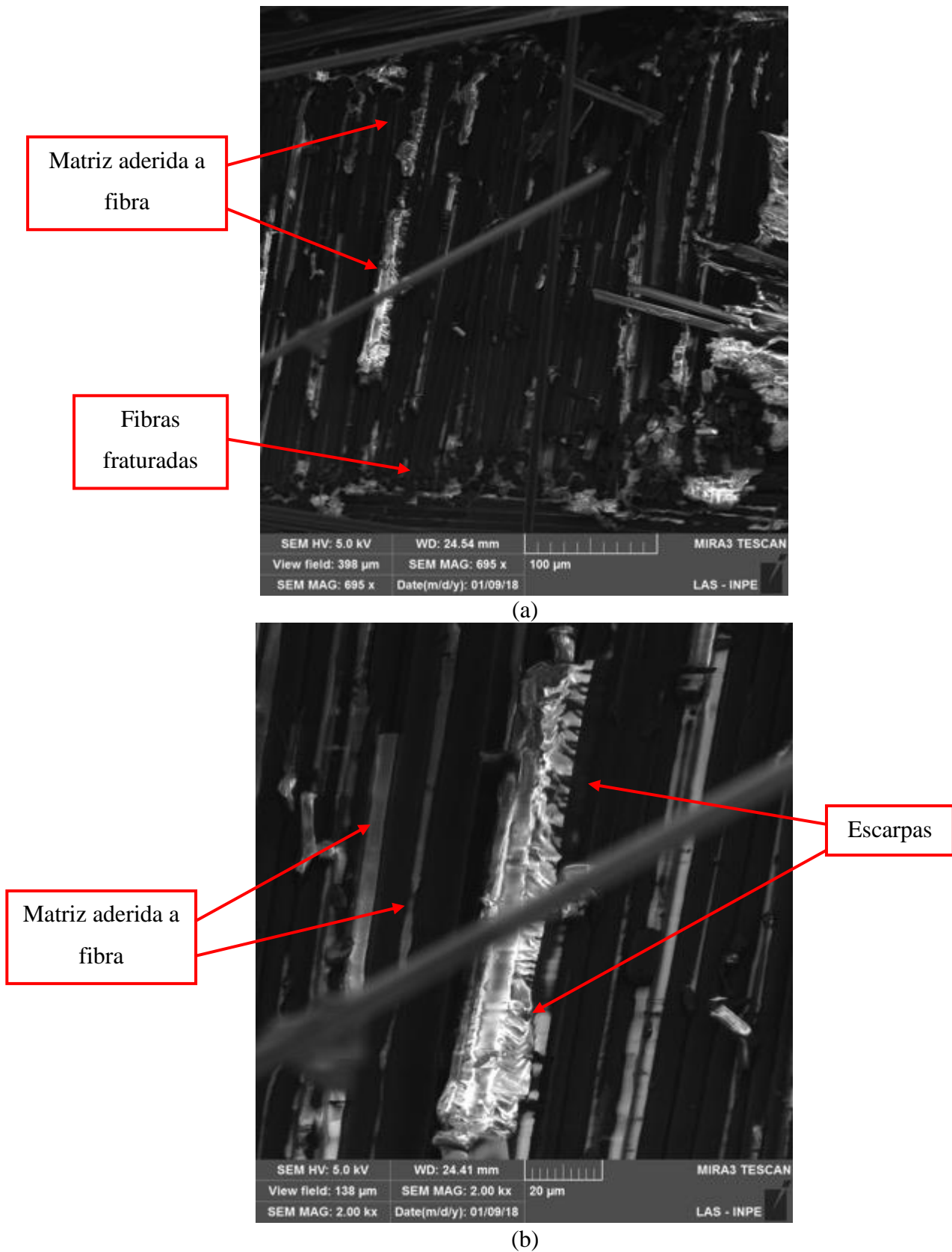


Fonte: Autor

Posteriormente, foram preparadas amostras da região da fratura (regiões em vermelho na Figura 46), para serem analisadas no MEV-FEG (*Field Emission Gun*). As micrografias obtidas para o laminado de PEI/FC são apresentadas na Figura 47 e para o laminado PEI/MWCNT/FC são apresentadas na Figura 48.

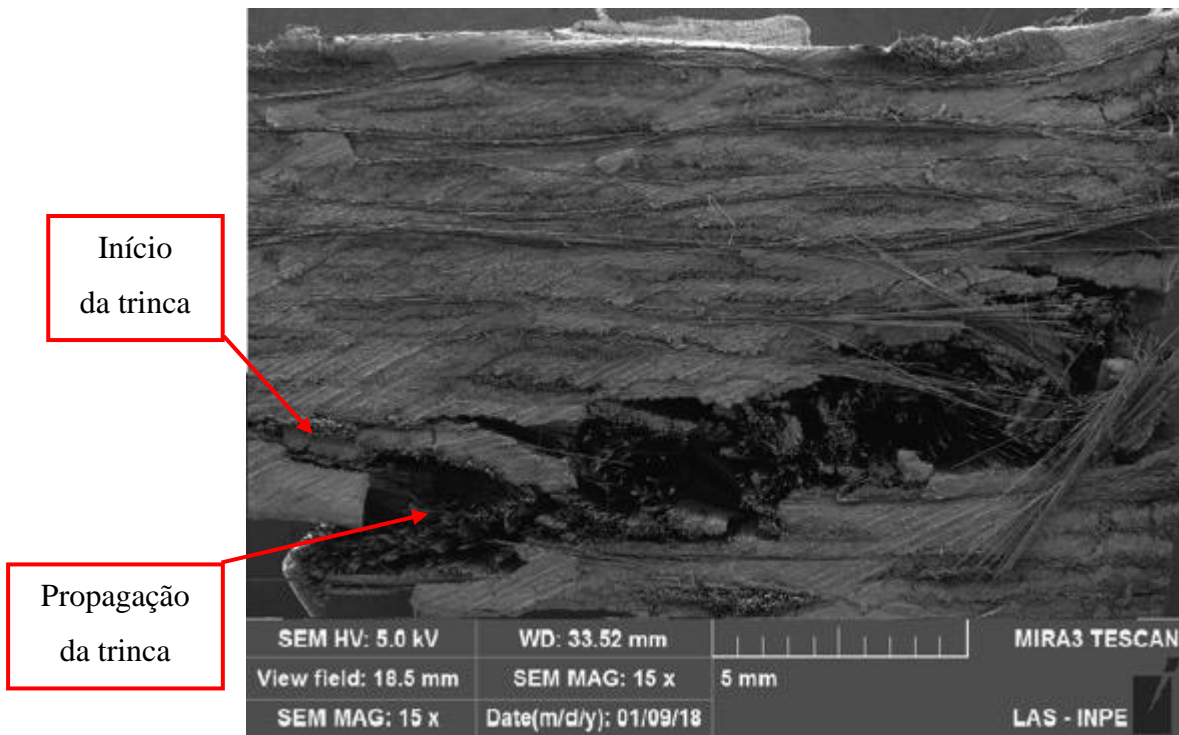
Analisando a superfície da fratura do PEI/FC apresentada na Figura 47a e Figura 47b, observa-se a presença de fibras fraturadas e a presença de matriz aderida as fibras em ambas as micrografias. Após uma maior ampliação da região fraturada (Figura 47b), além dos aspectos já observados foi possível também verificar a presença de escarpas. As escarpas são originadas a partir da separação planar das frentes das trincas, sua propagação pode ser alinhada à direção de propagação da trinca ou em frentes de trincas próximas que se propagam paralelamente. Por meio dessa análise, verifica-se que a falha ocorreu na matriz, pois foi possível observar uma boa interface entre as fibras e a mesma, o que sugere uma boa adesão interfacial no material. A fratura ocasionada nas fibras é consequência da mudança de plano da fratura, ou seja, há uma alteração de propagação da falha na matriz para um plano distanciado a um diâmetro de fibra ou mais, direcionando a propagação da falha por entre as fibras e, por fim, ocasionando uma falha translaminar nessa região (FRANCO, 2003).

Figura 47 – Micrografia da região da fratura do laminado de PEI/FC: (a) aumento de x695; (b) aumento de x2000.



Fonte: Autor

Figura 48 – Micrografia da região da fratura para o laminado de PEI/MWCNT/FC: (a) com aumento de x260 (b); com aumento de x890



(a)



(B)

Para o laminado de PEI/MWCNT/FC, de acordo com a Figura 46, verificou-se que a fratura ocorreu na mesma região, porém não houve uma fratura total das fibras. A Figura 48a apresenta uma visão geral da região da fratura, na qual se verifica o início da fratura no canto inferior esquerdo conforme indicado pela seta vermelha e sua propagação ocorre diagonalmente na amostra. Além disso, as demais regiões onde não se tem a fratura, não há arrancamento de fibras e vazios, nem regiões com detritos ou bolsas de resinas, sugerindo uma boa compactação do material e uma boa interação entre a fibra e a matriz. A partir da Figura 48b, aparentemente observa-se o início da fratura na região de encontro da trama e do urdume, no qual há uma maior concentração de tensões.

Após as análises fractográficas, conclui-se que apesar de ambos os materiais apresentarem a fratura na mesma região o material com adição de MWCNT, este sofre uma fratura aparentemente mais dúctil, ou seja, a propagação das trincas não se dá de forma rápida e a fratura de forma repentina.

4.4.5 Ensaio de fadiga

A partir da definição da carga máxima suportada pelos materiais quando submetidos à tração, foram realizados os ensaios de fadiga com o intuito de avaliar a influência da adição de MWCNT na resistência a fadiga dos compósitos processados. Importante ressaltar que os CDPs quando submetidos a fadiga nas temperaturas sub-ambiente e elevada, utilizando como referência a carga máxima obtida no ensaio de tração a temperatura ambiente, tiveram uma baixa vida em fadiga (entre 36 e 200 ciclos). Portanto, previamente a realização dos demais ensaios, um CDP de cada material e em cada temperatura foi submetido ao ensaio de tração para avaliar qual o impacto da temperatura no comportamento a tração desses materiais. A partir dos resultados obtidos verificou-se que quando o material foi submetido a tração nas temperaturas sub-ambiente (-40°C) e elevada (80°C) houve uma redução de 30 % da carga máxima. Portanto para realização dos ensaios de fadiga nessas temperaturas foi realizada uma correção de 30 %, assim sendo, os valores da carga máxima passaram de 43,35 kN para 30,10 kN para o PEI/FC e de 39,71 kN para 27,30 kN para o PEI/MWCNT/FC. A Tabela 11 apresenta os parâmetros utilizados para os ensaios de fadiga e os resultados obtidos.

Tabela 11 – Sumário das condições do ensaio de fadiga e resultados obtidos

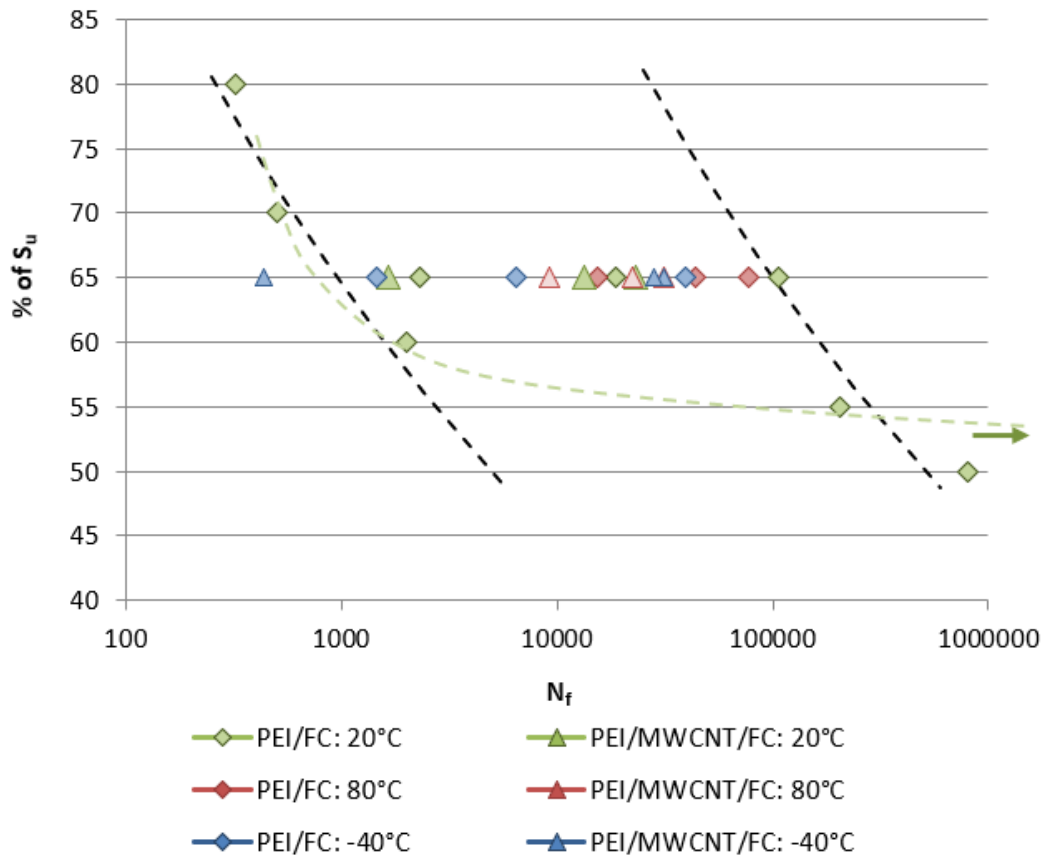
Laminado	Temperatura (°C)	Razão de Carga	% S _U	S _U (kN)	Ciclos
PEI/FC	20	0,1	50	21,67	800.000
			55	23,84	206.296
			60	26,01	2.000
			65	28,18	106.761
			65	28,18	2.303
			65	28,18	18.730
			70	30,35	500
			80	34,68	323
	-40	0,1	65	19,56	39.550
			65	19,56	6.456
			65	19,56	1.449
	80	0,1	65	19,56	44.125
65			19,56	15.360	
65			19,56	77.360	
PEI/MWCNT/FC	20	0,1	65	25,82	13.403
			65	25,82	1.643
			65	25,82	23.213
	-40	0,1	65	17,75	22.003
			65	17,75	28.317
			65	17,75	31.116
	80	0,1	65	17,75	9.145
			65	17,75	22.433
			65	17,75	31.580

Fonte: Autor.

A partir dos resultados obtidos foi possível plotar os resultados no gráfico de % S_U (Carga máxima) por número de ciclos até a ocorrência da falha, como apresenta o gráfico na Figura 49. Ao analisar a figura é possível observar certa dispersão dos resultados, que pode ser associada à heterogeneidade e anisotropia dos materiais compósitos, defeitos e imperfeições introduzidos no material durante o processamento e condições e ambiente do teste.

Sabe-se que a vida em fadiga para corpos de prova ou estrutura similares sob um mesmo nível de tensão pode ser significativamente diferente, ou seja, os resultados podem apresentar dispersões sendo esta uma das características inerentes às propriedades mecânicas de estruturas e materiais. Tal característica é observada a partir da Figura 49, dificultando a interpretação dos dados e, portanto, sendo necessária a utilização de um tratamento estatístico para auxiliar na interpretação dos mesmos (SCHIJVE, 2004).

Figura 49 – Curva S-N obtida a partir dos ensaios de fadiga para os laminados PEI/FC e PEI/MWCNT/FC.



Fonte: Autor

A função de distribuição da vida em fadiga tem recebido uma atenção considerável da literatura e, dentre as distribuições existentes, duas são as mais populares, sendo estas a normal ou Gaussiana e a de *Weibull*. A função normal de distribuição é a mais conhecida e foi utilizada neste trabalho, no qual a probabilidade de uma falha $P(x)$ foi atribuída a cada resultado obtido. Portanto, os resultados de cada condição foram classificados em ordem crescente de magnitude, com os números de classificação de $i = 1$ a $i=n$ e a estimativa estatística para cada $P(x)$ foi (SCHIJVE, 2004):

$$P_f(x_i) = \frac{i - 0,3}{n + 0,4} \quad (16)$$

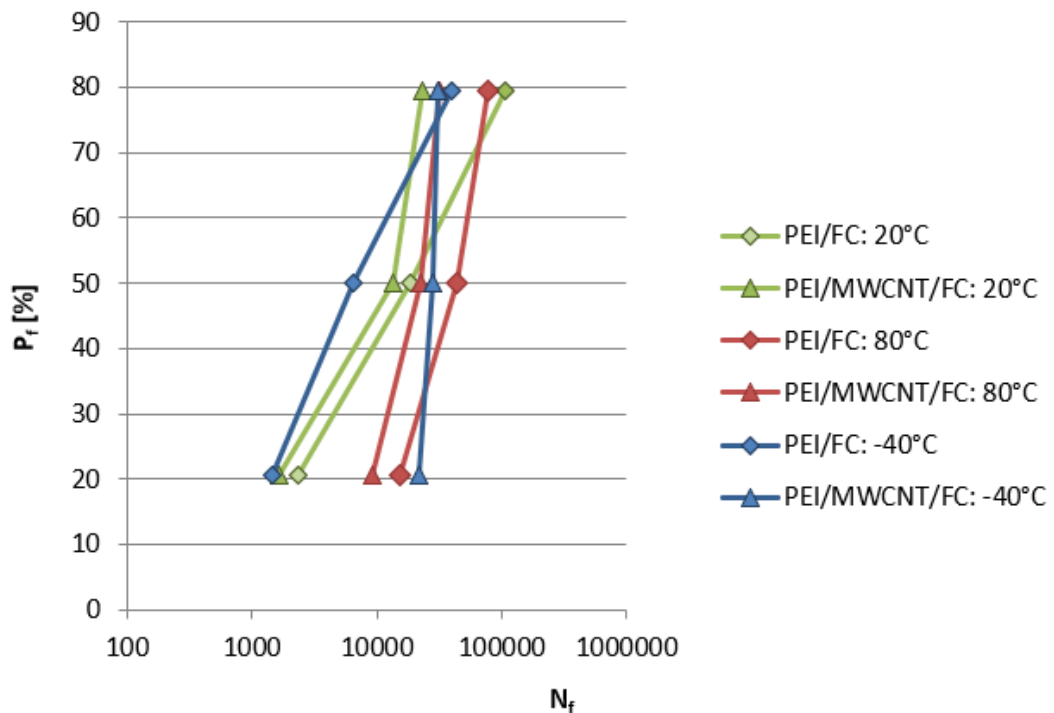
A Tabela 12 apresenta a classificação, a $P_f(x)$ e N_f (número de ciclos até a falha) apenas para os CDPs submetidos ao ensaio de fadiga a 65 % da carga máxima e, a partir dessas informações, foi possível plotar o gráfico $P_f(x) \times N_f$, apresentado na Figura 50.

Tabela 12 – Classificação, $P_f(x)$ e N_f obtidos a partir da distribuição normal para os laminados de PEI/FC e PEI/MWCNT/FC

Laminado	Temperatura	i	P_f	N_f
PEI/FC	-40°C	1	20,6	1.449
		2	50,0	6.456
		3	79,4	39.550
	20°C	1	20,6	2.303
		2	50,0	18.730
		3	79,4	106.761
	80°C	1	20,6	15.360
		2	50,0	44.125
		3	79,4	77.360
PEI/FC/MWCNT	-40°C	1	20,6	22.003
		2	50,0	28.317
		3	79,4	31.116
	20°C	1	20,6	1.643
		2	50,0	13.403
		3	79,4	23.213
	80°C	1	20,6	9.145
		2	50,0	22.433
		3	79,4	31.580

Fonte: Autor

Figura 50 – Gráfico de P_f x N_f para os laminados PEI/FC e PEI/MWCNT/FC.



Fonte: Autor

A partir dos resultados apresentados na Figura 50 é possível observar que à temperatura ambiente (20°C) a adição de MWCNT não influenciou significativamente na resistência à fadiga do laminado, ocasionando apenas uma pequena redução da resistência se comparado com o material sem a adição do nanoreforço. Este comportamento pode estar associado a presença de aglomerados de MWCNT, o que gera uma maior concentração de tensões nessas regiões, promovendo uma falha prematura.

Tomando como referência os resultados obtidos a temperatura ambiente e comparando com os obtidos a temperatura elevada (80°C), observa-se que ambos os materiais apresentaram um aumento na resistência à fadiga. Este comportamento pode estar associado ao teste ter sido realizado com uma porcentagem de carga inferior a 65%, uma vez que apenas um CDP de cada material foi submetido ao teste estático para definição da carga máxima e realização das correções necessárias. Apesar desse aumento, o material com adição de MWCNT apresenta uma menor resistência à fadiga se comparado ao material sem o nanoreforço. A temperatura sub-ambiente (-40°C) verifica-se que os CDPs de PEI/MWCNT/FC possuem uma resistência à fadiga superior ao PEI/FC a mesma temperatura e também a ambos os laminados a temperatura ambiente.

Após os ensaios mecânicos de fadiga foram realizadas as análises fractográficas dos CDPs, com o objetivo de avaliar os modos de falha e avaliar a influência da adição de MWCNT no aspecto da fratura. Primeiramente, foi realizada uma inspeção visual para a identificação dos aspectos macroscópicos da fratura. A Figura 51 apresenta os corpos de prova após os ensaios de fadiga. A partir desta análise, visualmente, é possível observar que na Figura 51a há uma diferença nos mecanismos da fratura; no caso do CDP de PEI/FC verifica-se que a amostra sofreu delaminação na região central e em toda a sua espessura, enquanto o CDP de PEI/MWCNT/FC teve sua fratura mais próxima a região do tab, tendo sua fratura total, ou seja, separando as duas partes do CDP após a fratura. A Figura 51b indica os CDPs após o ensaio de fadiga em temperatura sub-ambiente onde ambos os laminados apresentaram uma fratura total, porém o PEI/FC teve sua fratura mais próxima ao tab enquanto o PEI/MWCNT/FC teve sua fratura na região central. Por fim, para os CDPs submetidos a fadiga em temperatura elevada (Figura 51c), verifica-se que ambas as fraturas se encontram próximas ao tab, porém o material PEI/FC aparentemente possui uma fratura mais frágil, no qual ocorre a fratura total do CDP enquanto que para o PEI/MWCNT/FC ocorre a fratura da matriz, porém as fibras permanecem unindo as duas partes do CDP.

Figura 51 – Corpos de prova de PEI/FC e PEI/MWCNT/FC após os ensaios de fadiga: (a) temperatura ambiente; (b) sub-ambiente; e (c) elevada.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor

Após a inspeção visual dos CDPs, foram realizadas as análises microscópicas utilizando o MEV-FEG disponível no INPE. Para a realização das análises as amostras foram obtidas das regiões em vermelho apresentadas na Figura 51. Importante ressaltar que a amostra de PEI/FC submetida ao ensaio de fadiga a temperatura ambiente não foi analisada no MEV-FEG e sim em um estereoscópio, devido à grande região de delaminação que impossibilita a análise da

superfície da fratura e identificação dos aspectos de falha nessa região. Além disso, devido ao fato das fibras de carbono estarem soltas, sem direção e recobrimo grande parte da superfície da fratura, as micrografias foram obtidas das regiões que permitiram a identificação dos aspectos da fratura.

A análise microscópica foi dividida em 3 conjuntos, ou seja, foi dividida de acordo com as temperaturas ambiente, sub-ambiente e elevada. A Figura 52 e a Figura 53 apresentam a estereoscopia e micrografias das amostras submetidas a fadiga em temperatura ambiente. A partir da Figura 52 verifica-se a presença da delaminação entre as camadas, confirmando o que foi observado visualmente. A delaminação nesse caso se inicia nas bordas das camadas superficiais e tem sua propagação para as demais camadas, devido a delaminação de todas as camadas ocorrer rapidamente uma redução da carga durante o ensaio de fadiga, fazendo com que o ensaio seja interrompido. Consequentemente, ao final do ensaio as amostras apresentaram delaminação total das camadas, no qual a fratura da matriz ocorreu primeiro e as fibras soltas na região da fratura mantêm o CDP unido.

Figura 52 – Estereoscopia da região da fratura do CDP de PEI/FC submetido a fadiga em temperatura ambiente.

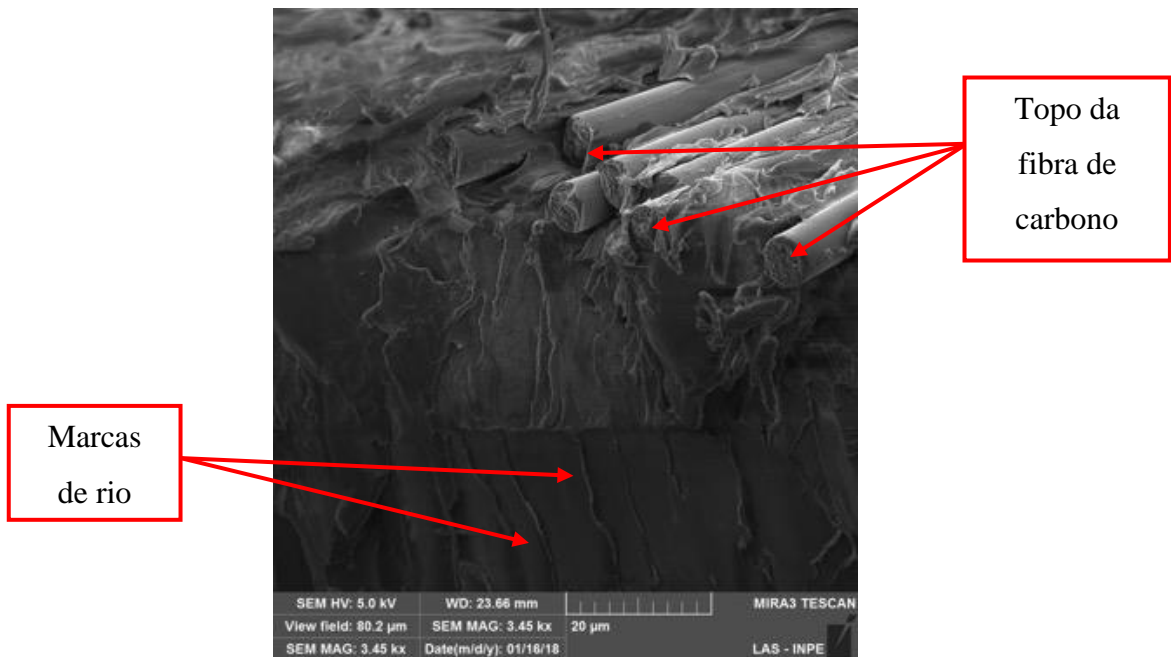


Fonte: Autor

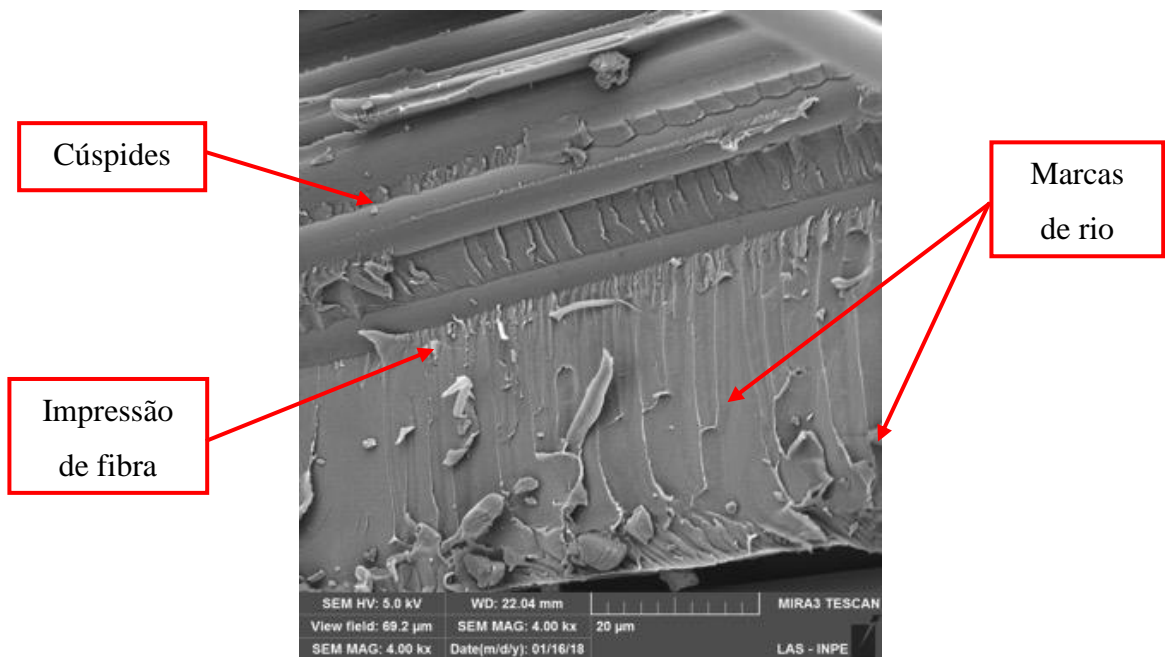
A Figura 53a mostra uma região da fratura que permite a identificação do topo das fibras de carbono e uma região com os aspectos presente na matriz. Na região da matriz se observa que há uma boa adesão interfacial no CDP, pois a interface matriz e fibra apresentam-se com uma boa qualidade. Nessa região de matriz também se tem a presença de marcas de rio. Marcas que são ocasionadas basicamente pela unificação progressiva de vários planos de fratura vizinhos, tais planos são pequenos e desordenados durante a falha. Na Figura 53b, também uma

região de matriz, encontram-se marcas de rios, impressão de fibras e cúspides. A região de cúspides é gerada por impulsos das cargas aplicadas sobre a superfície das fibras durante a abertura do CDP que induz nesta região um carregamento de cisalhamento interlaminar na interface entre a fibra e matriz (CANDIDO et al, 2012).

Figura 53 – Micrografias da região da fratura do CDP de PEI/MWCNT/FC submetido a fadiga em temperatura ambiente com aumento de (a) 3450 x e (b) 4400 x.



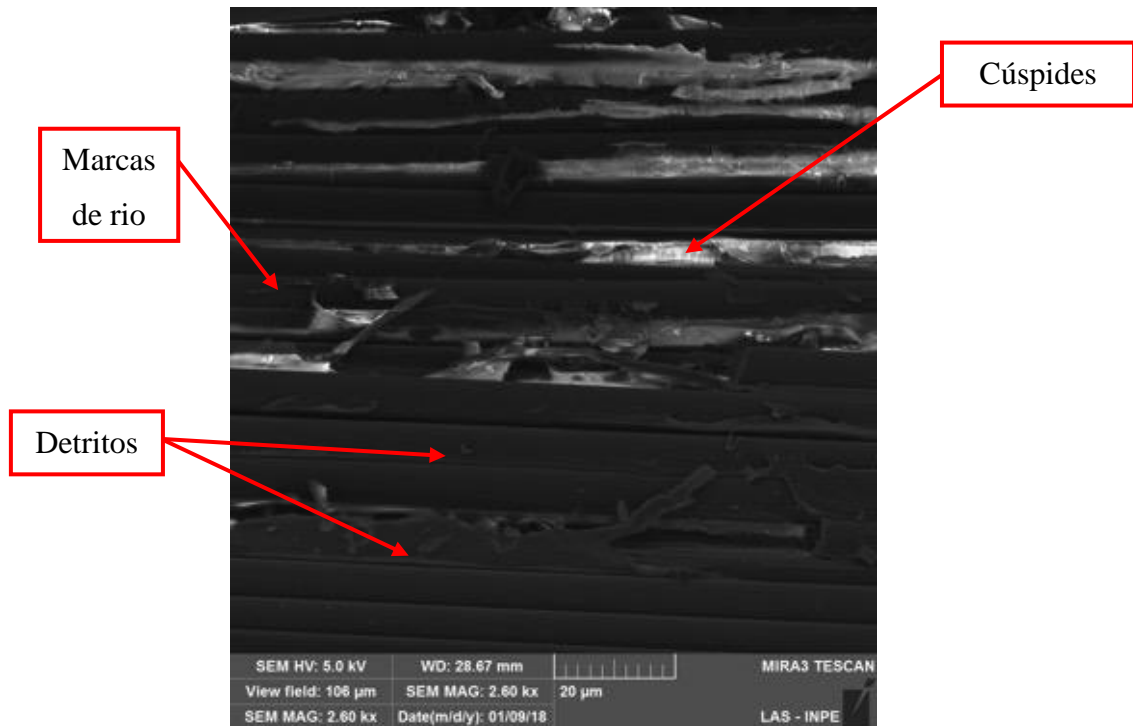
(a)



(b)

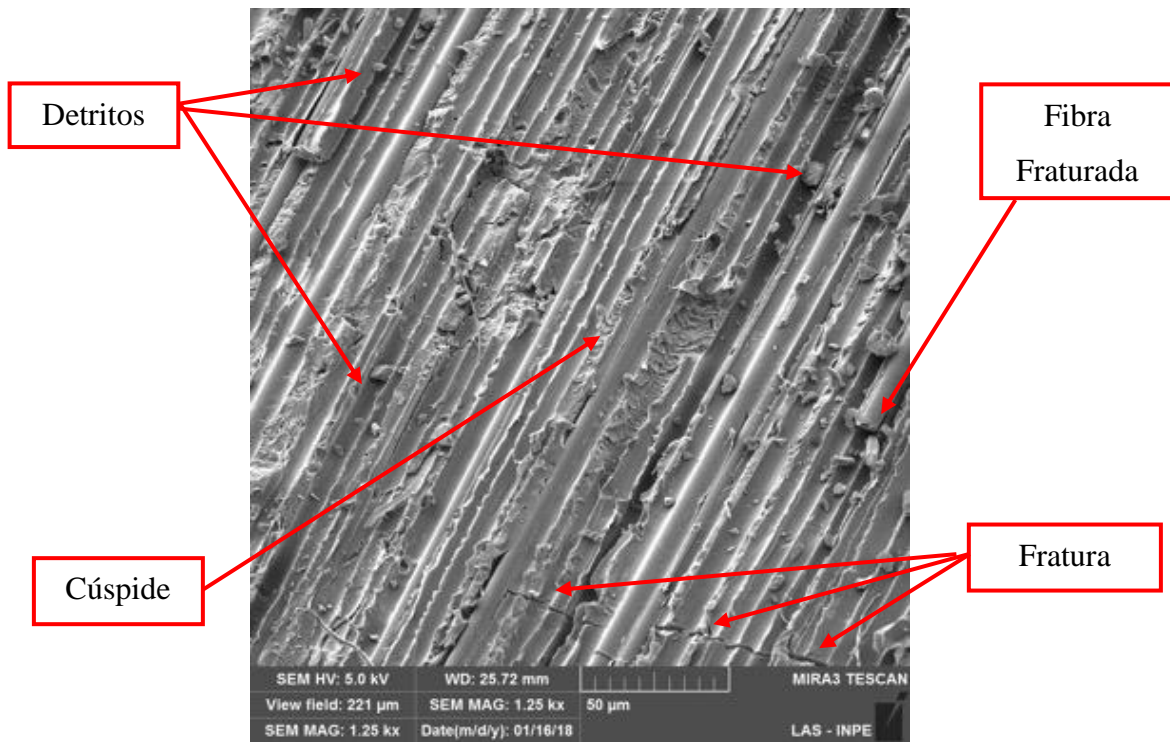
A Figura 54 e a Figura 55 apresentam as micrografias para os CDPs de PEI/FC e PEI/MWCNT/FC, respectivamente, após os ensaios de fadiga a temperatura sub-ambiente. Na superfície da fratura do CDP de PEI/FC (Figura 54), observa-se a presença de poucas regiões com cúspides e a presença de detritos provenientes da fratura da matriz. Já na superfície da fratura do CDP de PEI/MWCNT/FC (Figura 55), encontram-se os seguintes aspectos: cúspides, fibra fraturada, fratura na matriz e detritos provenientes da fratura da matriz. Ambos os CDPs possuem alguns aspectos semelhantes na superfície da fratura e foi visualmente observado que a fratura do material ocorre em regiões diferentes. No caso do PEI/FC a fratura ocorre próxima ao tab enquanto para o PEI/MWCNT/FC a fratura se dá na região central do material.

Figura 54 – Micrografia da região da fratura do CDP PEI/FC submetido a fadiga em temperatura sub-ambiente.



Fonte: Autor

Figura 55 - Micrografias da região da fratura do CDP de PEI/MWCNT/FC submetido a fadiga em temperatura sub-ambiente.



Fonte: Autor

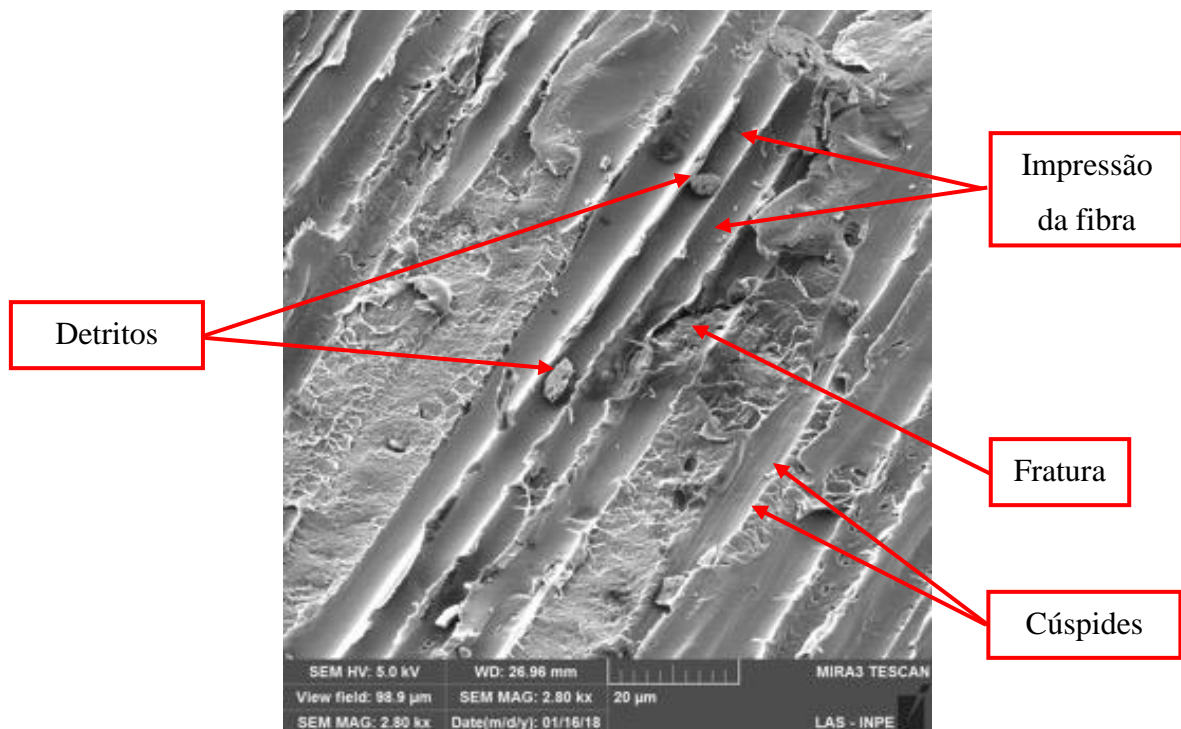
A Figura 56 e a Figura 57 apresentam as micrografias da superfície da fratura para o PEI/FC e PEI/MWCNT/FC, respectivamente, após os ensaios de fadiga a temperatura elevada. Na superfície da fratura do PEI/FC encontram-se fibras fraturadas, uma pequena região com a presença de escarpas e uma grande quantidade de detritos provenientes da fratura da matriz. Nesse CDP verifica-se que há uma boa interface entre as fibras e matriz, pois é possível verificar que há uma boa molhabilidade das fibras na matriz polimérica. A Figura 57 mostra que na superfície da fratura do PEI/MWCNT/FC as fibras foram arrancadas no momento da fratura, novamente houve a presença de detritos provenientes da fratura da matriz, cúspides e também é possível observar que houve a fratura da matriz em uma determinada região.

Figura 56 - Micrografia da região da fratura do CDP PEI/FC submetido a fadiga em temperatura elevada.



Fonte: Autor

Figura 57 – Micrografias da região da fratura do CDP de PEI/MWCNT/FC submetido a fadiga em temperatura elevada.



Fonte: Autor

Após as análises fractográficas realizadas verificou-se que:

- A temperatura ambiente o PEI/FC sofreu delaminação na região central do CDP ao longo de toda a sua espessura, enquanto que PEI/MWCNT/FC teve sua fratura próxima ao tab, sendo possível analisar os aspectos da superfície da fratura. Tal diferença no modo de falha sugere que a adição de MWCNT tenha melhorado a resistência interlaminar do material, como observado nos ensaios de CST e ILSS;
- A temperatura sub-ambiente verificou-se, de forma macroscópica, que a região da fratura para o PEI/FC ocorreu na região próxima ao tab, enquanto para o PEI/MWCNT/FC ocorreu na região central do CDP. Analisando a superfície da fratura, a adição de MWCNT alterou alguns aspectos da fratura do material;
- A temperatura elevada ambos os materiais apresentaram a fratura na região próxima ao tab, além do material com a presença de MWCNT possuir aspectos diferentes na região da fratura, macroscopicamente é possível observar que a fratura para o PEI/MWCNT/FC aparenta ser mais dúctil se comparado ao PEI/FC.

5 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados apresentados nesta dissertação se destacam as seguintes conclusões:

- A análise de FT-IR realizada confirmou a eficácia da funcionalização dos nanotubos de carbono com o grupo carboxílico (COOH). A incorporação de tais grupos funcionais facilitou a formação de ligações de hidrogênio entre os CNTs e os átomos eletronegativos (-O e -H) presentes na cadeia polimérica do PEI. Além disso, a funcionalização do nanoreforço favorece a obtenção de interação interfacial forte entre o polímero e o CNT;
- O presente trabalho mostrou que o processamento de compósitos nanoestruturados de PEI/MWCNT por meio da técnica de mistura em solução é viável, uma vez que as análises térmicas de TGA e DMA realizadas evidenciam que os MWCNT foram bem dispersos na matriz polimérica, o que influenciou positivamente na estabilidade térmica e nas propriedades viscoelásticas do material;
- A análise morfológica do filme de PEI/MWCNT mostrou que há uma boa dispersão dos MWCNT na matriz polimérica, apresentando apenas alguns aglomerados que são devido a interações de van der Waals. Além disso, a adição de MWCNT promoveu a organização da cadeia polimérica amorfa, com a formação de pseudo-cristais;
- A utilização do surfactante Triton X-100 gerou um efeito plasticizante na matriz polimérica reduzindo a sua T_g em aproximadamente 22°C e, conseqüentemente, aumentando a molhabilidade da mesma, favorecendo a impregnação nas fibras de carbono e resultando em um material com uma consolidação mais homogênea após o processamento via moldagem por compressão a quente. Tal fato foi comprovado pela inspeção ultrassônica;
- O compósito nanoestruturado de PEI/MWCNT/FC, comparado ao PEI/FC, apresentou um aumento de E' que está relacionado a um provável aumento na rigidez do material. Além disso, verifica-se uma melhora na capacidade de amortecimento do material apresentada pelo aumento do valor de $\tan \delta$.
- A partir dos resultados provenientes dos ensaios de ILSS e CST verificou-se que a adição de MWCNT no compósito gerou uma melhoria de 16 % e 58 %, respectivamente. Para o ensaio de CST, os valores obtidos foram inferiores aos valores esperados, devido

a ausência da força de cisalhamento por compressão e presença de esforços por flexão na amostra;

- Analisando os resultados obtidos a partir do ensaio de tração constatou-se que a adição de MWCNT promoveu um aumento de 5 % na resistência a tração e 2% no módulo de elasticidade do material. A melhoria gerada no laminado nanoestruturado não foi significativa e sabe-se que a melhoria no comportamento mecânico dos materiais quando submetidos a tração a partir da adição de MWCNT pode estar associado a diversos fatores tais como: tipo; fonte; pureza; relação de aspecto; concentração; orientação e grau de dispersão dos nanotubos, e também depende da natureza da matriz polimérica;
- A resistência à fadiga dos materiais PEI/FC e PEI/MWCNT/FC foram avaliadas nas temperaturas ambiente (20°C), sub-ambiente (-40°C) e elevada (80°C). A partir dos resultados encontrados foi observado que a adição de MWCNT não influenciou significativamente na resistência a fadiga dos materiais quando analisado em temperatura ambiente e elevada, e sim houve uma redução da propriedade nessas condições. Porém, quando submetido a fadiga em temperatura sub-ambiente, a adição MWCNT favoreceu e gerou uma melhoria na resistência a fadiga dos materiais.
- Por fim, foi realizada a análise fractográfica, na qual em escala macroscópica a fratura do material com adição de MWCNT possui um aspecto mais dúctil, de modo que a fratura ocorreu em regiões diferentes. Em escala microscópica também foi possível observar a diferença nos aspectos da fratura e confirmar que a fratura para os materiais com a presença de MWCNT é mais dúctil.

5.1 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Industrialização do processo de obtenção de compósitos nanoestruturados de PEI/MWCNT/FC;
- Realizar a orientação dos nanotubos de carbono a partir da utilização de um campo magnético durante a etapa de secagem do solvente;
- Analisar a ocorrência de degradação dos nanotubos de carbono após a utilização da ultrassonificação de alta potência;
- Levantar a curva de fadiga completa para o material a temperatura sub-ambiente, ambiente e elevada.

5.2 PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA

5.2.1 Trabalhos publicados em congressos

1. Santos, L. F. P.; Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. **Processamento e avaliação da qualidade de compósitos PEI/Fibra de Carbono/MWCNT**. 14º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, Águas de Lindóia – SP, 2017.
2. Ribeiro, B.; Santos, L. F. P.; Costa, M. L.; Botelho, E. C. **Avaliação das Propriedades mecânicas de compósitos nanoestruturados multifuncionais de PEI/FC/BP**. 14º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, Águas de Lindóia – SP, 2017.

5.2.2 Trabalhos publicados em periódicos

1. Santos, L. F. P.; Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. **Processing, thermal and mechanical behaviour of PEI/MWCNT/carbon fiber nanostructured laminates**. Materials Research Express, 4, 2017, p. 111037.
2. Ribeiro, B.; Santos, L. F. P.; Santos, A. L.; Costa, M. L.; Botelho, E. C. **Thermal decomposition kinetic study of Multi Walled Carbon Nanotube buckpaper reinforced poly (ether-imide) composites**. Journal of Thermoplastic Composites Materials, 2017, p. 1-14.
3. Rojas, J. A.; Santos, L. F. P.; Costa, M. L.; Ribeiro, B.; Botelho, E. C. **Moisture and temperature influence on mechanical behavior of PPS/Buckpapers carbono fiber laminates**. Materials Research Express, 4, 2017, p. 075302.

5.2.3 Trabalhos publicados em periódicos vinculados a outros projetos

1. Carrara, V.; Januzi, R. B.; Makita, D. H; Santos, L. F. P.; Sato, L. S. **The itasat cubesat development and design.** Journal of Aerospace Technology and management, 9, 2017, pp. 147-156.

REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, A. B. R. M. **Otimização do processo de soldagem por resistência elétrica em compósitos PEI / fibras contínuas para aplicações aeronáuticas**. 2015. 200f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2015.
- ADAMS, F. C.; BARBANTE, C. Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 86, p. 3-13, mai. 2003.
- AL-HAMADANI, Y. A. J.; CHU, K. H.; SON, A.; HEO, J.; HER, N.; JANG, M.; YOON, Y. Stabilization and dispersion of carbon nanomaterials in aqueous solutions: A review. **Separation and Purification Technology**, Inglaterra, v. 156, p. 861–874, nov. 2015.
- ANDREUCCI, R. **Ensaio por ultrassom**. Ed. Abeni, maio 204, 103.
- ASHRAFI, B et al. Processing and properties of PEEK/glass fiber laminates: effects of addition of single-walled carbon nanotubes. **Composites part A: applied science and manufacturing**, Inglaterra, v. 43, p. 1267-1279, aug. 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3039/D3039M – 14**: standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials. West Conshohocken-PA, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3479/D3479M – 96**: standard test method constituent of composite materials. West Conshohocken-PA, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3171- 15**: standard test method constituent content of composite materials. West Conshohocken-PA, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2344/D2344M**: standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates. West Conshohocken-PA, 2016.
- ATIEH, M. A.; BAKATHER, O. Y.; AL-TAWBINI, B.; BUKHARI, A. A.; ABUILAIWI F, A.; FETTOUHI, M. B. Effect of carboxylic functional group functionalized on carbon nanotubes surface on the removal of lead from water. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2010 p. 1-9, dez. 2010.
- BAKER, A; DUTRON, S.; KELLY, D. Composite materials for aircraft structure. In: __. **Mechanical property measurement**. Virginia: AIAA Education series, 2004. p. 217-238.
- BATISTA, N. L. **Estudo do efeito da cristalinidade nas propriedades mecânicas de compósitos termoplásticos com aplicações aeronáuticas**. 2015. 180f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2015.
- BHAUMIK, S. K.; SUJATA, M.; VENKATASWAMY, M. A. Fatigue failure of aircraft components. **Engineering Failure Analysis**, Oxford, v. 15, p. 675–694, out. 2007.

BHUSHAM, B. Springer Handbook of Nanotechnology. In: MONTHIOUX, M.; SERP, F.; FLAHAUL, E.; RAZAFINAMANANA, M.; LAURENT, C.; PEIGNEY, A.; BROTO, J.M (ed.). **Introduction to carbon nanotube**. USA: Ohio State University, 2010. p. 43-112.

BÖGER, L. SUMFLETH, J.; HEDEMANN, H.; SCHULTE K. Improvement of fatigue life by incorporation of nanoparticles in glass fiber reinforced epoxy. **Composites part A: applied science and manufacturing**, Kidlington, v.41, n.10, p. 1419-1424, jun. 2010.

BORREGO, L. P.; COSTA, J. D. M.; FERREIRA, J. A. M.; SILVA, H. Fatigue behaviour of glass fibre reinforced epoxy composites enhanced with nanoparticles. **Composites part B: engineering**, Kidlington, v. 62, p. 65–72, jun. 2014.

BOTELHO, E. C. **Processamento e caracterização de compósitos de resina fenólica com nanotubos de carbono com aplicações aeroespaciais**. 2011. 179f. Tese (Livre Docência em Processamento de Compósitos) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2011.

BRAY, D. E.; STANLEY, R. K. Nondestructive Evaluation: A tool in desing, manufacturing and servisse. In: ____. **Ultrasonic circuitry and transducers**. USA: CRC Press Inc., 1997, p. 87-102.

GREENHALGH, E. S. Failure analysis and fractography of polymer composites. In: ____. **Introduction to failure analysis and fractography of polymer composites**. New York: CRC Press, 2009, p. 1-22.

BRUNNER, A. J.; STELZER, S.; PINTER, G.; TERRASI, G. P. Cyclic fatigue delamination of carbon fiber-reinforced polymer-matrix composites: data analysis and design considerations. **International Journal of Fatigue**, Guildford, v.83, p. 293-299, out. 2015.

CALCAGNO, B. O.; HART, K. R.; CRONE, W. C. Calendering of metal/polymer composites: an analytical formulation. **Mechanics of Materials**, Amsterdam, v. 93, p. 252-272, dez. 2015.

CANDIDO, G. M; REZENDE, M. C.; DONADON, M. V.; ALMEIDA, S. F. M. Fractografia de compósito estrutural aeronáutico submetido à caracterização de tenacidade à fratura interlaminar em modo I. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, p. 41-53, mar. 2012.

CATSMAN, P. **Polyetherimide (PEI): substituting metal**. Alemanha: Kunststoffe, 2005, p.143-147.

CHARALAMBOUS, G.; ALLEGRI, G.; HALLETT, S. R. Temperature effects on mixed mode I/II delamination under quasi-static and fatigue loading of a carbon/epoxy composite. **Composites part A: applied science and manufacturing**, Kindlington, v. 77, p 75–86, jun. 2015.

CHEN, C. **The manufacture of polymer nanocomposite materials using supercritical carbon dioxide**. 2011. 265 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade do Instituto Politécnico da Virgínia e Universidade Estadual, Blacksburg, 2011.

CHOI, Y. S.; CHOI, M. H.; WANG, K. H.; KIM, S. O.; KIM, Y. K.; HUNG, I. J. Synthesis of exfoliated PMMA/Na-MMT nanocomposites via soap-free emulsion polymerization. **Macromolecules**, Easton, v. 34, p. 8978-8985, abr. 2011.

CONEJO, L. S. **Obtenção e caracterização térmica de compósitos nanoestruturados de resina fenol-furfurílica/CNT**. 2015. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2015.

CORIMAYTA, A. P. Nanotubos de carbono. **Revista de Información Tecnología**, nov. 2011. Disponível em: <http://www.revistasbolivianas.org.bo/scielo.php?pid=S1997-40442010000200003&script=sci_arttext&tlng=es>. Acesso em: 20 aug. 2017.

CORONADO, P.; ARGÜELLES, A.; VIÑA, J.; VIÑA, I. Influence of low temperatures on the phenomenon of delamination of mode I fracture in carbon-fibre/epoxy composites under fatigue loading. **Composite structures**, Oxford, v. 112, p. 188-193, jun. 2014.

CORONADO, P.; ARGÜELLES, A.; VIÑA, J.; MOLLÓN, V.; VIÑA, I. Influence of temperature on carbon-epoxy composite subjected to static and fatigue loading under mode I delamination. **International Journal of Solids and Structure**, v. 49, p. 2934-2940, jun. 2012.

COSTA, G. G. **Avaliação da influência dos ciclos térmicos nas propriedades dos compósitos termoplásticos de PPS e PEI com fibras de carbono e vidro conformados por prensagem a quente**. 2006. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2006.

CROMER, B. M.; SCHEEL, S.; LUINSTRA, G. A.; COUGHLIN, E. B.; LESSER, A. J. In-situ polymerization of isotactic polypropylene-nanographite nanocomposites. **Polymer**, United Kingdom, v. 80, p. 275–281, nov. 2015.

DALCANALE, F.; GROSSENBACHER, J.; BLUGAN, G.; GULLO, M. R.; BRUGGER, J.; TEVAEARAI, H.; KUEBLER, J. Rapid carbon nanotubes suspension in organic solvents using organosilicon polymers. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 470, p. 123–131, maio 2016.

DESAI, A. V.; HAQUE, M. A. Mechanics of the interface for carbon nanotube-polymer composites. **Thin-Walled Structures**, Essex, v. 43, n. 11, p. 1787–1803, ago. 2005.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M.; MARCO, C.; GÓMEZ-FATOU, M. A.; ELLIS, G. J. Multiscale fiber-reinforced thermoplastic composites incorporating carbon nanotubes: A review. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 18, n. 2, p. 62–80, jun. 2013.

DONG, H.; LI, Z.; WANG, J.; KARIHALOO, B. L. A new fatigue failure theory for multidirectional fiber-reinforced composite laminates with arbitrary stacking sequence. **International Journal of Fatigue**, Guildford, v. 87, p. 294–300, fev. 2016.

DONG, J.; KIM, B.; LOCQUET, A.; MCKEON, P.; DECLERCQ, N.; CITRIN, D. S. Nondestructive evaluation of forced delamination in glass fiber-reinforced composites by

terahertz and ultrasonic waves. **Composites part B: engineering**, Inglaterra, v. 79, p. 667–675, mai. 2015.

FERREIRA, F. V.; FRANCESCHI, W.; MENEZES, B. R. C.; BRITO, F. S.; LOZANO, K.; COUTINHO, A. R.; CIVIDANES, L. S.; THIM, G. P. Dodecylamine functionalization of carbon nanotubes to improve dispersion, thermal and mechanical properties of polyethylene based nanocomposites. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 410, p 267-277, mar. 2017.

FERREIRA, F. V.; FRANCISCO, W.; DE MENEZES, B. R. C.; CIVIDANES, L. D. S.; COUTINHO, A. D. R.; THIM, G. P. Carbon nanotube functionalized with dodecylamine for the effective dispersion in solvents. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 357, p. 2154–2159, set. 2015.

FIM, F. G.; RADAELLI, G.; AZAMBUJA, D. S.; GALLAND, G. B. Comparação entre nanocompósitos de polietileno/nanotubos de carbono e polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos por polimerização *in situ*. **Polímeros**, São Carlos, v. 24, p. 373-380, maio 2014.

FRANCO, L. A. L.; GRAÇA, M. L. A.; SILVA, F. S. Fractography analysis and fatigue of thermoplastic composite laminates at different environmental conditions. **Materials Science & Engineering A**, v. 488, p. 505-513, nov. 2007.

FRANCO, L. A. L. **Análise fractográfica de compósitos poliméricos estruturais**. 2003. 169 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.

GANTER, M. J.; LANDI, B. J.; WORMAN, J. J.; SCHAUERMAN, C. M.; CRESS, C. D.; RAFFAELLE, R. P. Variation of single wall carbon nanotube dispersion properties with alkyl amide and halogenated aromatic solvents. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 116, n.1, p. 235–241, mar. 2009.

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

GOH, P. S.; NG, B. C.; ISMAIL, A. F.; AZIZ, M.; SANIP, S. M. Surfactant dispersed multi-walled carbon nanotube/polyetherimide nanocomposite membrane. **Solid State Sciences**, Paris, v. 12, p. 2155-2162, out. 2010.

GONZÁLEZ, I.; EGUIAZÁBAL, J. I. Widely dispersed PEI-based nanocomposites with multi-wall carbon nanotubes by blending with a masterbatch. **Composites part A: applied science and manufacturing**, Kidlington, v. 53, p. 176–181, jun. 2013.

GREENHALGH, E. S. Failure analysis and fractography of polymer composites. In: ___. **Introduction to failure analysis and fractography of polymer composites**. Washington: CRC Press, p. 1-22, 2009.

GRIMMER, C. S.; DHARAN, C K H. Enhancement of delamination fatigue resistance in carbon nanotube reinforced glass fiber/polymer composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 70, p. 901-908, fev. 2010.

HEXCEL. **Hexcel woven reinforcements**. Disponível em:

<<http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Reinforcements/Woven-Reinforcements>>.

Acesso em: 20 set. 2017.

HOSFORD, W. F. Mechanical behavior of materials. In: _____. **Tensile testing**. United States of America: Cambridge University press, 2005, p.39-53.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. **Governo vai investir R\$ 440 milhões em nanotecnologia**.

Disponível

em:

<<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=%20010175040316>>

Acesso: 16 nov. 2016

IJIMA, S. Helical microtubes of graphitic carbon. **Nature**, Londres, v. 354, n. 7, p. 56-58, nov. 1991.

ISLAM, N.; MIYAZAKI, K. An empirical analysis of nanotechnology research domains.

Technovation, Essex, v. 30, n. 4, p 229–237, out. 2010.

ISMAIL, K. I.; SULTAN, M. T. H.; SHAH, A. U. M.; MAZLAN, N.; ARIFFIN, A. H. Tensile properties of hybrid biocomposite reinforced epoxy modified with carbon nanotube(CNT).

BioResources, v. 13, p. 1787-1800, 2018.

JOLLIVET, T.; GREENHALGH, D. E. Fractography, a powerful tool for identifying and understanding fatigue in composite materials. **Procedia Engineering**, v. 133, p. 171-178, 2015.

KADLEC, M.; NOVÁKOVÁ, L.; MLCH, I.; GUADAGNO, L. Fatigue delamination of carbon fabric / epoxy laminate with carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 131, p. 32-39, mai. 2016.

KATUNIN, A.; DRAGAN, K.; DZIENDZIKOWSKI, M. Damage identification in aircraft composite structures: A case study using various non-destructive testing techniques.

Composite Structures, Oxford, v. 127, p.1–9, fev. 2015.

KAWAI, M.; TAKEUCHI, H.; TAKETA, I.; TSUCHIYA, A. Effects of temperature and stress ratio on fatigue life of injection molded short carbon fiber-reinforced polyamide composite.

Composites part A: applied science and manufacturing, Kidlington, v. 98, p. 9-24, jul. 2017.

KIM, M.; PARK, Y. B.; OKOLI, O. I.; ZHANG, C. Processing, characterization, and modeling of carbon nanotube-reinforced multiscale composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, p. 335–342, out. 2008.

KNOLL, J. B.; RIECKEN, B. T.; KOSMANN, N.; CHANDRASEKARAN, S.; SCHULTE, K.; FIEDLER, B. The effect of carbon nanoparticles on the fatigue performance of carbon fibre reinforced epoxy. **Composites part A: applied science and manufacturing**, Kidlington, v. 67, p. 233-240, set. 2014.

LI, J.; BAI, T. The addition of polyethylene/polyamine surface treated carbon nanotube on the interfacial adhesion of carbon fiber reinforced polyimide composites. **Polymer Plastics Technology Engineering**, v. 50, p. 1393-1397, set. 2011.

LOOS, M. R. Nanociência e nanotecnologia: compósitos termofixos reforçados com nanotubos de carbono. In: _____. **Nanociência e Nanotecnologia (N&N)**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2014.

LOOS, M. R.; YANG, J.; FEKE, D. L.; MANAS-ZLOCZOWER, I.; UNAL, S.; YOUNES, U. Enhancement of fatigue life of polyurethane composites containing carbon nanotubes. **Composites part B: engineering**, v. 44, n. 1, p. 740–744, jan. 2012.

MAHATO, K. K.; RATHORE, D. K.; PRUSTY, R. K.; DUTTA, K.; RAY, B. C. Tensile behavior of MWCNT enhanced glass fiber reinforced polymer composites at various crosshead speed. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 178, p. 012006, 2017.

MAIO, L.; MEMMOLO, V.; BOCCARDI, S.; MEOLA, C.; RICCI, F.; BOFFA, N. D.; MONACO, E. Ultrasonic and IR thermographic detection of a defect in a multilayered composite plate. **Procedia Engineering**, v. 167, p. 71–79, nov. 2016.

MALLAKPOUR, S.; KHADEM, E. Carbon nanotube–metal oxide nanocomposites: fabrication, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 302, p. 344–367, mai. 2016.

MALLICK, P. K. Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing and design. In: _____. **Materials**. United States: CRC Press, 2008. p. 31-118.

MAMALIS, A. G. Recent advances in nanotechnology. **Journal of Materials Processing Technology**, Amsterdam, v. 181, p. 52–58, jan. 2007.

MAZUR, R. L. **Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/PEKK com aplicações aeronáuticas**. 2010. 142f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2010.

MAY, M.; HALLETT, S. R. Damage initiation in polymer matrix composites under high-cycle fatigue loading: a question of definition or a material property? **International Journal of Fatigue**, Guildford, v. 87, p. 59–62, jan. 2016.

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

MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; LEE, W. R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 21, p. 11-25, mar. 2014.

MIVEHCHI, H.; VARVANI-FARAHANI, A. The Effect of Temperature on Fatigue Strength and Cumulative Fatigue Damage of FRP Composites. **Procedia Engineering**, v. 2, n. 1, p. 2011–2020, mar. 2010.

MIYAZAKI, K.; ISLAM, N. Nanotechnology systems of innovation-An analysis of industry and academia research activities. **Technovation**, Essex, v. 27, n. 11, p. 661–675, mai. 2007.

- MORTAZAVIAN, S.; FATEMI, A. Fatigue behavior and modeling of short fiber reinforced polymer composites including anisotropy and temperature effects. **International Journal of Fatigue**, Guildford, v. 77, p. 12-27, ago. 2015.
- MOURA, M. F. S. F.; MORAIS, A. B.; MAGALHÃES, A. G. **Materiais compósitos: materiais, fabrico e comportamento mecânico: ensaios mecânicos**. Porto: Publindústria, 2011. p. 311-345.
- MUSTAFA, G.; CRAWFORD, C.; SULEMAN, A. Fatigue life prediction of laminated composites using a multi-scale M-LaF and Bayesian inference. **Composite Structures**, Oxford, v. 151, p 149-161, fev. 2016.
- MUZZY, J. D.; COLTON J. S.; The processing science of thermoplastic composites. In: TIMOTHY, G. G. (ed). **Advanced composites manufacturing**. Massachusetts: Institute of Technology, 1997.
- NOGUEIRA, C. L.; MARLET, J. M F.; REZENDE, M. C. Processo de obtenção de pré-impregnados poliméricos termoplásticos via moldagem por compressão a quente. **Polímeros**, São Carlos, v. 9, n. 3, p. 18-27, jul. 1999.
- SONBAT, A. E. Thermoplastic – Composite Materials. In: NOHARA, L. B.; CÂNDIDO, G. M.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C (ed). **Processing of carbon fiber/PEI composites based on aqueous polymeric suspension of polyimide**. Croatia: InTech. 2012. p. 92-112. Disponível em: < <https://www.intechopen.com/books/thermoplastic-composite-materials/processing-of-carbon-fiber-pe-composites-based-on-aqueous-polymeric-suspension-of-polyimide>>.
- PARDINI, L. C.; GONÇALVES, A. Processamentos de compósitos termoestruturais de carbono reforçado com fibras de carbono. **Journal of Aerospace Technology and Management**, São José dos Campos, v. 2, p 231-241, jul. 2009.
- PARDINI, L. C.; NETO, F. L. **Compósitos estruturais**. São Paulo: Edgar Blücher, 2006.
- PITCHAN, M. K.; BHOWMIK, S.; BALACHANDRAN, M.; ABRAHAM, M. Effect of surface functionalization on mechanical properties and decomposition kinetics of high performance polyetherimide/MWCNT nano composites. **Composite part A: applied science and manufacturing**, Kidlington, v. 90, p. 147-160, jul. 2016.
- PITCHAN, M. K.; BHOWMIK, S.; BALACHANDRAN, M.; ABRAHAM, M. Process optimization of functionalized MWCNT/polyetherimide nanocomposites for aerospace application. **Materials & Design**, Surrey, v. 127, p. 193-203, ago. 2017.
- PURSLOW, D. Some fundamental aspects of composites fractography. **Composites**, v.12, n.4, p. 241-247, 1981.
- PURSLOW, D. Matrix fractography of fibre-reinforced thermoplastics, part 1: peel failures. **Composites**, v.18, n.5, p. 365-374, 1987.

QUIGLEY, J. P.; HERRINGTON, K.; BAIRD, D. G. Enhanced electrical properties of polycarbonate/ carbon nanotube nanocomposites prepared by a supercritical carbon dioxide aided melt blending method. **Polymer**, Brookfield, v. 55, p. 6167–6175, set. 2014.

RAHMAT, M.; HUBERT, P. Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: a review. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 72, n. 1, p. 72–84.

REZENDE, M. C. **Produção de carbono vítreo, em escala de laboratório, a partir de resinas furfurílicas e fenólicas**. 1991. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

REZENDE, M. C. Fractografia de Compósitos Estruturais. **Polímeros**, São Carlos, v. 17, n. 3, p. E4–E11, set. 2007.

RIBEIRO, B. **Obtenção e caracterização de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono**. 2015. 159f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2011.

RIBEIRO, B. **Estudo da cinética de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6 / nanotubos de carbono**. 2011. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2011.

ROY, N.; SENGUPTA, R.; BHOWMICK, A. K. Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 37, n. 6, p. 781–819, fev. 2012.

SAAD, N. The fatigue behavior of composites materials for high-temperature applications. In: NJUGUNA, J. (Ed.). **Lightweight composites structures in transport**. Iraq: Woodhead Publishing, 2016. p. 239-266. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782423256000104>>. Acesso em: 10 out. 2017.

SABIC. **Ultem 1010**. Disponível em: <<https://www.sabic.com/en/products/specialties/ultem-resins/ultem-resin>>. Acesso em: 20 set. 2017.

SAHOO, N. G.; RANA, S.; CHO, J. W.; LI, L.; CHAN, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbono nanotubes. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 35, p. 837-867, mar. 2010

SANTOS, E. F.; MORESCO, M.; ROSA, S. M. L.; NACHTIGALL, S. M. B. Extrusão de compósitos de PP com fibras curtas de coco: efeito da temperatura e agentes de acoplamento. **Polímeros**, São Carlos, v.20, p.215-220, out. 2010.

SANTOS, A. L. **Estudo da modificação superficial de fibras de carbono por meio de tratamentos a plasma para o aumento da adesão na interface de compósitos fibra de carbono/PPS**. 2015. 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá 2015.

SANTOS, L. F. P.; RIBEIRO, B.; HEIN, L. R. O.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L. Processing, thermal and mechanical behavior of PEI/MWCNT/FC carbon fiber nanostructured laminate. **Materials Research Express**, v. 4, p. 115037, nov. 2017.

SATO, N.; HOJO, M.; NISHIKAWA, M. Intralaminar fatigue crack growth properties of conventional and interlayer toughened CFRP laminate under mode I loading. **Composites part A: applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 68, p. 202–211, out. 2014.

SCHIJVE, J. Fatigue of structures and materials. In: _____. **Fatigue and scatter**. Delft: Kluwer Academic Publishers, 2004. p. 329-349.

SCHNEIDER, K.; LAUKE, B.; BECKERT, W. Compression shear test (CST): a convenient apparatus for the estimation of apparent shear strength of composites materials. **Applied Composite Materials**, v. 8, p. 43–62, jan. 2001.

SCHÖN, J.; BLOM, A. Fatigue life prediction and load cycle elimination during spectrum loading of composites. **International Journal of Fatigue**, Guildford, v.24, p. 1–367, abr. 2002.

SHIINO, M. Y. **Fadiga em compósitos 5HS carbon/epóxi processados via RTM: relação entre cargas axiais no plano e modos de delaminação**. 2015. 153f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2015.

SIMS, G. D. Fatigue test methods, problems and standards. In: HARRIS, B. **Fatigue in composites: science and technology of the fatigue response of fiber-reinforced plastics**. CRC Washington: CRC Press, 2003, p. 36-62.

SOUZA, E. W. DE. **Estudo para fabricação de refletores automobilísticos utilizando um material compósito termofixo e um material termoplástico**. 2010.112f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo, 2010.

SZELUGA, U.; PUSZ, S.; KUMANEK, B.; OLSZOWSKA, K.; CZAJKOWSKA, S.; MYALSKI, J.; BOROWSKI, A. F. Influence of unique structure of glassy carbon on morphology and properties of its epoxy-based binary composites and hybrid composites with carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 134, p. 72–80, ago. 2016.

TARAGHI, I.; FERREIDON, A.; MOHYEDDIN, A. The effect of MWCNT on the mechanical properties of woven Kevlar/epoxy composites. **Steel and Composites Structures**, v. 17, p. 825-834, mai. 2017.

TENCATE. **Ten cate advanced composites**. Disponível em: <<http://www.tencate.com>>, 2017. Acesso em: 15 abr. 2017.

TENCATE. **Ten cate advanced composites**. Disponível em: <http://www.aircraftinteriorsexpo.com/___novadocuments/8391?v=634671501580800000>, 2017. Acesso em: 15 nov. 2017.

THAWRE, M. M.; VERNA, K. K.; JAGANNATHAN, N.; PESHWE, D. R.; PARETKAR, R. K.; MANJUNATHA, C. M. Effect of ply-drop on fatigue life of a carbon fiber composite

under a fighter aircraft spectrum load sequence. **Composites part B: engineering**, Inglaterra, v. 86, p. 120-125, out. 2016.

TSENG, H. C.; CHANG, R. Y.; HSU, C. H. The use of shear-rate-dependent parameters to improve fiber orientation predictions for injection molded fiber composites. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Kidlington, v. 104, p. 81-88, out. 2017.

TUNCKOL, M.; HERNANDEZ, E. Z.; SARASUA, J. R.; DURAND, J.; SERPS, F. Polymerized ionic liquid functionalized multi-walled carbon nanotubes/polyetherimide composites. **European Polymer Journal**, New York, v. 49, p. 3770-3777, ago. 2013.

VELASCO-SANTOS, C.; MARTINEZ-HERNANDEZ, A. L.; FISHER, F.; RUOFF, R. CASTAÑO, V. M. Dynamical-mechanical and thermal analysis of carbon nanotube-methyl-ethyl methacrylate nanocomposites. **Journal of Physic D: applied physics**, v. 36, p. 1423-1428, maio 2003

VOROBEL, A. M.; POKROVSKY, O. I.; USTINOVICH, K. B.; PARENAGO, O. O.; SAVILOV, S. V.; LUNIN, V. V.; NOVOTORTSEV, V. M. Preparation of polymer – multi-walled carbon nanotube composites with enhanced mechanical properties using supercritical antisolvent precipitation. **Polymer**, Brookfield, v. 95, p.77-81, abr. 2016.

WANG, H. Dispersing carbon nanotubes using surfactants. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v.14, n. 5, p. 364–371, jun. 2009.