

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE  
CARBONO/PEKK COM APLICAÇÕES AERONÁUTICAS**

**ROGÉRIO LAGO MAZUR**

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Mirabel Cerqueira Rezende

Guaratinguetá

2010

Mazur, Rogério Lago  
M4 Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/PEKK  
760 com aplicações aeronáuticas / Rogério Lago Mazur - Guaratinguetá :  
[s.n.], 2010.  
142 f. : il.

Bibliografia: f. 130-136

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,  
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2010.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mirabel Cerqueira Rezende

1. Polímeros – Propriedades mecânicas 2. Materiais  
compostos I. Título

CDU 541.6

ROGÉRIO LAGO MAZUR

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

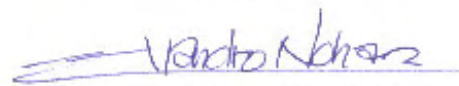
  
Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE  
Co-Orientadora / Unesp-Feg

  
Prof. Dr. MICHELLE LEALI COSTA  
Unesp-Feg

  
Prof. Dr. LÍLIA MULLER GERRINI  
CTA/IAE

  
Prof. Dr. EVANDRO LUIS NOHARA  
UNITAU

  
Prof. Dr. JOSÉ MARIA FERNANDES MARLET  
EMBRAER

Dezembro de 2010

## **DADOS CURRICULARES**

### **ROGÉRIO LAGO MAZUR**

NASCIMENTO: 15.02.1965 – Recife – PE

FILIAÇÃO: Julio Mazur  
Velêda Lago Mazur

1987/1991: Curso de graduação em Engenharia Mecânica  
Universidade Estadual Paulista - UNESP  
Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá

2002/2004: Mestre em Engenharia Mecânica  
Universidade Estadual Paulista – UNESP  
Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá

2006/2010: Doutor em Engenharia Mecânica  
Universidade Estadual Paulista – UNESP  
Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá

## DEDICATÓRIA

*Ao meu querido e saudoso pai, Julio Mazur,  
à minha mãe, Velêda  
e à minha namorada Karla.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus que me concedeu o milagre da vida, me deu saúde, paz e disposição para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho por ter me ampliado a visão para novas áreas da pesquisa em engenharia e pelas valiosas sugestões, apoio, paciência e compreensão durante todo tempo de realização deste trabalho.

À minha co-orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende por ter me aberto as portas de importantes institutos científicos e me aceitar como seu aluno de doutorado com muita cordialidade, paciência e confiança.

Aos professores do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP em Guaratinguetá e, em especial aos Professores Dr. Sérgio João Crnkovic, por terem me ensinado a dar os primeiros passos na pesquisa e ao Dr. Valdir Alves Guimarães pelo apoio dado durante o tempo que ministrei as aulas de Metrologia e Processos de Usinagem (CNC) para as turmas de Engenharia Mecânica e de Produção na Faculdade de Engenharia no Campus de Guaratinguetá.

À Dra. Michelle Leali Costa pelas análises térmicas e reológicas realizadas no Laboratório de Materiais Compósitos do IAE/DCTA, em São José dos Campos, à Dra. Liliana Burakowski Nohara e à Dra. Clara Leal Nogueira pelas importantes informações sobre a matriz polimérica e os primeiros ensaios de preparação do compósito de fibras de carbono/PEKK.

Ao Dr. Geraldo Maurício Cândido pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e estereofotomicroscópicas realizadas do compósito de fibras de carbono/PEKK.

Ao Prof. Dr. Pedro Carlos de Oliveira da USP de Lorena pelas análises de DMA (análise dinâmico-mecânica) do compósito de fibras de carbono/PEKK.

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP em Guaratinguetá e, em especial, aos técnicos Domingos H. Neto e Manoel F. dos Santos Filho, pela imprescindível colaboração durante a realização das aulas práticas de Metrologia, CNC e pela realização dos ensaios mecânicos.

Aos técnicos da Divisão de Materiais do IAE/DCTA em São José dos Campos, em particular a Andreza Moura, pela realização das análises térmicas e ao João Carlos Fernandes, pela preparação dos corpos de prova para os ensaios mecânicos.

Aos meus colegas César A. Damato, Maria Cândida M. de Faria, Sílvia S. Oishi, Gabriela e Kratus Ranieri pela amizade, troca de idéias e incentivo durante a execução deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Amanda M. N. Cunha, Gibran C. Vasconcelos, Murilo B. Klen, e Diego F. da Silva, que me apoiaram na realização dos experimentos em várias etapas deste trabalho.

À empresa Alltec – Materiais Compostos, pela disponibilização da prensa utilizada na confecção dos compósitos poliméricos avançados, bem como pelo apoio e estímulo à pesquisa e ao desenvolvimento de novos materiais.

Às empresas Du Pont e Ajedum Film Group pelo fornecimento do polímero termoplástico PEKK (poli(éter-cetona-cetona)) utilizado como matriz do compósito em estudo.

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

E, a todas as demais pessoas que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

## EPÍGRAFE

*“Os sábios excedem porque se vêem como parte do todo. Brilham porque não querem impressionar. Realizam grandes coisas porque não buscam reconhecimento. Sua sabedoria está contida no que são, não no que dizem. Como se recusam a discutir, ninguém discute com eles”.*

*“Lao Tse” Tão Te Ching (séculos V- III a.C.).*

## LISTA DE FIGURAS

|                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURA 1.1</b> -  | Porcentagem global dos materiais utilizados na fabricação da aeronave Boeing 787.....                                                                                                                                                                                                    | 23 |
| <b>FIGURA 1.2</b> -  | Fluxograma com as principais etapas executadas no presente trabalho....                                                                                                                                                                                                                  | 28 |
| <b>FIGURA 2.1</b> -  | Estrutura química do PEKK (poli(éter-cetona-cetona)).....                                                                                                                                                                                                                                | 31 |
| <b>FIGURA 2.2</b> -  | Representação esquemática do reforço de tecido <i>Plain Weave</i> com trama (x) e urdume (y).....                                                                                                                                                                                        | 34 |
| <b>FIGURA 2.3</b> -  | Diagrama das etapas envolvidas no processamento de compósitos termoplásticos durante a moldagem por compressão a quente .....                                                                                                                                                            | 39 |
| <b>FIGURA 2.4</b> -  | Representação esquemática dos principais mecanismos que ocorrem durante o processamento de compósitos termoplásticos: (a) percolação da resina ao redor das fibras; (b) fluxo transversal das fibras sob pressão; (c) cisalhamento interlaminar e (d) deslizamento entre as camadas..... | 40 |
| <b>FIGURA 2.5</b> -  | Curva do ganho de massa de umidade pela raiz quadrada do tempo para sistemas fickianos (linha cheia) e não fickianos (linha pontilhada).....                                                                                                                                             | 45 |
| <b>FIGURA 2.6</b> -  | Efeito do resfriamento da matriz em torno da fibra, onde os símbolos $\blacktriangleleft$ e $\blacktriangleright$ representam as tensões residuais de tração e compressão, respectivamente.....                                                                                          | 46 |
| <b>FIGURA 2.7</b> -  | Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra submetida ao condicionamento por choque térmico.....                                                                                                                                                                                  | 46 |
| <b>FIGURA 2.8</b> -  | Efeito do choque térmico nas propriedades mecânicas do compósito polimérico.....                                                                                                                                                                                                         | 47 |
| <b>FIGURA 2.9</b> -  | Modos de falha dos materiais compósitos. Intralaminar, interlaminar e translaminar.....                                                                                                                                                                                                  | 49 |
| <b>FIGURA 2.10</b> - | Espécimes com modos típicos de falhas por compressão.....                                                                                                                                                                                                                                | 50 |
| <b>FIGURA 2.11</b> - | Modos de falhas possíveis em amostras ensaiadas pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos ( <i>short beam</i> ).....                                                                                                                                                       | 50 |
| <b>FIGURA 2.12</b> - | Representação das funções senoidais da deformação aplicada ( $\gamma$ ) e da tensão resposta ( $\sigma$ ) para materiais: (a) elásticos lineares, (b) viscosos lineares e (c) viscoelásticos.....                                                                                        | 52 |

|                      |                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURA 3.1 -</b>  | Amostras do polímero termoplástico PEKK. (a) Amorfo de coloração âmbar e (b) semicristalino de coloração branca.....                                                         | 56 |
| <b>FIGURA 3.2 -</b>  | Tecido de fibra de carbono no estilo <i>plain weave</i> utilizado como reforço.....                                                                                          | 57 |
| <b>FIGURA 3.3 -</b>  | Equipamento de DSC da PerkinElmer utilizado nas análises do PEKK...                                                                                                          | 59 |
| <b>FIGURA 3.4 -</b>  | Equipamento da PerkinElmer utilizado para a realização das análises termogravimétricas do PEKK.....                                                                          | 60 |
| <b>FIGURA 3.5 -</b>  | Foto da preparação do compósito de fibras de carbono/PEKK.....                                                                                                               | 62 |
| <b>FIGURA 3.6 -</b>  | Prensa utilizada na moldagem por compressão a quente dos compósitos de fibra de carbono/PEKK (cortesia da empresa Alltec).....                                               | 63 |
| <b>FIGURA 3.7 -</b>  | Câmara de condicionamento higrotérmico da Marconi (a) e detalhes de seu interior (b).....                                                                                    | 65 |
| <b>FIGURA 3.8 -</b>  | Câmara de radiação ultravioleta UV.....                                                                                                                                      | 66 |
| <b>FIGURA 3.9 -</b>  | Câmara vertical de condicionamento por choque térmico Air to Air Envirotronics, modelo TSV.52-2-2-AC (a) e desenho de funcionamento esquemático (b).....                     | 67 |
| <b>FIGURA 3.10 -</b> | Equipamento utilizado na digestão ácida do compósito em estudo (a); com as fibras do reforço após a digestão ácida (b).....                                                  | 68 |
| <b>FIGURA 3.11 -</b> | Equipamento de inspeção por ultrassom utilizado na análise do compósito em estudo.....                                                                                       | 69 |
| <b>FIGURA 3.12 -</b> | Equipamento de DMA 2980 da TA Instruments utilizado (Cortesia da USP/Lorena).....                                                                                            | 70 |
| <b>FIGURA 3.13 -</b> | Representação esquemática de uma viga engastada para ensaio de vibração livre (BRITO JUNIOR, 2007).....                                                                      | 71 |
| <b>FIGURA 3.14 -</b> | Dispositivo de ensaio de resistência à compressão IITRI (Illinois of Technology Research Institute) utilizado: (a) vista geral; (b) detalhe do corpo de prova.....           | 72 |
| <b>FIGURA 3.15 -</b> | Corpo de prova para ensaio de compressão IITRI.....                                                                                                                          | 72 |
| <b>FIGURA 3.16 -</b> | Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar. (a) Máquina de ensaio universal da Shimadzu; (b) dispositivo de ensaio e (c) representação esquemática dos esforços..... | 73 |
| <b>FIGURA 3.17 -</b> | Microscópio óptico NIKON, modelo Epiphot 220.....                                                                                                                            | 74 |

|                      |                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURA 3.18 -</b> | Microscopia eletrônica de varredura LEO 435 VPi.....                                                                                                                                                     | 75 |
| <b>FIGURA 3.19 -</b> | Estereoscópio da marca Leica, utilizado neste trabalho.....                                                                                                                                              | 75 |
| <b>FIGURA 4.1 -</b>  | Espectros FT-IR de: (A) amostra 1 (PEKK-semicristalino); (B) amostra 2 (PEKK-amorfo); (C) Pirolisado - amostra 1 (PEKK- semicristalino); (D) Pirolisado – amostra 2 (PEKK – amorfo).....                 | 77 |
| <b>FIGURA 4.2 -</b>  | Análise termogravimétrica da amostra 1 (PEKK-semicristalino) sob atmosferas de nitrogênio.....                                                                                                           | 78 |
| <b>FIGURA 4.3 -</b>  | Análise termogravimétrica da amostra 1 (PEKK-semicristalino) sob atmosferas de ar sintético.....                                                                                                         | 78 |
| <b>FIGURA 4.4 -</b>  | Análise termogravimétrica da amostra 2 (PEKK-amorfo) sob atmosferas de nitrogênio.....                                                                                                                   | 80 |
| <b>FIGURA 4.5 -</b>  | Análise termogravimétrica da amostra 2 (PEKK-amorfo) sob atmosferas de ar sintético .....                                                                                                                | 80 |
| <b>FIGURA 4.6 -</b>  | Resultado da análise reológica da amostra de PEKK semicristalino.....                                                                                                                                    | 81 |
| <b>FIGURA 4.7 -</b>  | Resultado da análise reológica da amostra de PEKK amorfo.....                                                                                                                                            | 82 |
| <b>FIGURA 4.8 -</b>  | Curva de DSC da amostra 1 (PEKK-semicristalino) em atmosfera de nitrogênio.....                                                                                                                          | 83 |
| <b>FIGURA 4.9 -</b>  | Pico exotérmico observado durante o resfriamento da amostra 1 (PEKK-semicristalino) em atmosfera de nitrogênio.....                                                                                      | 84 |
| <b>FIGURA 4.10 -</b> | Curva de DSC da amostra 2 (PEKK-amorfo) em atmosfera de nitrogênio.....                                                                                                                                  | 85 |
| <b>FIGURA 4.11 -</b> | Calorimetria exploratória diferencial do PEKK para o segundo aquecimento à taxa de 20°C/min.....                                                                                                         | 86 |
| <b>FIGURA 4.12 -</b> | Isotermas de fusão cristalina do PEKK.....                                                                                                                                                               | 87 |
| <b>FIGURA 4.13 -</b> | Relação entre os pontos experimentais e o modelo matemático de Avrami utilizado.....                                                                                                                     | 88 |
| <b>FIGURA 4.14 -</b> | Desenvolvimento da cristalização relativa com o tempo de fusão cristalina isotérmica para as temperaturas da fase cristalina rígida e fase amorfa móvel de 305 a 311°C.....                              | 89 |
| <b>FIGURA 4.15 -</b> | Ciclo de consolidação proposto para a moldagem por compressão a quente do compósito de fibra de carbono/PEKK ( $T_{con}$ = Temperatura (Temp.) de Consolidação, $T_m$ = Temp. de Fusão, $T_g$ = Temp. de | 91 |

|                      |                                                                                                                                                                                       |     |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|                      | Transição Vítrea, $P_{con}$ = Pressão de Consolidação).....                                                                                                                           |     |
| <b>FIGURA 4.16 -</b> | Curvas de aquecimento e resfriamento obtidas no processamento via moldagem por compressão a quente do compósito de fibra de carbono/PEKK.....                                         | 92  |
| <b>FIGURA 4.17 -</b> | Análise termogravimétrica do compósito de fibra de carbono/PEKK, sob atmosfera de nitrogênio.....                                                                                     | 93  |
| <b>FIGURA 4.18 -</b> | Análise de ultrassom representativa da qualidade dos laminados processados.....                                                                                                       | 95  |
| <b>FIGURA 4.19 -</b> | Seção transversal do compósito termoplástico de fibra de carbono/PEKK mostrando a distribuição das fibras (trama e urdume) e regiões com bolsas de resina e vazios.....               | 97  |
| <b>FIGURA 4.20 -</b> | Curvas do ganho de massa (%) do compósito de fibras de carbono/PEKK em função da raiz quadrada do tempo (horas).....                                                                  | 100 |
| <b>FIGURA 4.21 -</b> | Curvas detalhadas do ganho de massa (%) pela raiz quadrada do tempo (horas) do compósito de fibras de carbono/PEKK.....                                                               | 101 |
| <b>FIGURA 4.22 -</b> | Gráfico do $\log (M_T/M_\infty)$ versus $\log (t)$ horas para obtenção dos parâmetros Fickianos relativos ao condicionamento higrotérmico do compósito de fibras de carbono/PEKK..... | 101 |
| <b>FIGURA 4.23 -</b> | Gráfico do $\log (M_T/M_e)$ versus raiz do tempo $(h)^{1/2}$ horas para obtenção do coeficiente de difusão.....                                                                       | 102 |
| <b>FIGURA 4.24 -</b> | Curvas de DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK sem condicionamento higrotérmico.....                                                                                            | 105 |
| <b>FIGURA 4.25 -</b> | Curvas de DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK com condicionamento higrotérmico.....                                                                                            | 105 |
| <b>FIGURA 4.26 -</b> | Curva de DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK condicionado em câmara de radiação UV (200 h).....                                                                                | 108 |
| <b>FIGURA 4.27 -</b> | Curva de DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK condicionado em câmara de radiação UV (600 h).....                                                                                | 108 |
| <b>FIGURA 4.28 -</b> | Curva de DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK condicionado em câmara de radiação UV (1200 h).....                                                                               | 109 |
| <b>FIGURA 4.29 -</b> | Curva de DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK com condicionado em câmara de radiação UV (2400 h).....                                                                           | 109 |

|                      |                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>FIGURA 4.30 -</b> | Curvas de DMA do compósito fibra de carbono/PEKK condicionado por ciclagem térmica de $-50^{\circ}\text{C}$ a $+80^{\circ}\text{C}$ .....                                                                                                 | 111 |
| <b>FIGURA 4.31-</b>  | Curvas de vibração livre para os compósitos de fibras de carbono/PEKK: (a) não climatizado; (b) climatizado em câmara higrotérmica.....                                                                                                   | 112 |
| <b>FIGURA 4.32 -</b> | Comparação entre os valores de resistência à compressão do compósito de fibras de carbono/PEKK.....                                                                                                                                       | 114 |
| <b>FIGURA 4.33 -</b> | Estereofotomicroscopia da região de fratura do compósito de fibras de carbono/PEKK após ensaio de compressão.....                                                                                                                         | 116 |
| <b>FIGURA 4.34 -</b> | Compósito de fibras de carbono/PEKK após o ensaio de compressão.....                                                                                                                                                                      | 117 |
| <b>FIGURA 4.35 -</b> | Compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao condicionamento higrotérmico após o ensaio de compressão.....                                                                                                                            | 118 |
| <b>FIGURA 4.36 -</b> | Comparação dos valores de ILSS do compósito de fibras de carbono/PEKK nas três condições de ensaio (sem condicionamento, condicionado higrotermicamente e por radiação ultravioleta).....                                                 | 119 |
| <b>FIGURA 4.37 -</b> | Microscopia eletrônica de varredura do compósito de fibras de carbono/PEKK, sem condicionamento, após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e intralaminar.....                                                               | 121 |
| <b>FIGURA 4.38 -</b> | Microscopia eletrônica de varredura do compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao condicionamento higrotérmico, após ensaio de ILSS.....                                                                                            | 122 |
| <b>FIGURA 4.39 -</b> | Microscopia eletrônica de varredura do compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao condicionamento higrotérmico após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e translaminar.....                                           | 122 |
| <b>FIGURA 4.40 -</b> | Microscopia eletrônica de varredura do compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao condicionamento higrotérmico, após ensaio de ILSS. Detalhe de fratura interlaminar.....                                                           | 123 |
| <b>FIGURA 4.41 -</b> | Microscopia eletrônica de varredura do compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao condicionamento por UV, após ensaio de ILSS. Detalhe de fratura interlaminar acompanhada de regiões com microflambagem ( <i>kink bands</i> )..... | 124 |

## LISTA DE TABELAS

|                     |                                                                                                                                                                                                              |     |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>TABELA 1.1 -</b> | Propriedades comparativas dos polímeros PEEK, PEI, PPS e PEKK....                                                                                                                                            | 24  |
| <b>TABELA 2.1 -</b> | Propriedades mecânicas de fibras de reforço.....                                                                                                                                                             | 33  |
| <b>TABELA 2.2 -</b> | Propriedades mecânicas do compósito de fibras de carbono.....                                                                                                                                                | 35  |
| <b>TABELA 2.3 -</b> | Valores do expoente de Avrami de acordo com a geometria do cristal.                                                                                                                                          | 41  |
| <b>TABELA 3.1 -</b> | Principais propriedades do polímero PEKK.....                                                                                                                                                                | 57  |
| <b>TABELA 3.2 -</b> | Propriedades do tecido <i>plain weave</i> , com fibras de carbono 282-3k da Hexcel Composites.....                                                                                                           | 58  |
| <b>TABELA 4.1 -</b> | Valores de entalpia de fusão do PEKK para as isotermas a 305°C, 307°C, 310°C e 311°C.....                                                                                                                    | 87  |
| <b>TABELA 4.2 -</b> | Teor volumétrico de reforço no compósito de fibra de carbono/PEKK.                                                                                                                                           | 94  |
| <b>TABELA 4.3 -</b> | Resultados do ganho de massa médio (%) do compósito de fibras de carbono/PEKK em função do tempo.....                                                                                                        | 99  |
| <b>TABELA 4.4 -</b> | Coeficiente Fickiano “n” e de difusão (D) para o compósito de fibra de carbono/PEKK.....                                                                                                                     | 103 |
| <b>TABELA 4.5 -</b> | Resultados do comportamento dinâmico-mecânico do compósito de fibras de carbono/PEKK em função da temperatura, antes e após o condicionamento em câmara de climatização higrotérmica.....                    | 104 |
| <b>TABELA 4.6 -</b> | Resultados do comportamento dinâmico-mecânico do compósito de fibras de carbono/PEKK em função da temperatura, após o condicionamento em câmara de radiação ultravioleta em 200, 600, 1200 e 2400 horas..... | 107 |
| <b>TABELA 4.7 -</b> | Resultados do comportamento dinâmico-mecânico do compósito de fibras de carbono/PEKK em função da temperatura, antes e após o condicionamento em câmara de choque térmico.....                               | 111 |
| <b>TABELA 4.8 -</b> | Resultados do comportamento viscoelástico do compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao condicionamento higrotérmico.....                                                                              | 113 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|                |                                                                               |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| ASM            | <i>American Society for Metals</i>                                            |
| b              | Largura da viga                                                               |
| cdp            | Corpo de prova                                                                |
| D              | Coeficiente de difusão                                                        |
| DCTA           | Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial                             |
| DMA            | Análise dinâmico-mecânica                                                     |
| DMT            | Departamento de Materiais e Tecnologia                                        |
| DSC            | Calorimetria exploratória diferencial                                         |
| E*             | Módulo complexo                                                               |
| E'             | Módulo de armazenagem                                                         |
| E''            | Módulo de perda                                                               |
| FT-IR          | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier         |
| I              | Momento de inércia da viga                                                    |
| IAE            | Instituto de Aeronáutica e Espaço                                             |
| IITRI          | <i>Illinois of Technology Research Institute</i>                              |
| ILSS           | <i>Interlaminar Shear Strength</i> (resistência ao cisalhamento interlaminar) |
| ITA            | Instituto Tecnológico de Aeronáutica                                          |
| L              | Comprimento da viga                                                           |
| m <sub>b</sub> | Massa da viga                                                                 |
| m <sub>f</sub> | Massa da fibra                                                                |
| M              | Percentual de massa                                                           |
| M <sub>a</sub> | Massa do acelerômetro                                                         |
| MEV            | Microscopia eletrônica de varredura                                           |
| M <sub>s</sub> | Massa do laminado seco                                                        |
| M <sub>T</sub> | Ganho de massa em relação ao tempo                                            |
| M <sub>∞</sub> | Ganho de massa no equilíbrio                                                  |
| M <sub>u</sub> | Massa da amostra úmida                                                        |
| n              | Coeficiente de Fick                                                           |
| n <sub>a</sub> | Coeficiente de Avrami                                                         |
| n <sub>p</sub> | Números de picos                                                              |

|               |                                              |
|---------------|----------------------------------------------|
| PEEK          | Poli(éter-éter-cetona)                       |
| PEI           | Poli(éter-imida)                             |
| PEK           | Poli(éter-cetona)                            |
| PEKEKK        | Poli(éter-cetona-éter-cetona-cetona)         |
| PEKK          | Poli(éter-cetona-cetona)                     |
| PPS           | Poli(sulfeto de fenileno)                    |
| $P_{con}$     | Pressão de consolidação                      |
| PW            | Plain weave                                  |
| $\tan \delta$ | Fator de perda ou amortecimento ( $E''/E'$ ) |
| $T_{con}$     | Temperatura de consolidação                  |
| $T_d$         | Temperatura de degradação                    |
| $T_m$         | Temperatura de fusão                         |
| $T_g$         | Temperatura de transição vítrea              |
| TGA           | Análise termogravimétrica                    |
| $T_N$         | Temperatura nominal                          |
| $T_R$         | Temperatura real                             |
| $T_1$         | Temperatura da placa superior                |
| $T_2$         | Temperatura da placa inferior                |
| UNESP         | Universidade Estadual Paulista               |
| UV            | Radiação ultravioleta                        |
| $\Delta$      | Decremento logarítmico                       |
| $\Delta t$    | Diferença de temperatura crítica             |
| $\Delta H$    | Entalpia de fusão da amostra                 |
| $\rho_m$      | Massa específica da resina                   |
| $\rho_f$      | Massa específica da fibra                    |
| $f$           | Frequência natural do sistema                |
| $\eta^*$      | Viscosidade complexa                         |

**MAZUR, R. L. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE CARBONO/PEKK COM APLICAÇÕES AERONÁUTICAS.** 2010. 140f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá; Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

## **RESUMO**

Os compósitos poliméricos avançados têm sido utilizados como materiais estruturais de elevado desempenho em aplicações aeroespaciais nos últimos 40 anos. No entanto, esses materiais podem apresentar problemas quando expostos à umidade, temperatura, radiação ultravioleta e variação térmica, podendo ocorrer sinergia entre os principais mecanismos de degradação. Entre os compósitos termoplásticos, o laminado processado a partir de fibras de carbono/PEKK (poli(éter-cetona-cetona)) mostra excelente balanço de propriedades, incluindo elevada temperatura de transição vítrea, elevados valores de resistência, rigidez e tenacidade à fratura, baixa absorção de umidade e boa resistência ambiental. O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência dos parâmetros de processamento na obtenção do compósito de fibra de carbono/PEKK, via moldagem por compressão a quente, assim como, estudar a influência de diferentes condicionamentos ambientais, como efeito higrotérmico, radiação ultravioleta (UV) e ciclagem térmica nos comportamentos viscoelástico e mecânico do compósito. Neste trabalho, os efeitos da degradação ambiental sobre as propriedades mecânicas e viscoelásticas foram avaliadas por meio de ensaios de compressão, de cisalhamento interlaminar, DMA e vibração livre. O processamento dos compósitos por moldagem por compressão a quente mostrou-se adequado necessitando, porém, da otimização de alguns parâmetros. As análises viscoelásticas das amostras submetidas ao condicionamento por radiação UV mostram que as temperaturas de transição vítrea das amostras não condicionadas e condicionadas encontram-se relativamente próximas ( $\sim 157^{\circ}\text{C}$  a  $162^{\circ}\text{C}$ ), mas o módulo de armazenamento apresenta uma acentuada degradação, evidenciando o efeito deletério da radiação UV na rigidez do compósito estudado.

**Palavras-chave:** PEKK, Processamento, Condicionamento Ambiental, Propriedades Mecânicas, Propriedades Viscoelásticas.

MAZUR, R. L. **MANUFACTURE AND CHARACTERIZATION OF CARBON FIBER/PEKK COMPOSITES WITH AERONAUTICAL APPLICATIONS**. 2010. 140f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá; Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

#### **ABSTRACT**

*Advanced polymeric composites have been introduced as structural materials for high performance aerospace applications over the last 40 years. However, these materials can present problems when exposed to moisture, temperature, ultraviolet (UV) radiation and thermal cycling, besides it may occur the synergy among the main degradation mechanisms. Among the thermoplastic composite materials, carbon fiber reinforced PEKK (poly(ether-ketone-ketone)) laminates have shown excellent balance of properties, including high glass transition temperature, high strength, stiffness and fracture toughness values, low moisture absorption and good environmental resistance. The aim of the present work is to evaluate the influence of the processing parameters on the carbon fiber/PEKK composites manufacturing, by hot compression molding, and also the influence of different environmental conditionings as hygrothermal, ultraviolet (UV) radiation and thermal cycling effects on viscoelastic and mechanical behaviors. In this work, the effects of environmental degradation on mechanical and viscoelastic properties were studied by compression, interlaminar shear strengths, DMA and free vibration tests. Hot compression molding showed good to produce the thermoplastic composite, but it need be optimised. The viscoelastic tests of the samples submitted to the UV radiation effects show the glass transition temperatures of non-conditioning and conditioning specimens are near ( $\sim 157^{\circ}\text{C}$  to  $162^{\circ}\text{C}$ ) when compared between then. On the other hand, the storage modulus presents a significant degradation emphasising the deleterious effect of the UV conditioning on the studied composite stiffness.*

**Keywords:** PEKK, Processing, Environmental Conditioning, Mechanical Properties, Viscoelastic Properties.

## SUMÁRIO

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>                                     | 22 |
| 1.1 Considerações iniciais                              | 22 |
| 1.2 Objetivo                                            | 25 |
| 1.3 Motivação/Justificativa                             | 26 |
| 1.4 Metodologia utilizada                               | 26 |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                          | 29 |
| 2.1 Compósitos poliméricos termoplásticos               | 29 |
| 2.1.1 Matriz termoplástica de PEKK                      | 30 |
| 2.1.2 Reforço de fibra de carbono                       | 32 |
| 2.1.3 Compósito termoplástico de fibras de carbono/PEKK | 34 |
| 2.2 Processamento de compósitos termoplásticos          | 37 |
| 2.2.1 Moldagem por compressão a quente                  | 38 |
| 2.3 Cinética de cristalização                           | 40 |
| 2.4 Efeitos ambientais                                  | 42 |
| 2.4.1 Mecanismos de degradação                          | 42 |
| 2.5 Propriedades mecânicas e viscoelásticas             | 47 |
| 2.5.1 Comportamento mecânico                            | 48 |
| 2.5.2 Comportamento dinâmico-mecânico                   | 51 |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>                            | 56 |
| 3.1 Materiais                                           | 56 |
| 3.2 Caracterização da matriz termoplástica              | 58 |
| 3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho         | 58 |
| 3.2.2 Análise por calorimetria exploratória diferencial | 58 |
| 3.2.3 Análise termogravimétrica                         | 60 |
| 3.2.4 Análise reológica                                 | 60 |
| 3.3 Processamento dos compósitos termoplásticos         | 61 |
| 3.3.1 Preparação do compósito                           | 61 |
| 3.3.2 Moldagem por compressão a quente                  | 63 |
| 3.3.3 Metodologia do processamento                      | 63 |
| 3.4 Condicionamentos ambientais                         | 64 |

|                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.4.1 Condicionamento higrotérmico .....                          | 64        |
| 3.4.2 Condicionamento por radiação ultravioleta.....              | 65        |
| 3.4.3 Condicionamento por choque térmico .....                    | 66        |
| 3.5 Avaliação dos compósitos .....                                | 68        |
| 3.5.1 Digestão ácida.....                                         | 68        |
| 3.5.2 Análise por ultrassom.....                                  | 69        |
| 3.5.3 Ensaio viscoelásticos .....                                 | 70        |
| 3.5.3.1 Análise dinâmico-mecânica.....                            | 70        |
| 3.5.3.2 Ensaio de vibração livre .....                            | 71        |
| 3.5.4 Ensaio mecânicos .....                                      | 71        |
| 3.5.4.1 Ensaio de resistência à compressão .....                  | 71        |
| 3.5.4.2 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar .....  | 73        |
| 3.5.5 Microscopia óptica.....                                     | 74        |
| 3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura.....                    | 74        |
| 3.5.7 Estereofotomicroscopia .....                                | 75        |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>                             | <b>76</b> |
| 4.1 Avaliação da matriz termoplástica – PEKK.....                 | 76        |
| 4.1.1 Análise por espectroscopia na região do infravermelho ..... | 76        |
| 4.1.2 Análise termogravimétrica .....                             | 77        |
| 4.1.3 Análise reológica.....                                      | 81        |
| 4.1.4 Análise por calorimetria exploratória diferencial .....     | 83        |
| 4.2 Proposição do ciclo térmico de processamento .....            | 90        |
| 4.3 Avaliação do processamento .....                              | 89        |
| 4.3.1 Análise do ciclo térmico de processamento .....             | 91        |
| 4.3.2 Análise termogravimétrica .....                             | 93        |
| 4.3.3 Digestão ácida.....                                         | 94        |
| 4.3.4 Análise por ultrassom.....                                  | 94        |
| 4.3.5 Análise morfológica .....                                   | 96        |
| 4.4 Condicionamento ambiental .....                               | 98        |
| 4.4.1 Condicionamento higrotérmico .....                          | 98        |
| 4.5 Caracterização viscoelástica .....                            | 103       |
| 4.5.1 Análise dinâmico-mecânica.....                              | 103       |

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5.2 Ensaio de vibração livre .....                                  | 112 |
| 4.6 Caracterizações mecânica e morfológica .....                      | 114 |
| 4.6.1 Comportamento na resistência à compressão .....                 | 114 |
| 4.6.2 Comportamento na resistência ao cisalhamento interlaminar ..... | 118 |
| <b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....                                   | 125 |
| 5.1 Conclusão .....                                                   | 125 |
| 5.2 Sugestões para trabalhos futuros .....                            | 126 |
| 5.3 Produção técnico-científica gerada .....                          | 127 |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                              | 130 |
| <b>APÊNDICE A</b> .....                                               | 137 |
| <b>ANEXO A</b> .....                                                  | 141 |

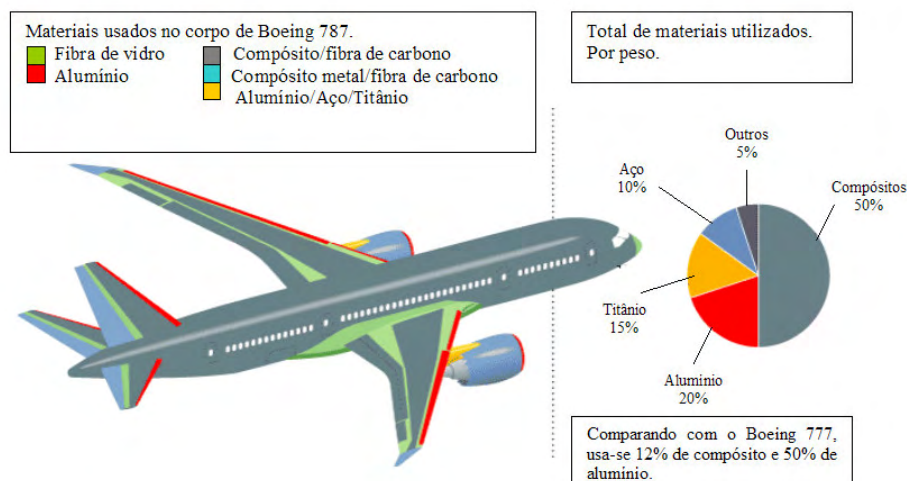
# **1 INTRODUÇÃO**

## **1.1 Considerações iniciais**

Os compósitos poliméricos avançados utilizados em aplicações aeroespaciais vêm conquistando cada vez mais uma maior participação no mercado internacional. O rápido desenvolvimento na ciência e tecnologia dos materiais, a necessidade de materiais de elevado desempenho e o desenvolvimento de sofisticados métodos numéricos para análises estruturais, aliadas à necessidade de garantia da qualidade, reprodutibilidade e previsibilidade do comportamento sobre a vida da estrutura, têm impulsionado a produção de materiais com elevada resistência mecânica, maior rigidez, baixa massa específica ( $< 2,0 \text{ g/cm}^3$ ) e um custo competitivo (DANIEL, ISHAI, 1994).

A constante necessidade de redução de peso aliada a maiores valores de resistência à fadiga e à corrosão, maior facilidade de obtenção de peças com geometrias complexas e flexibilidade de projeto na concepção de peças com estruturas integradas, têm acarretado na redução do número de componentes aeroembarcados e vem impulsionando o desenvolvimento da tecnologia de processamento de compósitos poliméricos. Os processos atuais de fabricação correspondem de 50 a 60% do valor final de uma peça em compósito, por este motivo, é um assunto que desperta significativa atenção tanto dos processadores quanto da comunidade científica, que atuam nesta área do conhecimento, tendo em vista a redução final do custo de processamento dos compósitos poliméricos (REZENDE, 2007; PARDINI, 2006).

Com o início da utilização das fibras de vidro, aramida e carbono no começo da década de 1960, os compósitos poliméricos avançados foram introduzidos de maneira definitiva na indústria aeronáutica. A Figura 1.1 ilustra as principais aplicações dos materiais compósitos, em substituição à liga de alumínio (tradicionalmente utilizada em aplicações aeronáuticas), na aeronave Boeing 787. Esta aeronave atualmente é produzida com 50% de compósito, 20% de alumínio, 15% de titânio, 10% de aço e 5% de outros materiais e, graças à sua estrutura em materiais compósitos, seu peso é de 130 toneladas. Nesse caso, o Boeing 787 possui um peso 30% menor que o apresentado pela aeronave A330. Devido a esta diminuição de peso, o consumo de combustível é 20% menor que o de outras aeronaves similares (BOEING COMPANY, 2010).



**Figura 1.1** – Porcentagem global dos materiais utilizados na fabricação da aeronave Boeing 787 (GRANDINE, 2010).

Com a evolução tecnológica, os materiais poliméricos com aplicações estruturais vêm ganhando espaço no setor aeronáutico, podendo ser observado um crescimento na utilização desses materiais em toda a cadeia produtiva de fabricação. A maioria dos compósitos poliméricos avançados, atualmente utilizados na indústria aeronáutica, é obtida a partir da impregnação do reforço com resinas termorrígidas. Entretanto, os compósitos termorrígidos apresentam problemas de tensões em virtude do processamento e da natureza frágil da resina, falta de resistência à erosão e quando aquecidos podem apresentar mudanças químicas e estruturais, que limitam a sua aplicação em algumas regiões de maior temperatura de serviço da aeronave. Por esse motivo, as matrizes termoplásticas vêm se mostrando como importantes substitutas aos polímeros termorrígidos convencionais, com reconhecidas vantagens de maiores valores de rigidez, resistência ao impacto e temperatura de serviço, além de maior versatilidade de produção em série (BOTELHO 2002; REZENDE, 2007).

Atualmente, alguns polímeros termoplásticos de alto desempenho, tais como: o PEEK (poli(éter-éter-cetona)), PEI (poli(éter-imida)) e PPS (poli(sulfeto de fenileno)) vêm apresentando uma participação cada vez maior no mercado aeronáutico. Isto se deve aos rígidos requisitos em serviço e ao acirrado mercado atrelado à indústria aeronáutica, que

motivam uma busca constante por matrizes poliméricas com melhores desempenhos físico, químico e mecânico e custos mais competitivos (BURAKOWSKI, 2001).

Dentro desse contexto, o polímero PEKK (poli(éter-cetona-cetona)) apresenta um conjunto de propriedades que confere um amplo potencial para aplicações estruturais, quando se deseja alcançar elevada resistência mecânica, baixa massa específica e elevadas temperaturas de serviço, conforme mostra a Tabela 1.1. Propriedades essas sempre aliadas a um custo competitivo, tornando o PEKK uma atrativa opção para o processamento de compósitos poliméricos avançados utilizados em aplicações aeronáuticas (DU PONT, 1992; CYPEK, 1999; BURAKOWSKI, 2001; BAI, LEACH, PRATTE, 2004; SALEK, 2005; MCKAGUE, 2006; MAZUR et al, 2008).

**Tabela 1.1** – Propriedades comparativas dos polímeros PEEK, PEI, PPS e PEKK (DU PONT, 1992; CYPEK, 1999; BURAKOWSKI, 2001; BAI, LEACH, PRATTE, 2004; SALEK, 2005; MCKAGUE, 2006; MAZUR, et al, 2008)

| Propriedades     |                                       | PEEK | PEI  | PPS  | PEKK    |
|------------------|---------------------------------------|------|------|------|---------|
| <b>Físicas</b>   | Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> ) | 1,31 | 1,35 | 1,43 | 1,28    |
|                  | Absorção de Água (%)                  | 0,13 | 0,24 | 0,03 | <0,20   |
|                  | Dureza Shore (D)                      | 85,0 | 85,5 | 85,5 | 86,0    |
| <b>Mecânicas</b> | Resistência à Tração (MPa)            | 90   | 100  | 69   | 90      |
|                  | Módulo de Elasticidade (GPa)          | 3,6  | 3,6  | 3,7  | 3,4     |
|                  | Elongação (rompimento) (%)            | 39,2 | 44,9 | 41,0 | 80,0    |
| <b>Térmicas</b>  | Temp.Transição Vítre (°C)             | 143  | 220  | 88   | 156     |
|                  | Temp. Fusão (°C)                      | 340  | *    | 280  | 305-375 |
|                  | Temp. Max. de Serviço (°C)            | 220  | 200  | 140  | 250     |

\*PEI – Polímero amorfo

O principal conceito do processamento de compósitos avançados é impregnar o reforço com uma matriz polimérica, de tal forma que no final do processo, o produto esteja

praticamente em condições de ser utilizado com mínima necessidade de usinagem ou acabamento posterior. Durante a manufatura dos compósitos termoplásticos, o polímero é exposto aos processos de fusão e/ou amolecimento, consolidação e resfriamento. A compreensão desses mecanismos é de fundamental importância, uma vez que o conhecimento desses parâmetros pode influenciar significativamente as propriedades mecânicas e viscoelásticas destes materiais (MUZZY, COLTON, 1997).

Os compósitos poliméricos avançados quando colocados em serviço podem ficar expostos a severas condições ambientais, podendo o material sofrer diversos tipos de degradação. Apesar da utilização de pintura com dióxido de titânio para proteção superficial, as principais agressões ambientais, tais como radiação ultravioleta, umidade e temperatura podem afetar essas barreiras e contribuir para o início de um processo de deterioração. De acordo com as considerações encontradas na literatura (KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002; TARANTILI, KIOSE, 2008), tais agressões ambientais quando associadas a esforços mecânicos, tais como tração, compressão e cisalhamento, podem conduzir a uma sinergia dos mecanismos de degradação e levar ao colapso a estrutura do material.

Com o intuito de avaliar o desempenho estrutural de materiais aplicados na área aeroespacial, a caracterização mecânica dos compósitos poliméricos de uso estrutural vem sendo realizada por meio dos ensaios de tração, compressão e cisalhamento. Porém, muitas vezes esses ensaios são insuficientes para um melhor entendimento de como os efeitos ambientais atuam na interface entre a fibra de reforço e a matriz polimérica. Desta forma, os ensaios dinâmico-mecânico têm a vantagem de simular uma situação real em serviço na qual o compósito poderá ser submetido, como por exemplo: vibração da estrutura causada pela turbulência da aeronave ou esforços mecânicos que ocorrem durante o voo, sob a influência da temperatura. Esse tipo de ensaio permite ainda um melhor entendimento de como os efeitos ambientais atuam na interface fibra/matriz (CASSU, FELISBERTI, 2005; BRITO JUNIOR, 2007).

## **1.2 Objetivo**

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar as variáveis de processamento do compósito termoplástico de fibras de carbono/PEKK via moldagem por

compressão a quente e o efeito dos diferentes condicionamentos ambientais (higrotérmico, radiação ultravioleta (UV) e choque térmico) no comportamento mecânico (compressão e cisalhamento interlaminar) e viscoelástico (DMA e vibração livre) dos compósitos processados.

### **1.3 Motivação/Justificativa**

De maneira geral, este trabalho tem como principal motivação contribuir com o setor aeronáutico a partir da disponibilização de um estudo criterioso do compósito de fibras de carbono/PEKK, promissor de ser utilizado nessa área de atuação, mas ainda pouco explorado na literatura e, conseqüentemente, pouco aplicado industrialmente.

Assim, dentre as inúmeras razões que justificam a execução do presente trabalho as principais são destacadas a seguir:

- contribuir para o aprimoramento da tecnologia de processamento de compósitos termoplásticos via moldagem por compressão a quente, pelo uso de novas matrizes poliméricas;
- entender a influência dos efeitos ambientais (radiação ultravioleta, efeito higrotérmico e variações súbitas de temperatura) nas propriedades mecânicas e viscoelásticas de compósitos termoplásticos;
- contribuir para o aumento da capacitação técnica e científica na área de processamento e de condicionamento ambiental em compósitos termoplásticos visando aplicações aeronáuticas.

### **1.4 Metodologia utilizada**

O fluxograma de execução do trabalho, conforme ilustra a Figura 1.2, mostra três fases, que evidenciam as principais etapas de execução desta tese:

- Fase 1: Caracterização da matriz polimérica;
- Fase 2: Processamento do compósito termoplástico, e
- Fase 3: Caracterização dos laminados com e sem condicionamento.

Além deste Capítulo 1 – Introdução, o conteúdo deste trabalho encontra-se estruturado em outros cinco capítulos, um apêndice A e um anexo A.

No Capítulo 2, Revisão Bibliográfica, é apresentada uma revisão sobre o estado da arte de compósitos termoplásticos, com ênfase na matriz polimérica PEKK, condicionamento ambiental (higrotérmico, choque térmico e UV) e uma revisão sucinta dos ensaios mecânicos e viscoelásticos utilizados neste trabalho.

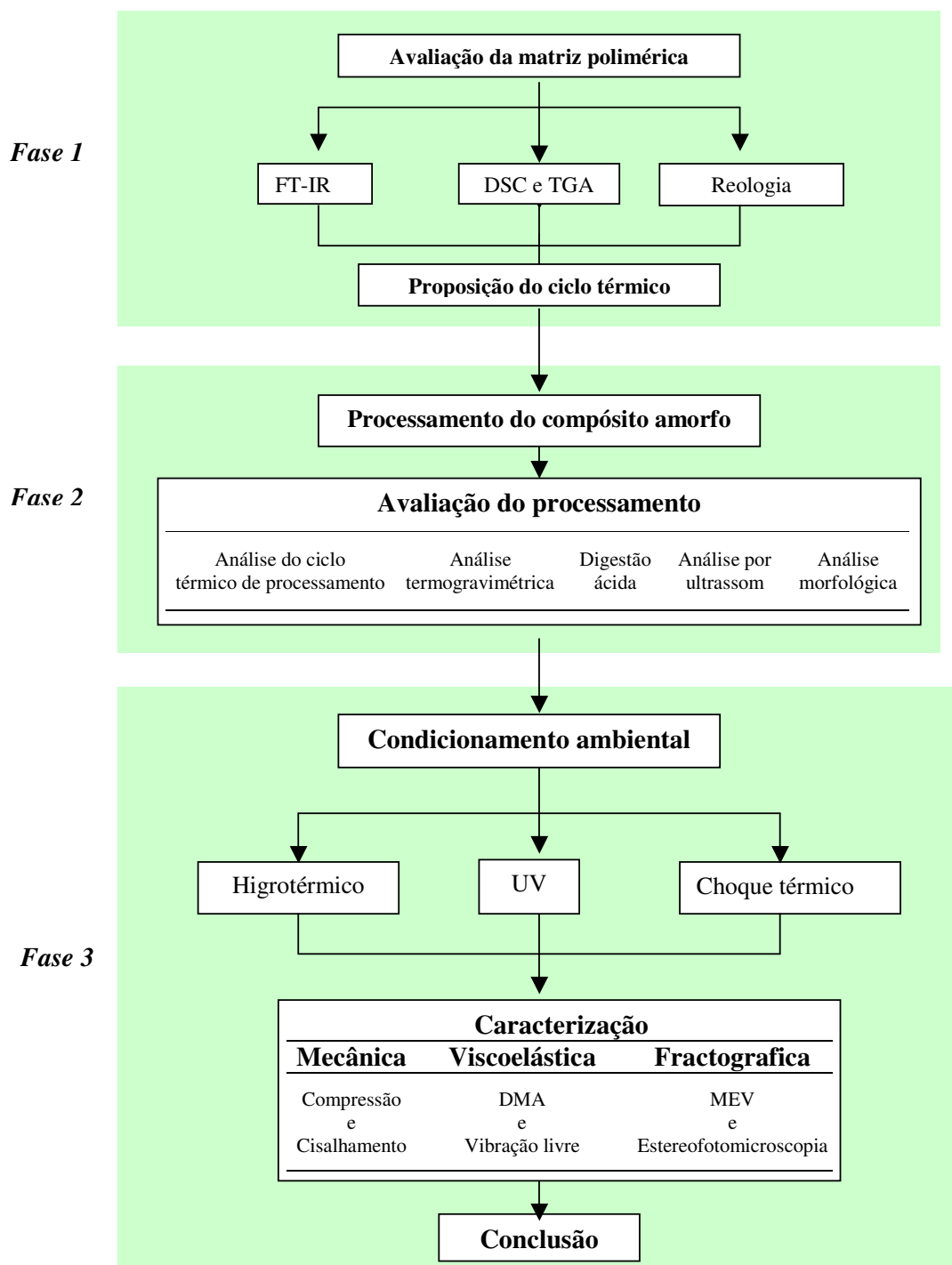
No Capítulo 3 é apresentada, de forma sistemática, a metodologia utilizada neste trabalho de pesquisa, dando enfoque a:

- materiais utilizados;
- avaliação da matriz termoplástica;
- processamento dos compósitos termoplásticos;
- realização do condicionamento ambiental, e
- avaliação mecânica, viscoelástica e morfológica dos compósitos processados.

No Capítulo 4 são discutidos todos os resultados obtidos neste trabalho, com ênfase na avaliação do processamento do compósito e na influência que os condicionamentos higrotérmicos, por radiação UV e ciclagem térmica exercem sobre as propriedades mecânicas e viscoelásticas do compósito de fibras de carbono/PEKK. São analisadas também as superfícies de fratura dos compósitos após os ensaios mecânicos, a partir da avaliação morfológica dos laminados.

No Capítulo 5 são apresentadas as considerações finais contendo: as conclusões, a produção técnico-científica gerada no período compreendido por este trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

O Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas consultadas em ordem alfabética, segundo a norma ABNT NBR 10520 de 2007. Por fim, no Apêndice (A) e Anexo (A) encontram-se os valores tabelados utilizados na avaliação do efeito ambiental, a partir dos condicionamentos nas câmaras climáticas e o procedimento utilizado na digestão ácida para avaliação do teor volumétrico de fibras.



**Figura 1.2** – Fluxograma com as principais etapas executadas no presente trabalho.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Compósitos poliméricos termoplásticos**

Nos últimos 40 anos, os compósitos poliméricos avançados foram introduzidos definitivamente como materiais estruturais para aplicações de elevado desempenho nas indústrias aeronáutica e espacial. A sua utilização inicial em aplicações militares favoreceu o desenvolvimento de sistemas estratégicos nas áreas de mísseis, foguetes e aeronaves com geometrias complexas. Entretanto, após décadas de uso restrito ao setor aeroespacial, devido ao seu maior custo de obtenção, os compósitos poliméricos avançados têm ampliado a sua participação em diversos setores da indústria em geral, com um crescimento médio de aproximadamente 8% nos últimos anos. Porém, o seu uso está aumentando, com a acentuada aplicação de compósitos reforçados com fibras de carbono na indústria de aeronaves comerciais, principalmente na Boeing, com o 787 Dreamliner e na Airbus, com os A380 e A350 XWB (KAW, 1997; REZENDE, BOTELHO, 2000; COMPOSITES INDUSTRY INVESTMENT FORUM, 2008).

Os materiais compósitos são definidos como uma combinação de dois ou mais componentes distintos produzindo um novo material com propriedades resultantes mais atrativas em relação àquelas dos constituintes individuais, formados de duas fases distintas denominadas matriz e reforço. As matrizes poliméricas podem ser de dois tipos: termorrígidas ou termoplásticas, tendo como reforço diversos tipos de fibras, tais como vidro, aramida e carbono (NOGUEIRA, 2004).

Embora os polímeros termorrígidos sejam responsáveis pela maior demanda de matrizes utilizadas no processamento de compósitos poliméricos, os polímeros termoplásticos têm continuamente se mantido como uma interessante alternativa para aplicações estruturais, devido à maior tenacidade à fratura, maior resistência ao impacto e maior tolerância a danos, quando comparados aos termorrígidos. Os polímeros termoplásticos são sólidos à temperatura ambiente, tornam-se fluidos quando aquecidos acima da temperatura de fusão, no caso de matrizes semicristalinas, ou da temperatura de amolecimento, no caso de matrizes amorfas, e se solidificam novamente, quando resfriados. Em geral, os polímeros termoplásticos apresentam cadeias longas lineares ou ramificadas, não possuem ligações cruzadas como os termorrígidos, e podem ser reciclados (NOGUEIRA, 2004; PARDINI, 2006).

No setor aeronáutico, o uso dos compósitos termoplásticos é promissor na construção de fuselagens permitindo, com isto, uma redução de peso em torno de 20 a 30%, em relação às estruturas metálicas hoje utilizadas e 25% na redução de custo final na obtenção das peças. Ao longo dos anos, esses compósitos estão sendo utilizados na obtenção de componentes internos e nervuras de asas de aeronaves das empresas Airbus e Boeing, portas de trens de aterrisagem, painéis de piso e superfícies móveis, como portas em aviões da Fokker, radome do Hercules, flapes, entre outras (REZENDE, BOTELHO, 2000; FARIA, 2008).

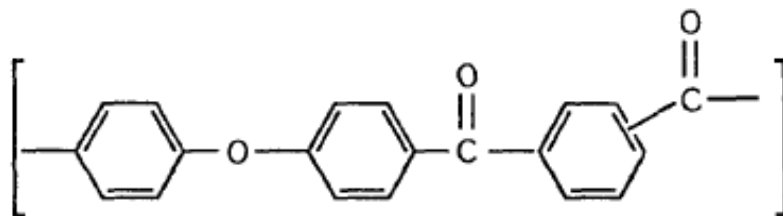
### **2.1.1 Matriz termoplástica de PEKK**

O PEKK é um polímero termoplástico de elevado desempenho, que possui um excelente balanço de propriedades, como elevada temperatura de transição vítrea ( $T_g = 156^\circ\text{C}$ ), elevados valores de resistência mecânica, de rigidez, de tenacidade à fratura, baixa absorção de umidade (Tabela 1.1) e excelente resistência aos efeitos do meio ambiente (DU PONT, 1992; CYTEC, 1999; BAI, LEACH, PRATTE, 2004; MCKAGUE, 2006).

O PEKK faz parte da família do PAEK (poli(aril-éter-cetona)) que também inclui o PEK (poli(éter-cetona)), o PEKEKK (poli(éter-cetona-éter-cetona-cetona)) e o mais conhecido, o PEEK (poli(éter-éter-cetona)). Este último, apesar de mais tempo no mercado, e consequentemente, com propriedades mais conhecidas, ainda apresenta um custo elevado e dificuldades no seu processamento para a obtenção de peças com propriedades bem definidas, devido à sua elevada temperatura de processamento ( $382 - 399^\circ\text{C}$ ) e à sua viscosidade quando fundido ( $10^3 \text{ Pa.s}$ ). De maneira geral, todos os polímeros mencionados apresentam excelentes resistências mecânica, química e térmica e são diferenciados pela proporção de grupamentos éter e cetona (LEE, 1989; HSIAO, CHANG, SAUER, 1991). O PEKK é um polímero composto de uma série de anéis aromáticos que se alternam entre uma ligação éter (-O-) e duas cetona (C=O), como também, por grupos meta e para isômeros, conforme ilustra a estrutura química apresentada na Figura 2.1, e pode ser encontrado também na forma semicristalina ou amorfa (LEE, 1989; HSIAO, CHANG, SAUER, 1991; MCKAGUE, 2006).

Do ponto de vista molecular, as ligações do tipo cetona são mais fortes e com maior polaridade, quando comparadas às ligações do tipo éter. Portanto, um maior número de

ligações cetona contribui para o aumento da viscosidade e das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ ). Por exemplo, o PEEK apresenta aproximadamente uma  $T_g = 143^\circ\text{C}$  e  $T_m = 340^\circ\text{C}$ ; o PEK possui uma  $T_g = 154^\circ\text{C}$  e  $T_m = 367^\circ\text{C}$  e o PEKEKK apresenta uma  $T_g = 173^\circ\text{C}$  e  $T_m = 370^\circ\text{C}$ . Em princípio, era esperado que o PEKK apresentasse temperaturas de transição vítrea e de fusão mais elevadas, quando comparadas aos valores encontrados para o PEEK, o PEK e o PEKEKK. Entretanto, a adição de grupos meta isômeros na cadeia polimérica do PEKK promove uma redução significativa da temperatura de fusão e da sua viscosidade; enquanto que, a temperatura de transição vítrea é mantida constante (HSIAO, CHANG e SAUER, 1991). De acordo com a literatura (LEE, 1989; HSIAO, CHANG, SAUER, 1991; DU PONT, 1992; CYTEC, 1999; BAI, LEACH e PRATTE, 2004; SALEK, 2005; MCKAGUE, 2006; HOJJATI, CHOUINARD, YOUSEFPOUR, [200-?]), o PEKK apresenta uma temperatura de transição vítrea de, aproximadamente,  $156^\circ\text{C}$  e de fusão entre  $305^\circ\text{C}$  e  $310^\circ\text{C}$ , podendo alcançar valores mais elevados.



**Figura 2.1** – Estrutura química do PEKK (poli(éter-cetona-cetona)) (MCKAGUE, 2006; LEE, 1989, HSIAO, CHANG, SAUER, 1989).

Desta maneira, para otimizar as propriedades mecânicas de componentes fabricados a partir do PEKK, via moldagem por compressão a quente, é primordial um melhor entendimento dos principais eventos térmicos que ocorrem durante o processamento de seus laminados. Para atingir tal objetivo, o conhecimento de parâmetros de processamento, tais como: temperatura de transição vítrea, de fusão e de degradação, faz-se necessário, pois tais propriedades podem alterar a morfologia do laminado, afetando, consequentemente, as propriedades mecânicas do compósito final obtido (HOJJATI, CHOUINARD, YOUSEFPOUR, [200-?]; SALEK, 2005).

### **2.1.2 Reforço de fibras de carbono**

No início da década de 1960, com o começo da utilização de reforços de elevado desempenho, as indústrias aeronáutica e espacial receberam um impulso significativo na fabricação de compósitos poliméricos avançados. No processamento de compósitos, os reforços podem ser utilizados como fibras contínuas, picadas ou na forma de partículas, entretanto, os reforços não têm utilidade estrutural se não forem aglutinados por uma matriz. A idéia básica do processamento de materiais compósitos é impregnar o reforço com uma determinada matriz, de tal forma que ao final do processo o componente sólido, com geometria definida, esteja praticamente em condições de ser utilizado (PARDINI, 2006).

Nos compósitos poliméricos avançados, as fibras contínuas são os materiais mais empregados como reforço. Quando as fibras contínuas apresentam comprimento igual à maior dimensão de uma peça, ocorre a máxima transferência das propriedades mecânicas da fibra para o compósito. Em geral, o reforço é constituído de cabos de fibras com milhares de filamentos de diâmetro da ordem de 5 a 20  $\mu\text{m}$ , dependendo do tipo de fibra, possibilitando, assim, sua fabricação em máquina têxtil. Os principais materiais utilizados como reforços, conforme apresenta a Tabela 2.1, são as fibras de vidro, aramida e carbono (NOGUEIRA, 2004; BRITO JUNIOR, 2007).

As fibras de carbono são as mais utilizadas para a fabricação dos compósitos poliméricos avançados e as razões para isto são (BOTELHO 2002; CALLISTER, 2006)

- as fibras de carbono possuem os maiores valores de módulo específico e a maior resistência específica por unidade de massa dentre todas as fibras de reforço;
- estas retêm os seus elevados módulos de tração e resistências sob temperaturas elevadas;
- na temperatura ambiente, as fibras de carbono são pouco afetadas pela umidade e por uma grande variedade de solventes, ácidos e bases, e
- os processos de fabricação para essas fibras e para os seus compósitos são relativamente de baixo custo e de boa relação custo-benefício.

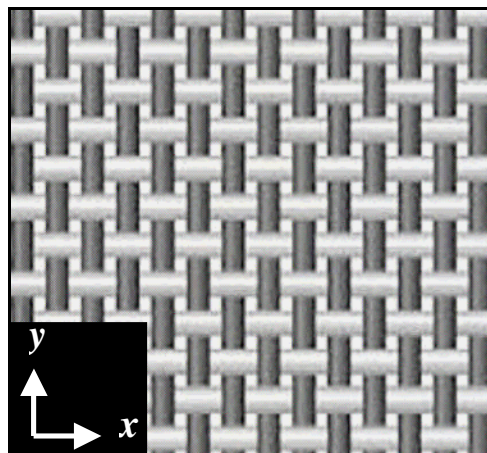
**Tabela 2.1** – Propriedades mecânicas de fibras de reforço (BRITO JUNIOR, 2007).

| Propriedades                                                           | Vidro | Aramida | Carbono |
|------------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|
| Massa específica $\rho_f$ (g/cm <sup>3</sup> )                         | 2,45  | 1,47    | 1,77    |
| Módulo de elasticidade longitudinal $E_1$ , (GPa)                      | 71    | 154     | 224     |
| Módulo de elasticidade transversal $E_2$ , (GPa)                       | 71    | 4,2     | 14      |
| Coefficiente de Poisson $\nu_{12}$                                     | 0,22  | 0,35    | 0,2     |
| Módulo de cisalhamento (GPa)                                           | 30    | 12      | 14      |
| Resistência à tração longitudinal (MPa)                                | 3500  | 2800    | 2100    |
| Elongação (%)                                                          | 3,5   | 2,3     | 0,6     |
| Coefficiente de expansão térmica $\alpha_1$ , $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ | 5     | -4      | -1      |

As fibras de carbono são manufaturadas por meio da pirólise controlada de precursores orgânicos em forma de fibras. Os precursores mais comuns são a poliacrilonitrila (PAN), fibras de celulose (viscose e algodão) e piche. Um sistema de classificação para as fibras de carbono é baseado no seu módulo em tração, assim, têm-se (BRITO JUNIOR, 2007; PARDINI, 2006):

- ultra-alto módulo, fibras com módulo de elasticidade superior a 500 GPa;
- alto-módulo, fibras com módulo de elasticidade entre 300-500 GPa;
- módulo intermediário, com módulo de elasticidade de 300 GPa; e
- baixo módulo, com módulo de elasticidade menor que 100 GPa.

A Figura 2.2 apresenta, de forma esquemática, um tecido com configuração *Plain Weave*. Os tecidos são elementos básicos de reforço de compósitos estruturais, e são constituídos por duas direções principais: urdume (comprimento do rolo de tecido, direção 0°) e trama (largura do rolo de tecido, direção 90°). Os compósitos obtidos com tecidos têm uma região entre lâminas (interlaminar) de menor resistência, dessa forma, a aplicação desse tipo de compósito em estruturas deve sempre levar essa limitação em consideração (PARDINI, 2006).



**Figura 2.2** – Representação esquemática do reforço de tecido *Plain Weave* com trama ( $x$ ) e urdume ( $y$ ).

### 2.1.3 Compósito termoplástico de fibras de carbono/PEKK

No final dos anos de 1980 iniciaram-se as pesquisas com o compósito de fibras de carbono/PEKK, entretanto, ao longo dos últimos anos foi observado que pouca pesquisa foi realizada nesta área, apresentando escassa literatura sobre o assunto.

Chang 1998 (*apud* SALEC, 2005), apresenta um estudo referente à avaliação do compósito de fibras de carbono/PEKK utilizando fitas (*tape*) e tecidos sendo estes processados via moldagem por compressão a quente. Os ensaios realizados no compósito, conforme apresentados na Tabela 2.2, nas condições de 23, 93 e 93°C (úmido), mostram valores de resistência à flexão (1620, 1394 e 1379MPa), de cisalhamento interlaminar (117, 97 e 92MPa) e de compressão (1393 e 1234MPa), respectivamente, bastante satisfatório, mostrando excelente resistência mecânica mesmo quando submetidas à umidade e a temperatura mais elevada.

A empresa *CYTEC Engineered Materials*, fabricante de polímeros e compósitos, com unidades localizadas na Califórnia e em Maryland, nos Estados Unidos da América, por intermédio de seus colaboradores, Pratte, Bai e Leach, também vem contribuindo ao longo dos últimos anos na avaliação das propriedades mecânicas de compósitos de fibras de

carbono/PEKK e de fibras de vidro/PEKK utilizando a tecnologia de pré-impregnados (semipreg) unidirecionais consolidados em autoclave.

**Tabela 2.2** – Propriedades mecânicas do compósito de fibras de carbono (AS4)/PEKK (CHANG,1988 *apud* SALEC, 2005).

| Propriedades                             | Temperatura, °C | Valores (MPa) |
|------------------------------------------|-----------------|---------------|
| Resistência à flexão                     | 23              | 1620          |
|                                          | 93              | 1394          |
|                                          | 93, úmido       | 1379          |
| Resistência ao cisalhamento interlaminar | 23              | 117           |
|                                          | 93              | 97            |
|                                          | 93, úmido       | 92            |
| Resistência à compressão                 | 23              | 1393          |
|                                          | 82, úmido       | 1234          |
| Resistência à compressão após impacto    | 23              | 274           |

Bai, Leach, Pratte (2004) apresentaram ao longo dos últimos anos vários trabalhos com a matriz PEKK, que incluem compósitos com fibras de carbono e vidro (contínuas e longas). Em um de seus trabalhos foi avaliada a influência do condicionamento ambiental (23°C a 50% RH e 70°C a 85% RH) sobre as propriedades mecânicas do compósito com dois tipos diferentes de fibras de carbono. Os ensaios realizados a (0°) no compósito AS4/PEKK, nas temperaturas de 23 e 80°C, mostram valores de resistência à compressão de 1662 e 1402MPa, respectivamente. Já para o compósito AS4D/PEKK, nas mesmas temperaturas de ensaio, os valores de resistência à compressão foram de 1601 e 1383MPa, respectivamente. Os resultados mostram que os materiais submetidos às condições mais agressivas de condicionamento (70°C a 85% RH) e de ensaio (80°C), mantém um bom desempenho quando comparado ao material submetido às condições menos agressivas.

Salec (2005) apresenta um estudo referente à avaliação da influência de diferentes parâmetros de processamento nas propriedades mecânicas de amostras de compósito de fibras unidirecionais de carbono utilizando matriz de PEKK. Foi observado que moderadas temperaturas de processamento (330 – 380°C) facilitaram a moldagem quando comparado

com o PEEK. Diferentes condições de processamento (duas temperaturas diferentes, duas pressões diferentes e dois tempos diferentes) com diferentes combinações foram utilizadas nesse estudo. Excelentes propriedades mecânicas foram alcançadas usando parâmetros de consolidação com maiores tempos (15 min) e maiores pressões (1,72 MPa) e moderadas temperaturas de processamento (325 – 345°C). Os ensaios mecânicos realizados a 0° e 90° no compósito mostram valores de resistência à tração de 2130 MPa e 80 MPa, respectivamente. Os valores de módulo máximo para 0° e 90° no compósito são: 161 GPa e 10,5 GPa, respectivamente.

No Brasil, alguns estudos iniciais na obtenção de pré-impregnados termoplásticos via moldagem por compressão a quente, com polímeros da família PAEK (PEEK), permitiu uma avaliação criteriosa dos parâmetros de temperatura e pressão mais adequados a serem utilizados para este processamento (NOGUEIRA, MARLET, REZENDE, 1999). Este estudo mostra que o aquecimento do sistema utiliza duas taxas diferenciadas. No início fixou-se a taxa de aquecimento em 4 °C/min até a temperatura de 150 °C, com um patamar de 10 min. Em seguida, a taxa foi reduzida para 3 °C/min até a temperatura de 395°C e pressão de 0,69 MPa. A partir desses resultados observou-se que o compósito obtido apresenta regiões de heterogeneidade quanto à impregnação da matriz termoplástica no reforço utilizado, indicando que novos estudos são necessários de forma a otimizar o processo de obtenção de compósitos termoplásticos via moldagem por compressão a quente.

Burakowski (2005) também realizou alguns trabalhos com polímeros da família PAEK (PEEK), onde compara duas técnicas de processamento de compósitos termoplásticos sendo uma por moldagem por compressão a quente e outra por suspensão polimérica utilizando poliimidas, comparando a influência da região interfacial na resistência ao cisalhamento interlaminar – ILSS dos laminados processados por ambas as técnicas. Os resultados de ILSS obtidos neste estudo mostram que, de uma maneira geral, as poliimidas formaram uma região interfacial que melhorou a adesão das fibras de carbono com as matrizes poliméricas estudadas.

Apesar do número restrito de estudos disponibilizados na literatura, os trabalhos mencionados mostram que o PEEK apresenta um excelente potencial para aplicações de alto

desempenho. Entretanto, uma maior compreensão da correlação entre os parâmetros de processamento e as propriedades finais de laminados com a matriz de PEKK não tem recebido a devida importância nos últimos anos. Assim, considerando os bons resultados das propriedades mecânicas já obtidas para esta classe de compósitos termoplásticos, e à restrita literatura disponível sobre o seu processamento e o seu comportamento sob diferentes condicionamentos ambientais são pontos que motivaram a realização deste trabalho de tese.

## **2.2 Processamento de compósitos termoplásticos**

A seleção do processo de manufatura para a produção de componentes em compósito deve considerar, principalmente, o tamanho e a geometria da peça, a microestrutura desejada, incluindo o tipo de reforço e a matriz, o desempenho e a avaliação mercadológica. Pode-se classificar o processamento de compósitos basicamente de duas maneiras: pelo tipo de matriz a ser utilizado (poliméricas, cerâmicas e metálicas), ou pelo tipo de processo utilizado para a obtenção do compósito, ou seja, processamento via fase líquida, gasosa ou pelo uso de partículas sólidas. Por exemplo, nos processos de moldagem via fase líquida (moldagem por transferência de resina - RTM, injeção, entre outras) a matriz apresenta-se líquida durante a fase de moldagem, sendo posteriormente submetida ao processo de consolidação e cura, após a qual o material adquire a forma final do componente desejado (PARDINI, 2006).

O processamento de compósitos termoplásticos pode ser realizado por meio da impregnação da fibra com a matriz termoplástica na forma de filmes ou pó, de pré-impregnados ou laminados já pré-fabricados. As matrizes termoplásticas apresentam valores mais elevados de viscosidade ( $10^3 - 10^6$  Pa.s), em comparação às resinas termorrígidas ( $< 100$  Pa.s) o que dificulta a molhabilidade do polímero no reforço e, conseqüentemente, a adesão entre as fibras e a matriz, gerando a formação de vazios e falhas na interface matriz/reforço. Essas dificuldades impostas pelo processamento de compósitos termoplásticos podem resultar em problemas quanto à distribuição/homogeneização da matriz sobre o reforço, que, por sua vez, podem gerar tensões térmicas residuais e defeitos na estrutura cristalina da matriz polimérica (no caso de matrizes semicristalinas) (HOPPER, SAUER, 1987; SALEC, 2005; COSTA, 2006).

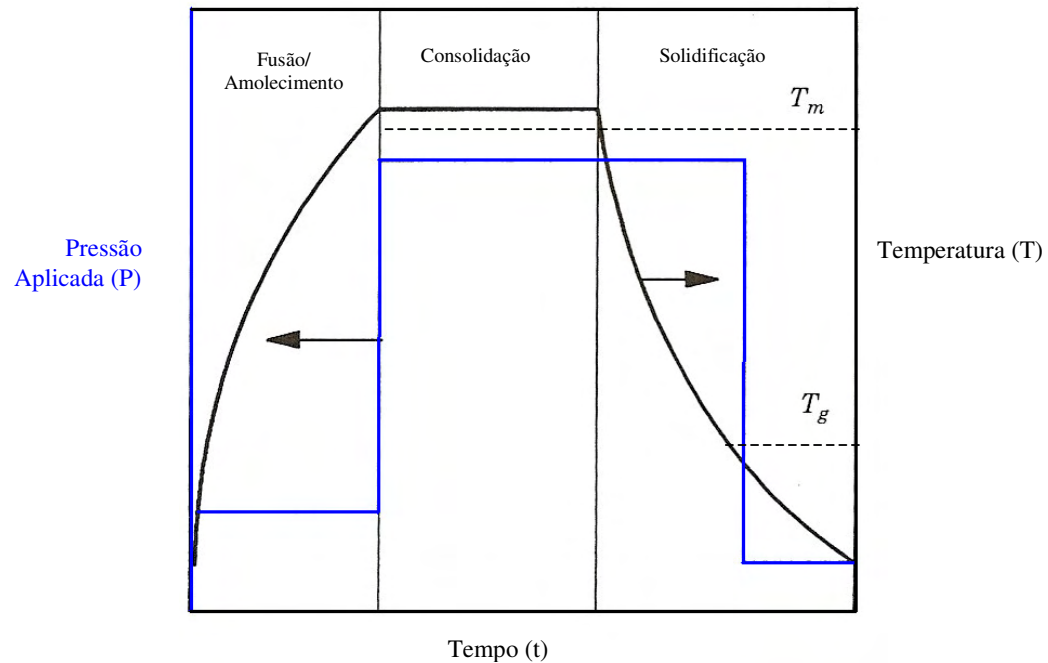
Para o processamento de compósitos termoplásticos podem ser utilizadas várias técnicas, tais como: moldagem em autoclave/hidroclave, bobinagem contínua, moldagem a vácuo, tecnologia de pré-impregnados, processo de injeção para manufatura de compósitos e moldagem por compressão a quente. Esta última, utilizada neste trabalho, consiste em uma técnica de fabricação derivada do processo de estampagem de chapas metálicas, sendo esta de fácil moldagem e com custo competitivo. Os compósitos termoplásticos podem ser processados em duas etapas. Na primeira, eles são geralmente pré-consolidados em uma placa laminada e, na segunda etapa, conformados com a aplicação de calor e pressão. O processo, na segunda etapa, utiliza uma prensa acoplada a um sistema térmico, que permite ciclos rápidos de processamento (de 1 a 5 min), acarretando em elevados volumes de produção (MALLICK, 1993; MUZZY, COLTON, 1997; NOGUEIRA, 2002; COSTA, 2006; PARDINI, 2006).

### **2.2.1 Moldagem por compressão a quente**

Os compósitos termoplásticos obtidos via moldagem por compressão a quente podem ser processados a partir do empilhamento intercalado de camadas de polímero e reforço (com orientação definida ou não), dentro de um molde metálico previamente preparado com desmoldante. Em seguida, faz-se o fechamento do molde pelo abaixamento da parte superior da prensa resultando na consolidação do material pela pressão aplicada. A espessura do material resultante é previamente calculada, levando-se em consideração o número de camadas empilhadas (NOGUEIRA, 2004; PARDINI, 2006).

O processamento via moldagem por compressão a quente de compósitos termoplásticos encontra-se dividido, basicamente, em três etapas: aquecimento (ou fusão/amolecimento), consolidação e resfriamento (ou solidificação), conforme ilustra a Figura 2.3, que mostra um perfil de processamento em termos de pressão, tempo e temperatura. Na primeira etapa, a temperatura do sistema é inicialmente elevada até um determinado ponto acima da temperatura de fusão ou amolecimento do polímero. Logo após esse período, na segunda etapa, ocorre a consolidação, onde a temperatura permanece constante por um determinado período, simultaneamente à aplicação da pressão (os valores de pressão e temperatura variam em função das matérias-primas utilizadas), mantida constante por todo o período de tempo, denominado tempo de residência. Na terceira etapa, durante a

solidificação, o sistema é resfriado naturalmente mantendo-se a pressão constante até que se atinja a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero. Após esse período, a pressão é retirada, o molde é aberto e o compósito removido (MUZZY, COLTON, 1997; BOURBAN, 2001).

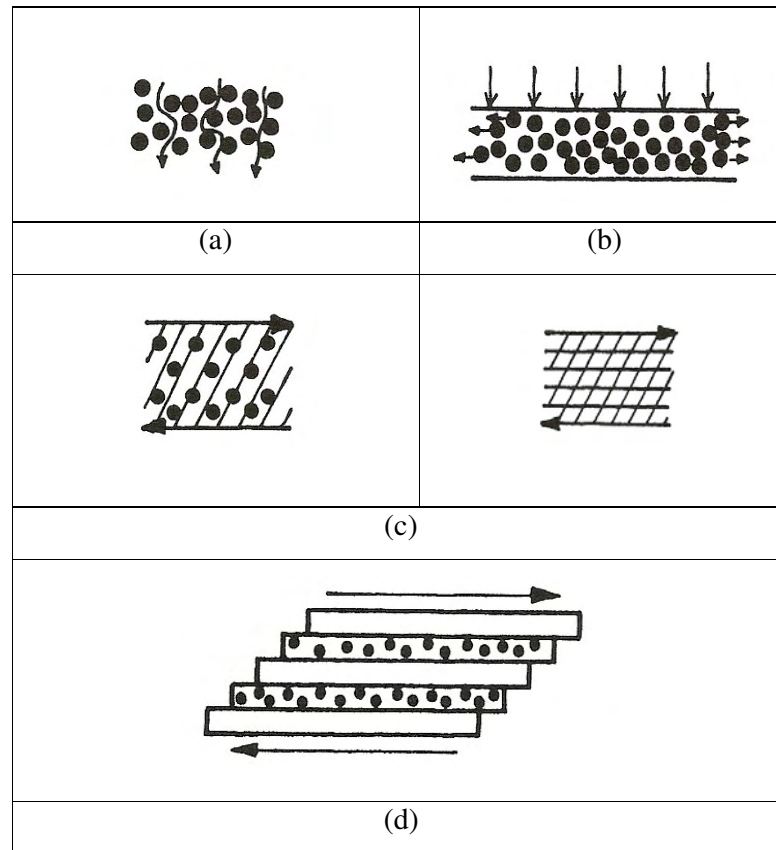


**Figura 2.3** – Diagrama das etapas envolvidas no processamento de compósitos termoplásticos durante a moldagem por compressão a quente (ADAPTADO: MUZZY, COLTON, 1997).

O processo de moldagem por compressão a quente de compósitos termoplásticos apresenta quatro principais mecanismos, conforme ilustra a Figura 2.4:

- (a) percolação ou escoamento do polímero fundido através das camadas de fibras;
- (b) fluxo transversal ou em direção às fibras ou a camada de fibras;
- (c) cisalhamento interlaminar, que permite que as fibras em cada camada se movam umas em relação às outras no sentido do eixo e na direção transversal;
- (d) escorregamento interlaminar, que permite que as camadas deslizem umas sobre as outras durante a conformação (COGSWELL, LEACH, 1988; MALLICK, 1993).

Os dois primeiros mecanismos (a) e (b) são essenciais para uma boa consolidação do compósito, desde que esses ajudem a reduzir os espaços e os vazios existentes entre as camadas e a criar uma boa adesão interlaminar. Os outros dois mecanismos ajudam nas formas do contorno das fibras sem franzir, rachar ou afinar no local (MALLICK, 1993).



**Figura 2.4** – Representação esquemática dos principais mecanismos que ocorrem durante o processamento de compósitos termoplásticos: (a) percolação da resina ao redor das fibras; (b) fluxo transversal das fibras sob pressão; (c) cisalhamento interlaminar e (d) deslizamento entre as camadas (COGSWELL, LEACH, 1988; MALLICK, 1993).

### 2.3 Cinética de cristalização

Vários pesquisadores têm estudado a cinética de cristalização de polímeros termoplásticos semicristalinos de elevado desempenho estrutural nos últimos anos (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001; HSIAO, CHANG, SAUER, 1991; FERRARA, 2004). Na maioria desses estudos vem sendo aplicado o modelo cinético de Avrami, sendo este um dos primeiros utilizados, desenvolvido a partir da teoria da probabilidade. Este modelo é

considerado simples, porém completo o suficiente para descrever a nucleação e o crescimento até a colisão dos cristais, relacionando a fração de material cristalizado no tempo,  $t$ ,  $x(t)$ , com a constante de velocidade de cristalização global,  $k$ , como descrito pela Equação 2.1:

$$x(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.1)$$

onde,  $n$  é o expoente de Avrami, o qual descreve o mecanismo de cristalização e fornece informações qualitativas sobre a natureza do processo de nucleação e o crescimento dos cristais. Os valores de  $n$  geralmente variam de 1 até 4. O valor do expoente de Avrami está relacionado com a geometria de crescimento do cristal, conforme mostra a Tabela 2.3. A nucleação pode ser instantânea, com os núcleos surgindo todos de uma só vez no início do processo, esporádica, com o número de núcleos aumentando linearmente com o tempo, ou heterogênea, a partir de superfícies e interfaces pré-existentes, devido à presença de impurezas e imperfeições (MUZZY, COLTON, 1997; LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001, SANCHES, 2007).

Velisaris e Seferis (1986) propuseram um modelo que é uma combinação paralela de duas equações de Avrami. As duas equações implicam em um duplo mecanismo de cristalização. O primeiro mecanismo é baseado em um núcleo pré-existente da cristalização e é dominado pela cinética de crescimento do cristal. O segundo mecanismo de nucleação reflete uma nucleação adicional, seguida do crescimento do cristal. Sob as condições de crescimento do cristal, o primeiro mecanismo é dominante (FERRARA, 1994; MUZZY, COLTON, 1997).

**Tabela 2.3** – Valores do expoente de Avrami de acordo com a geometria do cristal (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

| Geometria de crescimento | Nucleação   |            |             |
|--------------------------|-------------|------------|-------------|
|                          | Instantânea | Esporádica | Heterogênea |
| Esferulito               | 3           | 4          | $4 > n > 3$ |
| Disco                    | 2           | 3          | $3 > n > 2$ |
| Bastão                   | 1           | 2          | $2 > n > 1$ |

## **2.4 Efeitos ambientais**

### **2.4.1 Mecanismos de degradação**

Os compósitos poliméricos avançados utilizados em aplicações aeronáuticas, quando em serviço, podem ficar expostos a severas condições ambientais. As principais agressões ambientais sobre os materiais aeroembarcados são causadas pela radiação ultravioleta, efeito higrotérmico e variação da temperatura externa durante o voo. Nessas condições, os compósitos poliméricos, quando associados aos diversos tipos de carregamento mecânico, tais como: tração, compressão e cisalhamento, nas condições estáticas e/ou dinâmicas, podem apresentar o surgimento dos primeiros sinais de delaminação ou trinca interlaminar (TARANTILI, KIOSE, 1998; CÂNDIDO, 2001; KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002; COSTA, 2002).

Os materiais poliméricos, quando expostos à radiação ultravioleta do sol, podem sofrer o processo de degradação a partir de um processo conhecido como cisão. A radiação ultravioleta do sol que incide sobre a superfície da terra encontra-se na faixa de 290-400 nm. A energia relacionada com esta faixa de frequência é comparável à energia de dissociação das ligações covalentes dos polímeros, que geralmente encontra-se entre 290-460 kJ/mol. Desta maneira, a radiação ultravioleta pode ocasionar uma reação foto-oxidativa que altera a estrutura química do polímero, com a presença de cisão e/ou a formação de ligações cruzadas (KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002).

A cisão consiste no rompimento ou na ruptura de ligações das cadeias moleculares. Esse processo causa a separação dos segmentos da cadeia polimérica, reduzindo, conseqüentemente, a massa molar do polímero. A incidência da radiação UV mais próxima à superfície do compósito pode favorecer a formação de ligações cruzadas superficiais, que conduzem a uma excessiva fragilidade e, conseqüentemente, à formação de microtrincas na superfície do material. A presença desse tipo de dano compromete as resistências mecânica e térmica do componente (KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002; CALLISTER, 2006).

A influência do efeito da umidade do ambiente é também uma das principais causas da degradação dos compósitos poliméricos avançados. Embora estejam presentes outros fatores que influenciam na absorção de umidade, tais como o tipo, a orientação e a fração

volumétrica das fibras, a natureza da matriz é o fator dominante nesse processo. Os polímeros termoplásticos com grupamento cetona, tais como os da família PAEK (poli(aril-éter-cetona)); dentre esses o PEKK, quando comparados aos termorrígidos, apresentam uma menor interação com a água, pois são menos polares, entretanto, a difusão de moléculas de água no interior da matriz polimérica pode causar o aumento do volume livre entre as cadeias das macromoléculas. Esse fenômeno de inchamento faz com que a amostra se expanda, processo esse que pode comprometer as propriedades mecânicas e viscoelásticas do material, devido ao processo de plasticização, que consiste no rompimento das ligações de van der Waals entre as cadeias poliméricas (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; CALLISTER, 2006).

A difusão das moléculas de água para o interior da matriz polimérica não ocorre somente por meio das interações polares, mas também como uma função das diferentes configurações espaciais da molécula do polímero. Em uma estrutura mais aberta a água pode se alojar nos interstícios da estrutura da molécula. Dessa maneira, as taxas de difusão são maiores através das regiões amorfas (menor grau de empacotamento) do que através das regiões cristalinas (maior grau de empacotamento) (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; CALLISTER, 2006).

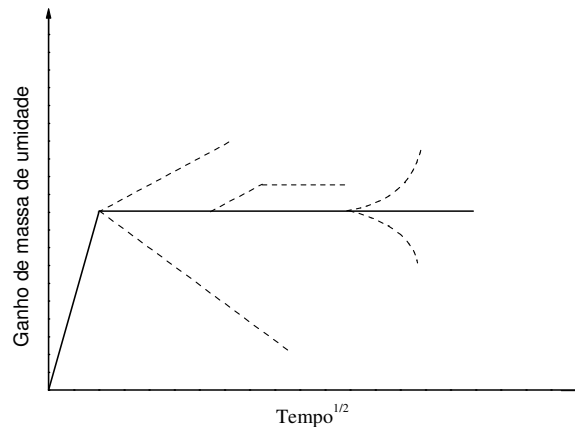
Outros dois mecanismos de absorção de umidade podem também estar presentes: o mecanismo da capilaridade e o de transporte de moléculas de água através de microtrincas e vazios. O mecanismo da capilaridade envolve o fluxo de moléculas de água ao longo da interface fibra/matriz e o mecanismo por microtrinca envolve tanto o fluxo quanto o armazenamento de água nas trincas, poros ou pequenos canais existentes na estrutura do compósito. Essas imperfeições podem ser originadas durante o processamento do material ou devido aos efeitos ambientais e/ou de serviço. Apesar desses mecanismos agirem conjuntamente, o efeito global sobre os compósitos poliméricos pode ser convenientemente modelado considerando somente o mecanismo da difusão (COSTA, 2002; ESPERT, VILAPLANA, KARLSSON, 2004; ARICI, 2007).

Dois fatores governam o comportamento da difusão: a taxa na qual a umidade é absorvida e o nível de saturação alcançado. A taxa na qual ocorre a absorção de umidade pelo material é tipicamente uma função da temperatura e, não do teor de umidade do ambiente. A

saturação da absorção de umidade alcançada, após um longo período de exposição é geralmente governada pelo teor de umidade, no qual o material foi exposto. Desta maneira, o teor de umidade e a temperatura atuam juntos para estabelecer a taxa e a quantidade máxima de umidade absorvida pelo material (RUFNER, 2001).

O mecanismo da difusão de moléculas de água em matrizes poliméricas é o resultado da movimentação randômica das moléculas e, frequentemente, é representado utilizando-se a teoria clássica descrita pela 2ª lei de Fick. Essa teoria é baseada na hipótese de que o fluxo de umidade é proporcional ao gradiente de concentração e pode, teoricamente, ser classificada em três categorias (ESPERT, VILAPLANA, KARLSSON, 2004; RAZERA, 2006, FARIA, 2008):

- difusão Fickiana, conforme ilustra a Figura 2.5, onde a taxa de difusão é menor que a mobilidade dos segmentos de cadeia. Neste caso, o equilíbrio de sorção é rapidamente estabilizado, sendo dependente do tempo somente até certo limite;
- no outro extremo tem-se em que as taxas de difusão e mobilidade são maiores, quando comparadas aos processos de relaxação das cadeias. Neste caso, o processo de sorção é fortemente dependente da cinética de intumescimento da matriz polimérica; e
- difusão anômala, que ocorre quando a mobilidade de permeação da água e relaxação dos segmentos das cadeias são comparáveis. Neste caso, a difusão é analisada com os polímeros no estado vítreo ou em regiões próximas à temperatura de transição vítrea, onde os segmentos têm pouca mobilidade.



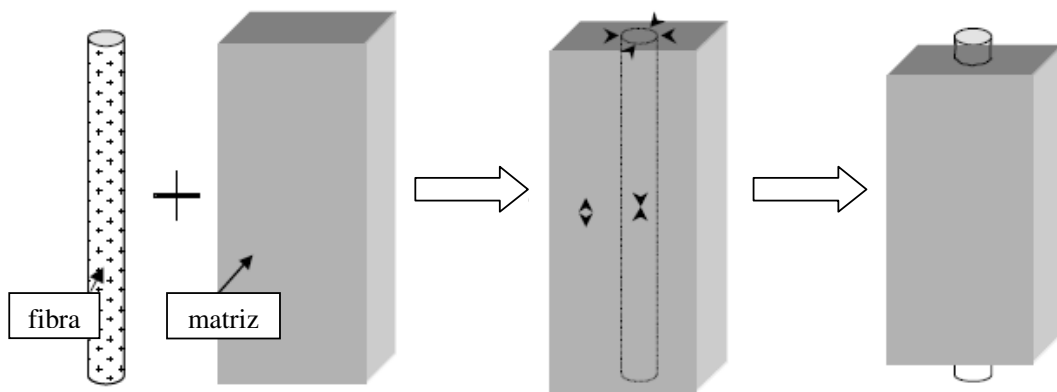
**Figura 2.5** – Curva do ganho de massa de umidade pela raiz quadrada do tempo para sistemas fickianos (linha cheia) e não fickianos (linha pontilhada) (RUFFNER, 2001).

Para avaliar em qual caso se enquadra o material sob análise, pode-se considerar a curva de sorção versus tempo representada pela Equação 2.2.

$$\frac{M_T}{M_\infty} = kt^n \quad (2.2)$$

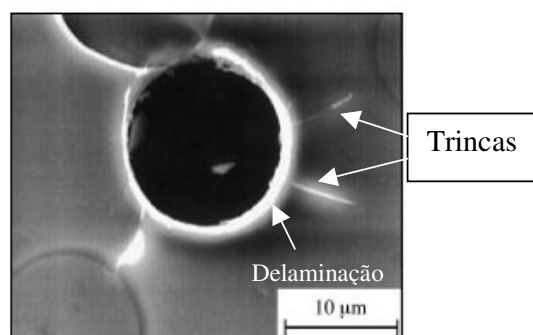
Sendo  $M_T$  relativo ao ganho de massa com relação ao tempo  $t$ ,  $M_\infty$  relativo ao ganho de massa no equilíbrio e  $k$  e  $n$  são constantes. Para sistemas fickianos, o valor de  $n$  deve ser próximo de  $1/2$ , para sistemas anômalos tem-se  $1/2 < n < 1$  ou  $n < 1/2$  e se o comportamento segue o segundo caso,  $n \geq 1$  (ESPERT, VILAPLANA, KARLSSON, 2004; RAZERA, 2006, FARIA, 2008).

Quando os compósitos poliméricos são submetidos a variações bruscas de temperatura durante o voo, tensões interlaminares entre a fibra e a matriz podem ser geradas, devido a diferenças no coeficiente de expansão térmica. Quando isso ocorre de maneira repetida, tem-se o aparecimento da fadiga térmica. A Figura 2.6 exhibe o comportamento de um compósito submetido a baixas temperaturas (KONDO, TAKI, 1984; FAVRE, 1988).



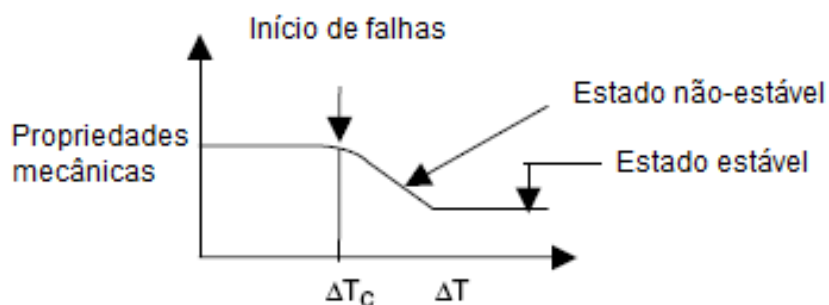
**Figura 2.6** – Efeito de resfriamento da matriz em torno da fibra, onde os símbolos  $\blacktriangleleft\blacktriangleright$  e  $\blacktriangleleft\blacktriangleleft$  e  $\blacktriangleright\blacktriangleright$  representam as tensões residuais de tração e compressão, respectivamente (FAVRE, 1988).

A contração volumétrica da matriz, como pode ser observada no esquema da Figura 2.6, influencia no aparecimento de forças compressivas na fibra e, na tendência de sua flambagem. A consequência da presença desse comportamento é o aparecimento de tensões de cisalhamento na interface fibra/matriz. Como resultado, tem-se a ocorrência de delaminações e/ou microtrincas (KIM, MAI, 1998). O efeito de delaminação provocado pela diferença do coeficiente de expansão térmica entre o reforço e a matriz, conforme pode ser observado na Figura 2.7, contribui para a formação de uma região de maior concentração de tensão, levando à formação de novas trincas (WANG, SINGH, 1995).



**Figura 2.7** – Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra submetida ao condicionamento por choque térmico (WANG, SINGH, 1995).

A Figura 2.8 ilustra o comportamento das propriedades mecânicas em função da diferença de temperatura crítica ( $\Delta T_c$ ). Como pode ser observado, nos compósitos poliméricos submetidos ao choque térmico, as propriedades mecânicas se mantêm constantes até a diferença de temperatura crítica ( $\Delta T_c$ ), que é a máxima diferença de temperatura de serviço, abaixo da qual não ocorrem danos significativos nos materiais. A partir desse ponto, ocorre uma diminuição do desempenho mecânico do compósito até um determinado ponto (estado estável), podendo ocorrer uma delaminação ou trinca no material (BOCCACCINI et al, 1999).



**Figura 2.8** – Efeito do choque térmico nas propriedades mecânicas do compósito polimérico (BOCCACCINI et al, 1999).

## 2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS E VISCOELÁSTICAS

Os compósitos poliméricos avançados, utilizados na fabricação de componentes estruturais para a indústria aeroespacial, satisfazem aos rígidos requisitos de elevada resistência mecânica associada à baixa massa específica, necessários para serem utilizados na substituição de peças fabricadas em alumínio, titânio e aços especiais. Desta forma, atualmente, peças, como flapes, leme, bordos, longarinas, carenagens, empenagens, naceles, ailerons, tanques de combustível, profundores e cone de cauda, entre outras, vêm sendo processadas em materiais compósitos. Entretanto, antes de serem utilizadas, essas necessitam ser analisadas por meio de ensaios semi-estáticos de tração, compressão e cisalhamento, assim como, por ensaios dinâmico-mecânicos (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002).

O comportamento dinâmico-mecânico de um compósito polimérico é governado por sua viscoelasticidade, sendo que a resposta desta propriedade é obtida em função do tipo de ensaio realizado e do carregamento aplicado. Dependendo da resposta do estímulo mecânico,

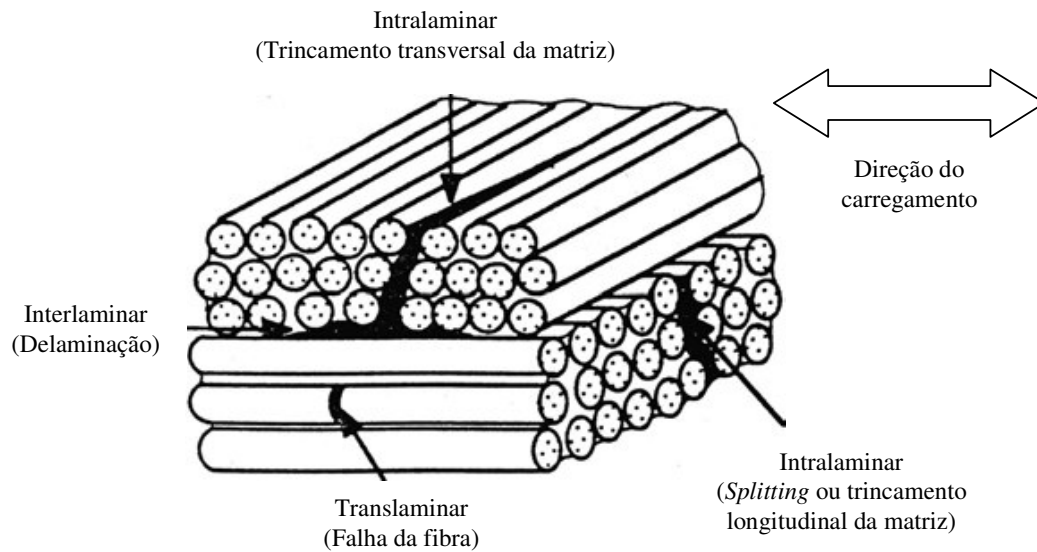
o material pode ser classificado como elástico ou viscoso. Para um sólido perfeitamente elástico ou Hookiano, a deformação é proporcional à tensão aplicada e vice-versa, sendo este comportamento governado segundo a lei de Hooke (CASSU, FELISBERTI, 2005).

Um material viscoso ideal obedece à lei de Newton, que estabelece que a tensão e a taxa de cisalhamento encontram-se relacionadas a partir de uma característica intrínseca do material, que é a viscosidade (CASSU, FELISBERTI, 2005). Desta maneira, a fim de se observar com maior exatidão as propriedades viscoelásticas, os ensaios dinâmico-mecânicos realizados apresentam como principal vantagem a capacidade de simular situações reais em serviço na qual o compósito será submetido, tais como: na vibração da estrutura causada pela turbulência de uma aeronave ou nos esforços mecânicos sob a influência da temperatura que ocorrem durante o voo (CASSU, FELISBERTI, 2005; ANCELOTTI JUNIOR, 2006; BRITO JUNIOR, 2007).

### **2.5.1 Comportamento mecânico**

Os compósitos poliméricos avançados reforçados com fibras contínuas apresentam um comportamento anisotrópico, isto é, as suas propriedades mecânicas apresentam variações nos seus planos de simetria. Desta maneira, quando submetidos aos esforços de tração, compressão e/ou cisalhamento, os compósitos podem falhar de diversas maneiras. Estes tipos de falhas encontram-se diretamente relacionados com a orientação das fibras e a direção de aplicação do carregamento e podem ser de três tipos: interlaminar, intralaminar e translaminar, conforme ilustra a Figura 2.9. Na fratura interlaminar a falha ocorre entre as lâminas que compõem o laminado; já na intralaminar a fratura é localizada internamente na matriz, enquanto na translaminar a fratura é orientada na direção transversal ao plano do compósito (SMITH, 1993; FRANCO, 2003; NOGUEIRA, 2004).

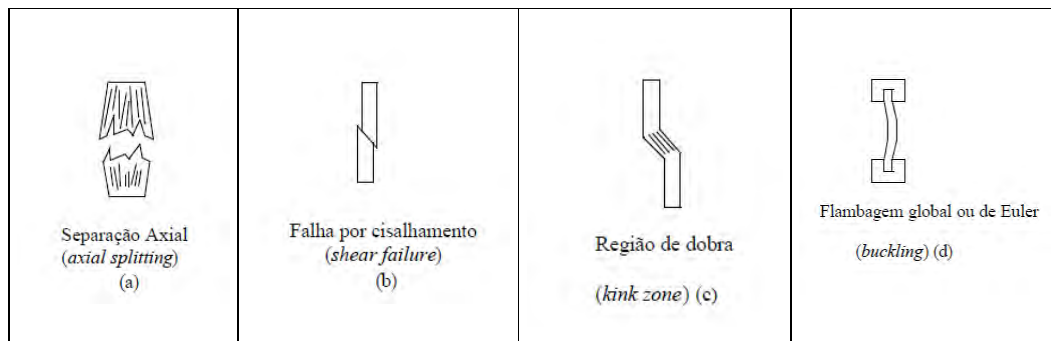
Para a avaliação de algumas propriedades mecânicas fundamentais para o desenvolvimento de novos materiais, são recomendados ensaios de compressão axial (orientação paralela ao eixo da fibra) para observar as propriedades dominadas pela matriz e de resistência ao cisalhamento interlaminar para avaliar a interação fibra-matriz (ASM HANDBOOK – MIL 17).



**Figura 2.9** – Modos de falha dos materiais compósitos: intralaminar; interlaminar e translaminar (SMITH, 1993; FRANCO, 2003).

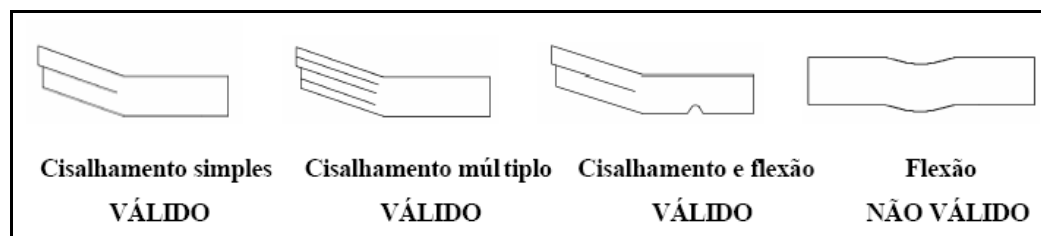
Os compósitos poliméricos submetidos à compressão axial apresentam menores valores de resistência, quando comparados aos valores obtidos a partir de ensaios de resistência à tração. Este comportamento está baseado na idéia de que na resistência à tração as propriedades são regidas pelas fibras de reforço e na resistência à compressão as propriedades são regidas pela matriz. Quando um compósito é submetido a um determinado carregamento em compressão com orientação paralela ao eixo das fibras ( $0^\circ$ ), conforme ilustra a Figura 2.10, vários modos de falha podem ocorrer. Dentre estes, podem-se destacar: separação axial (*splitting*); falha por cisalhamento (*shear failure*); região de dobras (*kink zone*) e flambagem global ou de Euler (*buckling*) (CARLSSON, PIPES, 1997; COSTA, 2002).

Na Figura 2.10(c) encontra-se ilustrada uma situação em que ocorre a flambagem das fibras, ou seja, ocorre a formação de dobras podendo ocasionar o seu rompimento, devido às elevadas tensões localizadas. Na flambagem global ou de Euler, conforme apresentado na Figura 2.10(d), o ensaio deve ser bem avaliado por sua capacidade de produzir falhas em compressão sem a introdução de carregamento excêntrico (fora do centro) e de concentradores de tensão nas extremidades, evitando assim, uma instabilidade do corpo de prova (LEE, 1991; CARLSSON, PIPES, 1997; COSTA 2002).



**Figura 2.10** – Espécimes com modos típicos de falhas por compressão (CARLSSON, PIPES, 1997, COSTA, 2002).

Devido às características anisotrópicas dos compósitos poliméricos avançados, tornou-se evidente ao longo dos anos que a fratura interlaminar seria potencialmente um dos principais processos de falha que limitaria a vida útil do componente, principalmente devido à ausência de reforço fora do plano. O ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar, em três pontos (*short beam*), é um dos ensaios mais utilizados como ferramenta de avaliação dos compósitos por proporcionar rapidez, economia de matéria-prima, facilidade de obtenção do corpo de prova, proporcionando uma avaliação da adesão entre a fibra e a matriz ocorrida durante o processamento. Neste caso, para o resultado ser significativo, o modo de falha deve ser cisalhante, ou ainda deve resultar em uma deformação plástica com evidências de falha por delaminação, conforme ilustra a Figura 2.11 (COSTA, 2002; ANCELLOTTI JUNIOR, 2006).



**Figura 2.11** – Modos de falhas possíveis em amostras ensaiadas pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos (*short beam*) (CARLSSON, PIPES, 1997).

### 2.5.2 Comportamento dinâmico-mecânico

Quando um material elástico é solicitado pela aplicação de uma tensão senoidal, este responde imediatamente por meio de uma deformação também senoidal. Todos os materiais poliméricos são viscoelásticos, isto é, apresentam simultaneamente em condições deformacionais componentes elásticos e viscosos. Portanto, quando se analisa um polímero ou um compósito polimérico solicitado por uma tensão senoidal, a resposta à deformação será também senoidal, porém atrasada em relação à solicitação aplicada inicialmente. Este atraso é o resultado do tempo necessário para que ocorram os rearranjos moleculares (acomodação molecular) associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela. Assim, a deformação resposta se apresentará fora de fase em relação à solicitação aplicada (BOTELHO et al, 2005).

Desta maneira, devido ao comportamento viscoelástico, um compósito polimérico é representado por dois valores de módulo: o módulo de armazenamento ( $E'$ ) e o módulo de perda ( $E''$ ). O módulo de armazenamento, conforme ilustra a Figura 2.12(a), é oriundo do componente de tensão resposta em fase com a deformação; enquanto que o módulo de perda, conforme ilustrado na Figura 2.12(b), é oriundo do componente de tensão resposta  $90^\circ$  fora de fase com a deformação. Assim sendo, matematicamente é comum representar o módulo do sistema, ( $E^*$ ) (Equação 2.3), como um número complexo composto por estes dois componentes de maneira que (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001):

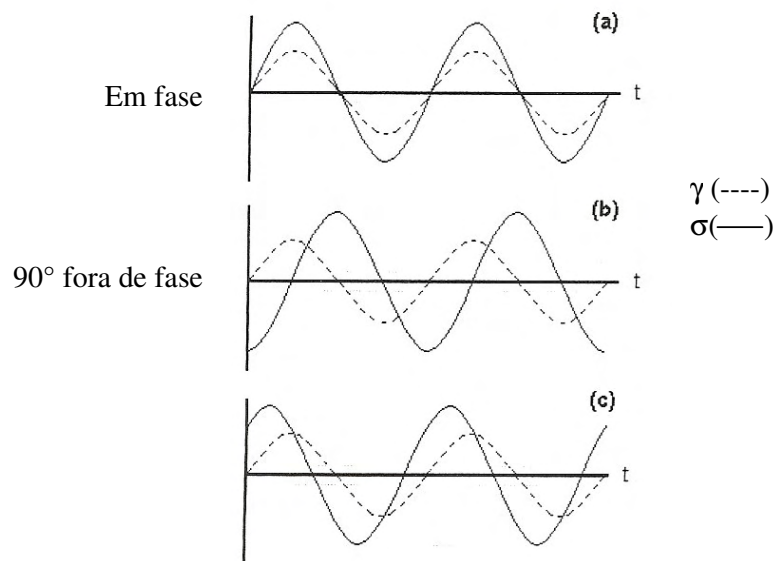
$$E^* = E' + E'' \quad (2.3)$$

Onde a parte real do número complexo constitui-se do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e a parte imaginária do módulo de perda ( $E''$ ). A razão entre os valores de módulo de perda, ( $E''$ ), e o módulo de armazenamento, ( $E'$ ), define uma grandeza denominada tangente de perda,  $\tan \delta$  (Equação 2.4), isto é:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.4)$$

Em outras palavras, a tangente de perda, também denominada, fricção interna ou amortecimento, é a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. Assim, materiais mais rígidos irão apresentar valores de  $\tan \delta$  menores, quando comparados a materiais mais flexíveis. A Figura 2.12 representa as funções senoidais da deformação aplicada e da tensão resposta para materiais elásticos lineares, viscosos lineares e viscoelásticos (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

O amortecimento é um indicativo de quão longe se encontra o comportamento do material do comportamento elástico ideal. Materiais com elevado amortecimento dissipam grande parte da energia que foi utilizada para deformá-lo, na forma de calor. Materiais com comportamento Newtoniano (exemplo água), é um caso de extrema dissipação da energia em calor com amortecimento infinito ( $\tan \delta = \infty$ ). Por outro lado, um material perfeitamente elástico (exemplo mola ideal) não apresenta amortecimento ( $\tan \delta = \text{zero}$ ). Materiais poliméricos apresentam um comportamento intermediário entre estes dois extremos e, portanto, são considerados viscoelásticos com  $0 < \tan \delta < \infty$  (na prática de 0,001 a 3) (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001; BOTELHO et al, 2005, BRITO JUNIOR, 2007).



**Figura 2.12** – Representação das funções senoidais da deformação aplicada ( $\gamma$ ) e da tensão resposta ( $\sigma$ ) para materiais: (a) elásticos lineares, (b) viscosos lineares e (c) viscoelásticos (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

Nos últimos anos, várias técnicas não destrutivas de determinação do comportamento dinâmico-mecânico de compósitos poliméricos vêm se tornando cada vez mais populares na investigação e obtenção de constantes elásticas. Dentre estas, podem ser citadas a técnica de DMA (análise dinâmico-mecânica) e o ensaio de vibração livre.

A técnica de DMA apresenta uma sensibilidade de aproximadamente três ordens de grandeza superior à de uma técnica de análise térmica convencional (calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termomecânica (TMA)), entre outras, para a avaliação de transições de segunda ordem (CASSU, FELISBERTI, 2005). Esta característica é particularmente interessante para a determinação da  $T_g$  em compósitos, pois devido aos vários componentes presentes neste tipo de material, torna-se mais difícil ou imprecisa a determinação da sua  $T_g$  utilizando-se, por exemplo, a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A transição vítrea ocorre quando as cadeias moleculares de um polímero adquirem energia suficiente (geralmente de fonte térmica) para superar as barreiras de energia necessárias à movimentação coordenadas das cadeias poliméricas. Sob estas condições, o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada, para o estado de mobilidade, atingindo o equilíbrio termodinâmico. A diminuição do módulo de armazenamento ( $E'$ ) associado a esta mudança consiste de cerca de três ordens de magnitude para um polímero amorfo. A região de transição vítrea também pode ser caracterizada pelo aumento no módulo de perda ( $E''$ ) ou na tangente de perda ( $\tan \delta$ ) (NOGUEIRA, 2004, MENARD, 2008).

O módulo de perda ( $E''$ ) apresenta um pico máximo em temperaturas um pouco menores do que o pico máximo de atrito interno ( $\tan \delta = E''/E'$ ). O máximo de dissipação de calor por unidade de deformação ocorre na temperatura em que  $E''$  também é máximo. Esta temperatura, a 1Hz de frequência, geralmente encontra-se mais próxima ao valor de temperatura de transição vítrea determinada por outros métodos, como por DSC. Desta maneira, pode-se utilizar o módulo de perda  $E''$  para a determinação da temperatura de transição vítrea de materiais poliméricos (NOGUEIRA, 2004; FARIA, 2008).

Outro ensaio que vem sendo recentemente empregado para a avaliação da natureza viscoelástica de compósitos poliméricos é o ensaio de vibração livre no qual uma viga fica fixada ou engastada em uma de suas extremidades, enquanto a outra extremidade fica livre e disponível à oscilação. O ensaio de vibração livre resulta da presença de um decremento logarítmico ( $\Delta$ ) de seu movimento vibracional, induzido por um impacto com um martelo apropriado, sendo este decréscimo obtido a partir da Equação 2.5 (BOTELHO et al, 2005, BRITO JUNIOR, 2007).

$$\Delta = \ln\left(\frac{\delta_1}{\delta_n}\right) = \frac{1}{n_p} \ln\left(\frac{\delta_1}{\delta_n}\right) \quad (2.5)$$

onde:

$\Delta$  = decremento logarítmico;

$n_p$  = números de pico;

$\delta_1$  = amplitude do primeiro pico;

$\delta_n$  = amplitude do pico final;

A relação de fase entre as ondas de tensão aplicada e a deformação resultante fornece informações importantes sobre os tipos de resposta (elástica ou viscosa) da amostra. Uma resposta elástica caracteriza-se por um ângulo de fase igual a zero, ou seja, as duas ondas encontram-se superpostas. Já a resposta de um fluido puramente viscoso caracteriza-se por uma diferença de fase igual a  $90^\circ$ . A partir desta relação, é possível correlacionar os módulos de perda, armazenamento e ângulo de fase  $\delta$  (BOTELHO et al, 2005; BRITO JUNIOR, 2007).

O módulo de armazenamento ( $E'$ ) pode ser obtido de acordo com a Equação 2.6. O ensaio de vibração livre para a viga engastada-livre fornece a frequência natural e o fator de amortecimento usado para encontrar o decremento logarítmico ( $\Delta$ ) (BOTELHO et al, 2005; BRITO JUNIOR, 2007).

$$E' = \frac{4\pi^2 f^2}{3I} \cdot \left[ M_a + \frac{33}{140} m_b \right] \cdot L^3 \cdot \left[ 1 + \frac{\Delta^2}{4\pi^2} \right] \quad (2.6)$$

onde:

$I = bh^3/12$  é o momento de inércia da área da seção reta do corpo de prova em relação ao eixo de flexão;

L = comprimento da viga [m];

b = largura da viga [m];

h = espessura da viga [m];

$M_a$  = massa do acelerômetro [kg];

$m_b$  = massa da viga [kg];

$f$  = frequência natural do sistema (Hz).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizado o polímero termoplástico PEKK como matriz dos compósitos processados. As amostras de PEKK, conforme ilustrado na Figura 3.1, foram fornecidas na forma de grânulos. Dois diferentes tipos de amostras foram utilizados sendo denominadas de semicristalina (coloração branca) e amorfa (coloração âmbar), fornecidas pelas empresas Du Pont e Ajedium Film Group, respectivamente. A Tabela 3.1 apresenta as principais propriedades das amostras utilizadas do polímero termoplástico PEKK.



**Figura 3.1** – Amostras do polímero termoplástico PEKK: (a) semicristalino de coloração branca e (b) amorfo de coloração âmbar.

Para este trabalho, o reforço utilizado foi o tecido de fibras de carbono do tipo *Plain Weave* (PW) (282-3K), fornecido pela empresa Hexcel Composites, onde se tem o mesmo número de cabos de fibras na trama e no urdume (Figura 3.2). A relação massa/área do conteúdo de fibras no tecido utilizado é de  $196 \text{ g/m}^2$ . Cada cabo possui 3.000 filamentos de fibras de carbono, tendo cada filamento de fibra um diâmetro médio de  $7,5 \text{ }\mu\text{m}$ . A Tabela 3.2 apresenta as principais propriedades do tecido de fibra de carbono utilizado.

**Tabela 3.1** – Principais propriedades do polímero PEKK (DU PONT, 1992; CYPEK, 1999).

| Propriedades |                                       | PEKK 1  | PEKK 2 |
|--------------|---------------------------------------|---------|--------|
| Físicas      | Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> ) | < 1,0   | 1,28   |
|              | Absorção de Água (%)                  | < 0,2   | < 0,20 |
|              | Dureza Shore (D)                      | 88      | 86,0   |
| Mecânicas    | Resistência à Tração (MPa)            | 110     | 90     |
|              | Resistência à compressão (MPa)        | 207     | -      |
|              | Elongação (rompimento) (%)            | 12      | 80     |
| Térmicas     | Temperatura de Transição Vítrea (°C)  | 160     | 155    |
|              | Temperatura de Fusão (°C)             | 310-375 | 305*   |
|              | Temperatura Máxima de Serviço (°C)    | 250     | 250    |

PEKK 1 (semicristalino), PEKK 2 (amorfo), \*Amolecimento



**Figura 3.2** – Tecido de fibras de carbono, estilo *plain weave*, utilizado como reforço.

**Tabela 3.2** – Propriedades do tecido *plain weave*, com fibras de carbono 282-3k da Hexcel Composites (NOGUEIRA, 2004).

| Propriedades                                     | Valores |
|--------------------------------------------------|---------|
| Nº de fios na trama e no urdume (fios/polegada)  | 12,5    |
| Gramatura (g/m <sup>2</sup> )                    | 196     |
| Espessura (mm)                                   | 0,22    |
| Resistência à tração da fibra (GPa)              | 3,6     |
| Módulo de Elasticidade sob tração da fibra (GPa) | 238     |
| Massa específica da fibra (g/cm <sup>3</sup> )   | 1,76    |
| Deformação na Ruptura da fibra (%)               | 1,6     |

### 3.2 Caracterização da matriz termoplástica

#### 3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Com o intuito de avaliar a qualidade da matriz termoplástica utilizada neste trabalho foram realizadas análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Estas análises foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro SPECTRUM ONE, da empresa PerkinElmer, disponível na Divisão de Química do IAE/DCTA, em São José dos Campos. As condições experimentais utilizadas nestas análises foram: região de 4000-400 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, ganho 1 a 20 varreduras, segundo o procedimento interno de operação PI/CIN-121 (1/0), da referida divisão. As análises de FT-IR das amostras de PEKK foram realizadas utilizando-se pastilhas de brometo de potássio, e também pelo uso de filmes líquidos do material pirolisado das amostras, com o auxílio de uma lamínula. Os resultados obtidos foram comparados com os disponíveis em literatura.

#### 3.2.2 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento PerkinElmer, modelo Pyris 1, disponível na Divisão de Materiais do IAE/DCTA, em São José dos Campos, conforme ilustrado na Figura 3.3. Antes de realizar as análises do PEKK, o equipamento foi devidamente calibrado com índio e zinco, utilizando fluxo constante de nitrogênio (20 mL/min) e taxas de aquecimento e de resfriamento de

20°C/min. As amostras de PEKK, com aproximadamente 6,7 mg, foram encapsuladas em cadinhos de alumínio, onde as variáveis relacionadas com as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_m$ ) foram obtidas a partir de varreduras dinâmicas na faixa de temperaturas entre 30 a 350°C. As referidas análises foram realizadas em triplicata para cada uma das amostras de PEKK.



**Figura 3.3** – Equipamento de DSC da PerkinElmer utilizado nas análises do PEKK.

Para o estudo da cinética de cristalização, as amostras de PEKK semicristalino foram encapsuladas em um porta-amostra padrão de alumínio. Para esta finalidade foram utilizadas, aproximadamente, 15 mg de amostra. Inicialmente uma análise dinâmica foi realizada para a determinação das temperaturas de fusão e de cristalização do PEKK. Para esta finalidade as análises foram realizadas em triplicata, com varreduras de 30 a 400°C, à taxa de aquecimento de 20 °C/min. Em seguida, as amostras foram aquecidas à taxa de aquecimento de 20 °C/min, a partir da temperatura ambiente até a temperatura de fusão termodinâmica (temperatura que garante a fusão de toda a porção cristalina da amostra) do PEKK (340°C), com patamar de 2 minutos nesta temperatura. Esta condição foi utilizada para garantir a fusão completa de todos os cristais (eliminando, assim, que cristais remanescentes atuassem como sementes durante a cristalização no resfriamento da amostra). Posteriormente, as amostras foram resfriadas a 100 °C/min até as temperaturas isotérmicas de cristalização desejadas (305°C, 307°C; 310°C e 311°C) e mantidas em isoterma até a formação do pico exotérmico de cristalização.

Entretanto, a partir deste procedimento não foi possível encontrar picos exotérmicos para as amostras estudadas. Assim, optou-se por estudar a cristalização por meio das isotermas de fusão cristalina. A partir destas isotermas foi possível estabelecer os parâmetros cinéticos de cristalização, com o auxílio do modelamento cinético de Avrami (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

### 3.2.3 Análise termogravimétrica

A avaliação termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento Perkin Elmer, TGA7 HT, disponível na Divisão de Materiais do IAE/DCTA, conforme ilustrado na Figura 3.4. As amostras do PEKK, todas com aproximadamente 17,0 mg, foram ensaiadas em duas condições distintas: uma sob um fluxo constante de ar e outra em atmosfera de nitrogênio (20 mL/min). Em ambos os casos, as amostras foram aquecidas à taxa de 10 °C/min, na faixa de temperaturas entre 30 a 1000°C.



**Figura 3.4** – Equipamento da PerkinElmer utilizado para a realização das análises termogravimétricas do PEKK.

### 3.2.4 Análise reológica

As análises reológicas das amostras do polímero PEKK foram realizadas em um reômetro de tensão controlada da Rheometric Scientific, modelo SR-5, com placas paralelas, disponível na Divisão de Materiais do IAE/DCTA, em São José dos Campos. Na reometria de

placas paralelas utilizando o equipamento especificado anteriormente, a amostra é colocada sobre a placa inferior e submetida a frequência de oscilação pela ação do movimento oscilatório da placa superior. O aquecimento é realizado na placa inferior. O disco móvel gira com frequências e tensões desejadas e a deformação do material varia conforme a maior ou menor dificuldade imposta pela amostra. Um transdutor encontra-se acoplado ao prato fixo e este analisa o sinal resultante desta deformação, gerando respostas na forma de módulos de armazenamento e perda ( $G'$  e  $G''$ , respectivamente), coeficiente de amortecimento ( $\tan \delta$ ) e viscosidade complexa ( $\eta^*$ ).

A grande vantagem da reometria de placas paralelas é que não ocorre variação significativa na tensão de cisalhamento da amostra, como acontece no caso da utilização do viscosímetro Brookfield, pois a distância entre as duas placas é muito pequena (da ordem de dezenas de micrometros). Desta forma, a tensão de cisalhamento é praticamente uniforme por toda a amostra. Observa-se sim uma pequena variação das bordas para o centro, porém, quando comparada com a utilização de fusos, esta variação é desprezível.

Neste trabalho, os ensaios foram realizados em triplicata, a frequência constante de 1 rad/s e tensão de 200 Pa, em isotermas de 330, 340, 345 e 347°C, sob atmosfera de nitrogênio. Durante o ensaio foi utilizada uma distância fixa entre os pratos superior e inferior de 1 mm.

### **3.3 Processamento dos compósitos termoplásticos**

#### **3.3.1 Preparação do compósito**

Para a preparação do compósito termoplástico de fibra de carbono/PEKK, via moldagem por compressão a quente, foram realizadas as seguintes etapas:

- a) usinagem de um molde metálico apropriado para a obtenção dos laminados termoplásticos;
- b) aplicação do desmoldante da marca Marbocote (TRE 45 ECO), de procedência italiana (MARBO), no molde utilizado no processamento do laminado;

- c) corte de 12 camadas do tecido de fibra de carbono (PW), com dimensões de (200 mm de largura x 200 mm de comprimento) e a determinação da massa do reforço utilizado na laminação ( $m_f$ );
- d) determinação da massa de PEKK triturado a ser utilizada na obtenção do compósito, de acordo com Equação 3.1, mantendo um conteúdo volumétrico de fibras de, aproximadamente, 60% (massa/massa). Para esta finalidade, a massa específica adotada para o PEKK ( $\rho_m$ ) foi de 1,28 g/cm<sup>3</sup> (CYTEC, 1999) e para o reforço ( $\rho_f$ ) foi de 1,76 g/cm<sup>3</sup> (NOGUEIRA, 2004).

$$\frac{m_m}{m_f} = \frac{\rho_m}{\rho_f} \left( \frac{1-f}{f} \right) \quad (3.1)$$

onde:

$m_m$  = massa da matriz;

$m_f$  = massa da fibra de carbono;

$\rho_m$  = massa específica da matriz (g/cm<sup>3</sup>);

$\rho_f$  = massa específica do reforço (g/cm<sup>3</sup>);

$f$  = conteúdo volumétrico da fibra (%).

- e) Após a pesagem, a matriz termoplástica foi dividida em treze partes iguais, intercalando uma camada de polímero com uma camada de tecido, sendo cada parte depositada sobre o tecido de fibra de carbono, de acordo com a Figura 3.5.



(a)



(b)

**Figura 3.5** – Imagens da preparação do compósito PEKK/fibra de carbono.

- f) Para as caracterizações mecânica e viscoelástica foram produzidas duas placas do compósito de fibras de carbono/PEKK.

### 3.3.2 Moldagem por compressão a quente

O equipamento utilizado para a moldagem por compressão a quente consistiu de uma prensa hidráulica, modelo HF, com capacidade de 100 toneladas, de propriedade da empresa Alltec – Materiais Compostos, localizada em São José dos Campos, conforme ilustrado na Figura 3.6. Após o posicionamento das camadas de polímero e reforço, esse conjunto de materiais foi posicionado no ferramental de moldagem da prensa, entre duas placas aquecidas por 6 resistências cilíndricas, sendo três na placa superior e três na parte inferior e seis termopares, três na parte superior e três na parte inferior, para o controle da temperatura.



**Figura 3.6** – Prensa utilizada na moldagem por compressão a quente dos compósitos de fibra de carbono/PEKK (cortesia da empresa Alltec – Materiais Compostos).

### 3.3.3 Metodologia do processamento

A partir dos resultados obtidos via análises térmicas e reológicas foi possível propor um ciclo térmico, que foi utilizado no processamento do compósito de fibra de carbono/PEKK. O ciclo adotado é composto de três fases: fusão, consolidação e solidificação.

- a) Inicialmente fez-se a pré-compactação do laminado com a pressão de 1,3 MPa. Nesta etapa ocorre o contato das placas de aquecimento da prensa com o material do compósito, tendo esta etapa, como principal objetivo, a transferência de calor para todo o laminado. Após esse primeiro contato, o sistema foi aquecido da temperatura ambiente até 30°C acima da temperatura de amolecimento do PEKK

(que é igual a 305-375°C), alcançando, assim, a temperatura para o início da consolidação ( $T_{\text{con}} = 350^{\circ}\text{C}$ ).

- b) Alcançada a temperatura de consolidação ( $T_{\text{con}}$ ), fez-se um patamar por 15 min, ao final do qual foi dado início à segunda etapa do ciclo de moldagem, que se refere à consolidação do laminado. Nesta fase, a pressão de compactação foi elevada para 6 MPa, mantendo-se a temperatura de consolidação constante pelo período de tempo de 1 hora.
- c) A terceira etapa do processo de moldagem por compressão a quente envolveu o resfriamento natural do sistema ferramental/compósito, ainda sob pressão.

### **3.4 Condicionamentos ambientais**

#### **3.4.1 Condicionamento higrotérmico**

Para o condicionamento higrotérmico dos laminados foi utilizada uma câmara de climatização computadorizada da marca Marconi, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá, conforme ilustrada na Figura 3.7. Os ensaios higrotérmicos foram realizados de acordo com a norma ASTM D5229/D5229M-92. No condicionamento em câmara de climatização, o controle da alteração da massa do material, pelo ganho de umidade no compósito em função do tempo, é realizado pela medida da mudança de massa em amostras de acompanhamento, até atingir o estado efetivo de equilíbrio de umidade na estrutura do compósito (APÊNDICE A).

Para este condicionamento foram confeccionados dezoito corpos de prova, que foram utilizados para as caracterizações mecânica e viscoelástica e detalhados nas seções 3.5.3 e 3.5.4. Cinco amostras de acompanhamento foram secadas em estufa à temperatura de 80°C, por um período de 24 horas, ou até atingirem massa constante. Após esse período, as amostras foram condicionadas na câmara por um período de 8 semanas (2 meses), à temperatura de 80°C e umidade relativa de 90%. O cálculo de absorção de cada laminado, após oito semanas de condicionamento higrotérmico, foi definido como a porcentagem em massa seca, expressa pela Equação 3.2, na forma:

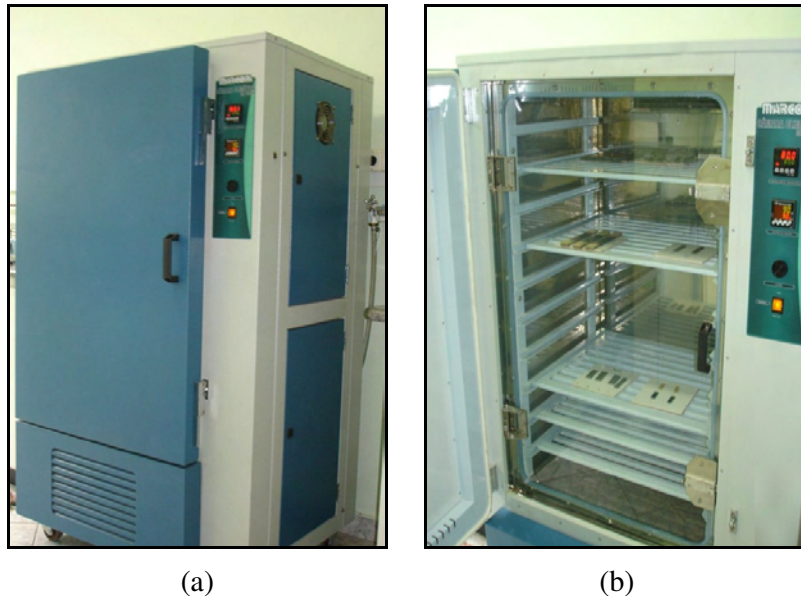
$$M = \left| \frac{M_u - M_s}{M_s} \right| \times 100 \quad (3.2)$$

onde:

$M$  = Percentual em massa (%);

$M_u$  = Massa de amostra úmida (g);

$M_s$  = Massa de amostra seca (g).



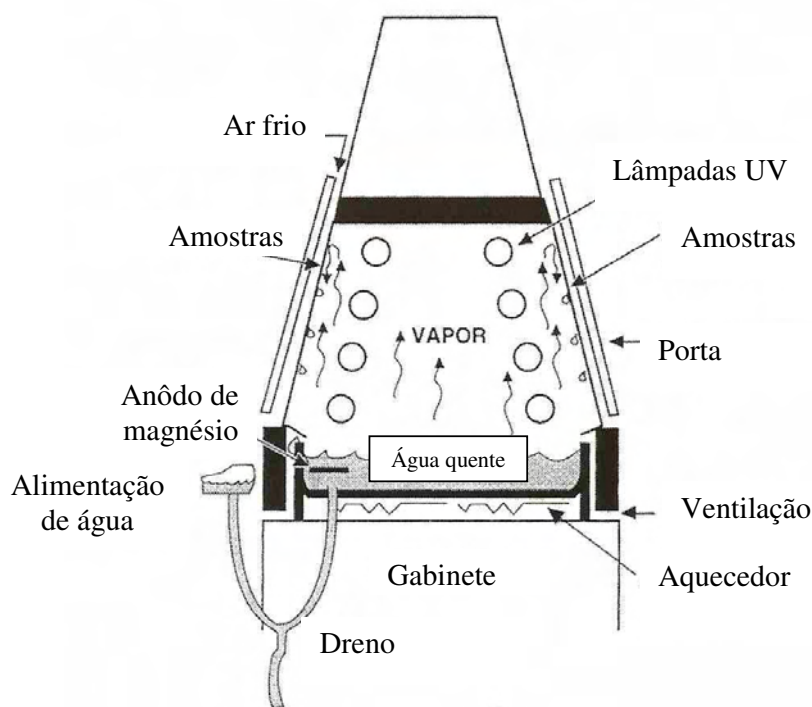
**Figura 3.7** – Câmara de condicionamento higrotérmico da marca Marconi (a) e detalhes de seu interior (b).

### 3.4.2 Condicionamento por radiação ultravioleta

O condicionamento por UV foi realizado em uma câmara de teste de radiação UV/condensação/borrifação (*spray*), que simula os efeitos de degradação na superfície de produtos causados pela luz solar, chuva e orvalho. A Figura 3.8 ilustra o desenho esquemático da câmara de condicionamento por UV, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá. Este condicionamento foi realizado de acordo com a norma ASTM D 4329-99. A câmara possui dois sistemas: de umidade e de luz UV. O sistema de umidade é composto pela condensação e/ou borrifação de água e o sistema de luz UV é

composto pelos tipos de lâmpadas utilizadas (UVA-340 ou UVB-313) e pela intensidade da radiação aplicada.

Para o condicionamento por radiação ultravioleta foram confeccionados treze corpos de prova, que foram utilizados para as caracterizações mecânica e viscoelástica e detalhados nas seções 3.5.3.1 e 3.5.4.2. As amostras dos compósitos foram expostas a repetidos ciclos com oito horas de radiação UVB-313 e intensidade de  $0,76\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{nm})$  a  $60^\circ\text{C}$ , alternados com quatro horas de condensação a  $50^\circ\text{C}$ . As amostras foram expostas nestas condições durante 5 diferentes períodos de tempo, sendo estes de 200, 300, 600, 1200 e 2400 horas.



**Figura 3.8** – Câmara de radiação ultravioleta UV (Adaptado: *Operating Manual - QUV - Accelerated Weathering Tester*).

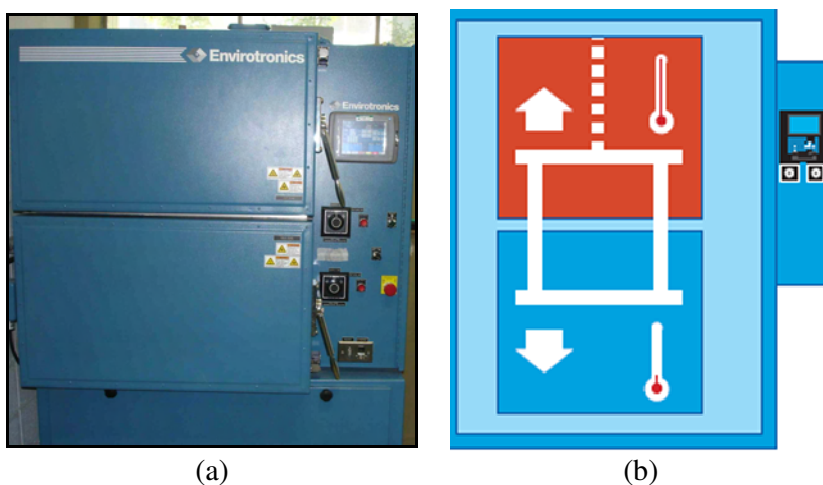
### 3.4.3 Condicionamento por choque térmico

Para o condicionamento por choque térmico dos laminados foi utilizada uma câmara da marca Envirotronics, modelo TSV.5-2-2-2-AC (*Two zone vertical Thermal Shock*), disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá, conforme ilustrado na Figura 3.9. O ensaio de condicionamento por choque térmico simula os

efeitos de degradação dos materiais causados pela variação brusca de temperaturas (no caso do presente estudo variando de  $-55^{\circ}\text{C}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ ), de maneira similar com o que ocorre com as aeronaves.

A câmara de choque térmico utilizada possui dois compartimentos, sendo um superior e outro inferior. O compartimento superior é responsável pelo aquecimento das amostras (com limite de até  $150^{\circ}\text{C}$ ) e o inferior é responsável pelo resfriamento das amostras (com limite de até  $-65^{\circ}\text{C}$ ). A comunicação entre estes dois compartimentos é realizada por um elevador vertical, que permite a programação desejada do tempo de permanência das amostras em cada câmara.

Para o condicionamento por choque térmico foram confeccionados treze corpos de prova, que foram utilizados para as caracterizações mecânica e viscoelástica e detalhados nas seções 3.5.3.1 e 3.5.4.2. Os laminados em estudo, antes de serem condicionados, também foram secados em estufa à temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$ , por um período de 24 horas. Após esse período, essas amostras foram transferidas para a câmara de choque térmico e expostas a alternados ciclos de resfriamento ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) e aquecimento ( $80^{\circ}\text{C}$ ), sendo mantidas por 30 minutos em cada patamar, por um período de 1.000 ciclos.



**Figura 3.9** – Câmara vertical de condicionamento por choque térmico *Air to Air* *Envirotronics*, modelo TSV.52-2-2-AC (a) e esquema de funcionamento esquemático (b).

### 3.5 Avaliação dos compósitos

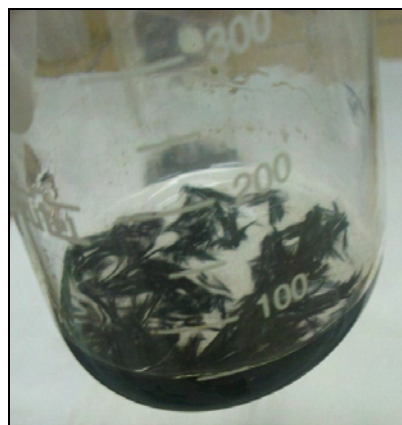
#### 3.5.1 Digestão ácida

O volume final de fibras presente no compósito processado foi determinado por análise química pelo método de digestão ácida. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, em Guaratinguetá, de acordo com a norma ASTM – D 3171 (procedimento B). Para a realização deste ensaio foi utilizado um digestor ácido da Marconi, conforme ilustrado na Figura 3.10.

Na execução deste ensaio (detalhado no ANEXO A), quatro corpos de prova (10mm x 10mm x 2,5mm) foram pesados e, em seguida, imersos em um erlenmeyer com ácido sulfúrico concentrado (20 a 25mL). Em seguida, o erlenmeyer foi aquecido até o ácido fumer. Após a degradação da matriz polimérica, fez-se a cuidadosa adição de água oxigenada (60 mL), por cerca de 5 min, para o clareamento da solução, garantindo assim a completa oxidação da matriz polimérica do compósito. Após esse procedimento, as fibras de carbono resultantes da digestão ácida foram filtradas, lavadas com água destilada e secadas em estufa a 100°C, durante uma hora, para uma posterior pesagem. A partir dos resultados de massa obtidos foi determinado o conteúdo volumétrico das fibras de carbono, de acordo com a Equação 3.1.



(a)



(b)

**Figura 3.10** – Equipamento utilizado na digestão ácida do compósito em estudo (a); com as fibras do reforço após a digestão ácida (b).

### 3.5.2 Análise por ultrassom

A análise por ultrassom dos compósitos processados a partir da técnica de moldagem por compressão a quente foi realizada em um equipamento do tipo *C-scan* (Equipamento de Inspeção Acústica), da empresa MATEC, Modelo PSS-600, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP em Guaratinguetá, conforme ilustrado na Figura 3.11.

Esta análise tem como um de seus principais objetivos avaliar a existência de delaminações e vazios internos produzidos durante o processo de fabricação de materiais. O método atualmente mais utilizado para a avaliação de compósitos é o de transmissão por coluna d'água. Nesse método, a amostra é imersa em água com um par de transdutores de cada lado. O transdutor é um dispositivo que contém um cristal piezoelétrico, que converte a energia elétrica em vibrações mecânicas e que são transmitidas através da peça e recebidas por um transdutor na outra face da amostra, mostrando as variações da atenuação do ultrassom nas diferentes áreas do material. Para realização da análise foi utilizada uma placa do compósito de fibras de carbono/PEKK (200mm x 200mm x 2,5mm).



**Figura 3.11** – Equipamento de inspeção por ultrassom utilizado na análise do compósito em estudo.

### 3.5.3 Ensaios viscoelásticos

#### 3.5.3.1 Análise dinâmico-mecânica

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas em um equipamento da marca TA Instruments 2980, disponível na Escola de Engenharia de Lorena da USP, conforme ilustrado na Figura 3.12. Esta análise tem como um de seus principais objetivos correlacionar propriedades macroscópicas, tais como: propriedades mecânicas com relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares.

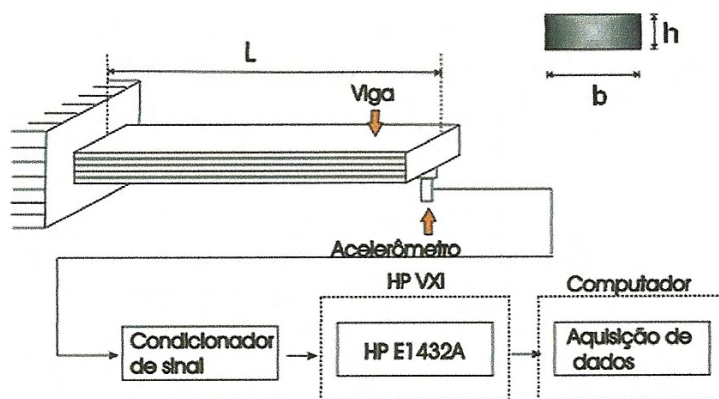
A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura, permitindo a separação da contribuição elástica ou viscosa em materiais viscoelásticos. Para esta finalidade, doze corpos de prova, nas dimensões (55mm x 13mm x 2,5mm), foram utilizados: três do condicionamento higrotérmico, três do condicionamento por radiação ultravioleta, três do condicionamento por choque térmico e três sem condicionamento. As amostras analisadas foram submetidas à solicitação dinâmico-mecânica do tipo flexão em viga bi-engastada (*dual cantilever*), utilizando como parâmetros: 1 Hz de frequência, amplitude de oscilação de 10  $\mu\text{m}$ , taxa de aquecimento de 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e intervalo de temperaturas de análise entre 30 e 250 $^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.12** – Equipamento de DMA 2980 da TA Instruments utilizado (Cortesia da USP/Lorena).

### 3.5.3.2 Ensaio por vibração livre

O ensaio de vibração livre foi realizado engastando-se um dos lados de uma viga do compósito em um suporte rígido, de acordo com a Figura 3.13, enquanto que na extremidade livre foi fixado um sensor (acelerômetro), que é responsável pela aquisição dos dados gerados durante este ensaio. Durante a realização deste ensaio, dois corpos de prova foram utilizados: um do condicionamento higrotérmico e outro sem condicionamento, nas dimensões (200mm x 20mm x 2,5mm) e na extremidade livre da amostra foi aplicada uma deformação por meio de um martelo de impacto, conforme a norma ASTM 756 (2004). Neste trabalho, o módulo de armazenamento ( $E'$ ) foi obtido de acordo com a Equação 2.6.



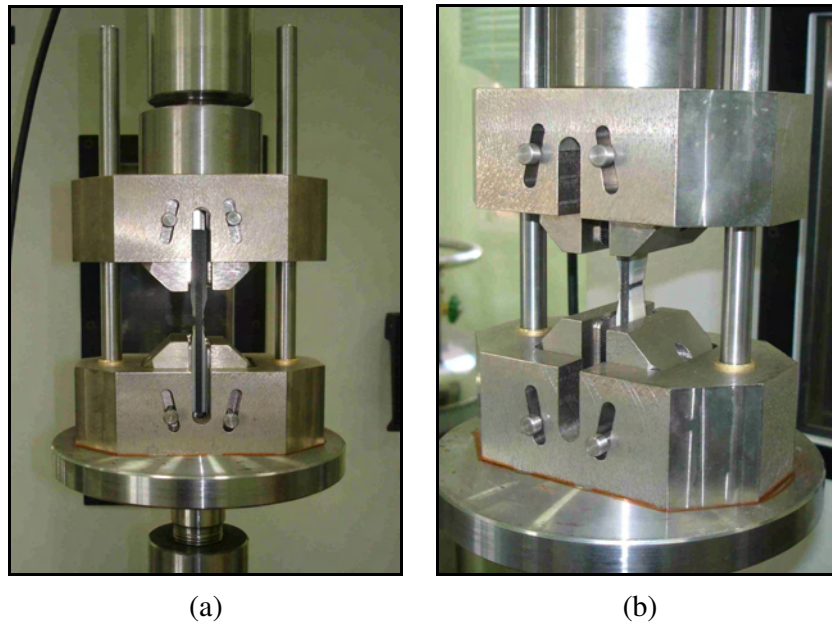
**Figura 3.13** – Representação esquemática de uma viga engastada para ensaio de vibração livre (BRITO JUNIOR, 2007).

### 3.5.4 Ensaios mecânicos

#### 3.5.4.1 Ensaios de resistência à compressão

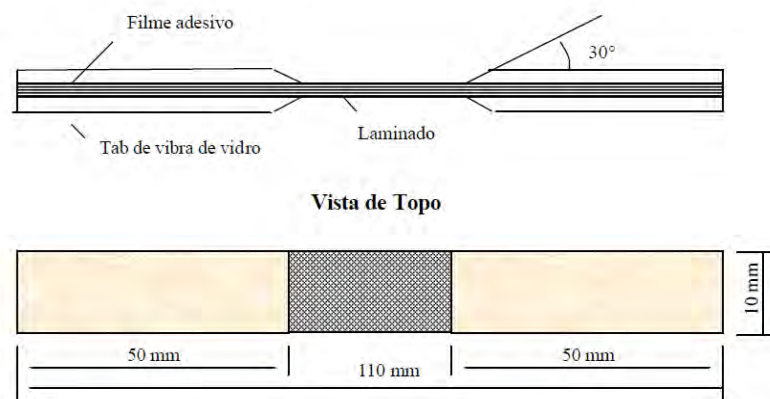
O ensaio de resistência à compressão foi realizado com base na metodologia desenvolvida pelo IITRI (*Illinois of Technology Research Institute*). Este ensaio foi executado no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP em Guaratinguetá, de acordo com a norma ASTM-3410. O dispositivo de ensaio, conforme ilustrado na Figura 3.14(a-b), fixa a amostra entre as garras, que fica sujeita a um esforço de compressão proporcionado por uma máquina universal de ensaios da *Instron*, modelo 8801, com célula de carga de 100 kN e velocidade de ensaio de 1,5 mm/min. Todo esse conjunto fica acoplado a um computador, que a partir de um programa adequado permite a obtenção

gráfica das curvas de carga *versus* deslocamento.



**Figura 3.14** – Dispositivo de ensaio de resistência à compressão IITRI (*Illinois of Technology Research Institute*) utilizado: (a) vista geral; (b) detalhe do corpo de prova.

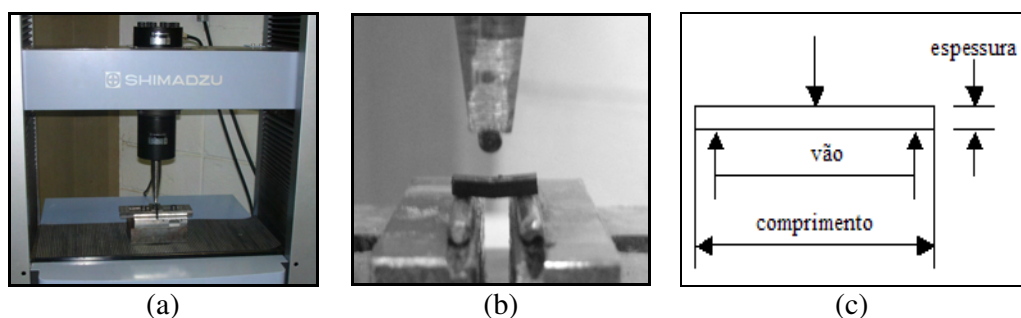
Para a realização deste ensaio foram confeccionados na Divisão de Materiais do IAE/DCTA, de acordo com a norma DIN EN 2850 (EUROPEAN STANDARD NORMATIVE, 1995), treze corpos de prova: quatro do condicionamento higrotérmico e nove sem condicionamento, com as dimensões (110 mm x 10 mm x 2,5 mm), conforme ilustra a Figura 3.15.



**Figura 3.15** – Corpo de prova para ensaio de compressão IITRI.

### 3.5.4.2 Ensaios de resistência ao cisalhamento interlaminar

O ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar em três pontos (também denominado de *short beam*), conhecido pela sigla ILSS (*Interlaminar Shear Strength*), foi realizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP em Guaratinguetá, de acordo com a norma ASTM-D2344. O dispositivo de ensaio, conforme ilustrado na Figura 3.16(a-c), utiliza o sistema de fixação do ensaio de flexão em três pontos, sendo a carga aplicada por um cilindro superior, com uma razão vão/espessura igual a 4 e comprimento/espessura igual a 6, acoplado a uma máquina de ensaio universal da marca Shimadzu, com uma célula de carga de 10 kN e velocidade de ensaio de 1 mm/min, conectado a um computador que processa graficamente as curvas de carga x deslocamento.



**Figura 3.16** – Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar: (a) vista da máquina de ensaio universal da Shimadzu; (b) dispositivo de ensaio ILSS e (c) representação esquemática dos esforços.

Para a realização deste ensaio foram confeccionados no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá quarenta corpos de prova: dez do condicionamento higrotérmico, dez do condicionamento por radiação ultravioleta (1200h), dez do condicionamento por choque térmico e dez sem condicionamento, nas dimensões (15mm x 4,25mm x 2,5mm). A resistência ao cisalhamento interlaminar é calculada de acordo com a Equação 3.3.

$$R = \frac{3}{4} \frac{\sigma_{\max}}{l.e} \quad (3.3)$$

onde:

$R$  = resistência ao cisalhamento interlaminar;

$\sigma_{\max}$  = tensão limite de resistência à tração;

$l$  = largura;

$e$  = espessura.

### 3.5.5 Microscopia óptica

Seções transversais de amostras do compósito em estudo foram embutidas a frio, com resina acrílica devidamente catalisada, e lixadas em uma sequência de lixas com granulometrias de 220, 320, 400, 600 e 1000 mesh e, de acordo com procedimentos convencionais, polidas com OP-U (*Oxyde Polishing Suspensions*). A avaliação microestrutural, tanto dos compósitos não ensaiados quanto dos ensaiados mecanicamente, foi realizada em um microscópio óptico NIKON, modelo Epihot 220, conforme ilustra a Figura 3.17, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá, associado a um microcomputador para a digitalização das imagens selecionadas.



**Figura 3.17** – Microscópio óptico NIKON, modelo Epihot 220.

### 3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura

A análise microestrutural das superfícies de fratura dos laminados ensaiados em compressão e cisalhamento interlaminar foi realizada pelo uso de um microscópio eletrônico

de varredura da marca LEO, modelo 435 Vpi, conforme ilustra a Figura 3.18. As amostras analisadas não necessitaram de preparação especial da superfície. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Divisão de Materiais do IAE/DCTA.



**Figura 3.18** – Microscópio eletrônico de varredura LEO 435 VPi.

### 3.5.7 Estereofotomicroscopia

A avaliação das superfícies de fratura provenientes dos ensaios mecânicos de resistências à compressão e ao cisalhamento interlaminar do compósito em estudo foi realizada pelo uso de um estereoscópio da marca Leica (aumento de até 66 vezes), disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá, conforme ilustrado na Figura 3.21. Esse estereoscópio encontra-se conectado a um computador para uma rápida digitalização das imagens e observação dos tipos de fratura provenientes dos ensaios.



**Figura 3.19** – Estereoscópio da marca Leica, utilizado neste trabalho.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

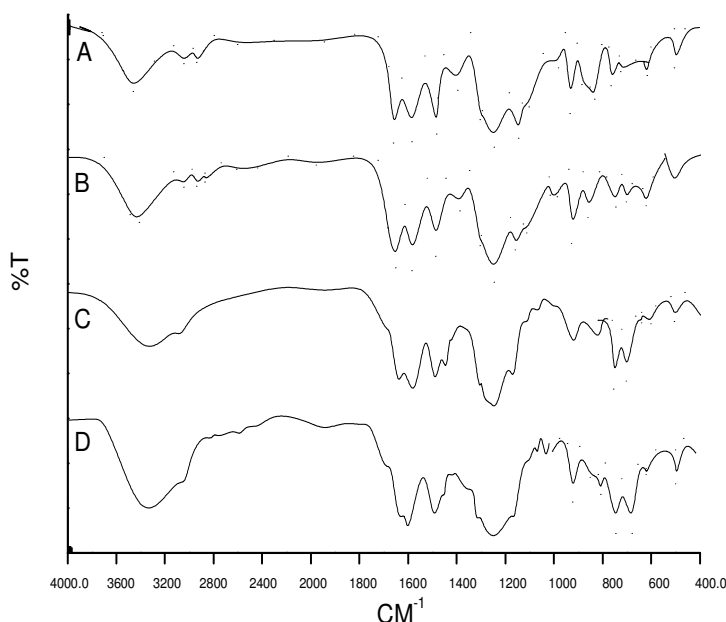
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos em ensaios mecânicos e térmicos (DSC e TGA) das amostras de compósitos de fibras de carbono/PEKK, obtidas pelo uso da matriz polimérica amorfa, processada pela técnica de moldagem por compressão a quente. Inicialmente é apresentada a caracterização de matrizes de PEKK, amorfa e semicristalina, pelas técnicas de FTIR, DSC e TGA. Em seguida, baseado nos resultados do comportamento térmico desta matriz polimérica, é proposto um ciclo de consolidação, o qual foi utilizado no processamento dos laminados e, finalmente, são discutidos os resultados da caracterização mecânica (ensaios de resistência à compressão e cisalhamento interlaminar) das amostras como processadas e após o condicionamento em ambientes higrotérmico, sob radiação ultravioleta e sob variações súbitas de temperatura.

### 4.1 Avaliação da matriz termoplástica - PEKK

#### 4.1.1 Análise por espectroscopia na região do infravermelho

As amostras de PEKK, semicristalina e amorfa, foram inicialmente analisadas como recebidas utilizando-se a técnica de FT-IR com amostra na forma de pastilha de KBr. Os espectros obtidos não apresentam diferenças significativas entre as amostras, conforme mostra a Figura 4.1. De acordo com a literatura (HUMMEL, SCHOLL, 1984), as principais absorções observadas encontram-se em:  $3436\text{ cm}^{-1}$  (estiramento ( $\nu$ ) do grupo OH);  $3064\text{ cm}^{-1}$  (grupo CH aromático);  $1655\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$  de cetona conjugada);  $1586$  e  $1494\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=C}$  aromático);  $1307$ ,  $1238$ ,  $1160$  e  $1111\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$  do éter aromático);  $842$ ,  $746$  e  $615\text{ cm}^{-1}$  (deformação ( $\delta$ ) de grupos CH aromáticos). Quando preparadas a partir da pirólise em bico de *Bunsen*, as amostras do PEKK (Figura 4.1 - espectros C e D) apresentam, basicamente, o mesmo conjunto de absorções, acrescido de um aumento de intensidade na absorção em torno de  $3365\text{-}3354\text{ cm}^{-1}$  (grupo OH) e  $1694\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ ), devido, provavelmente, aos novos produtos de decomposição.

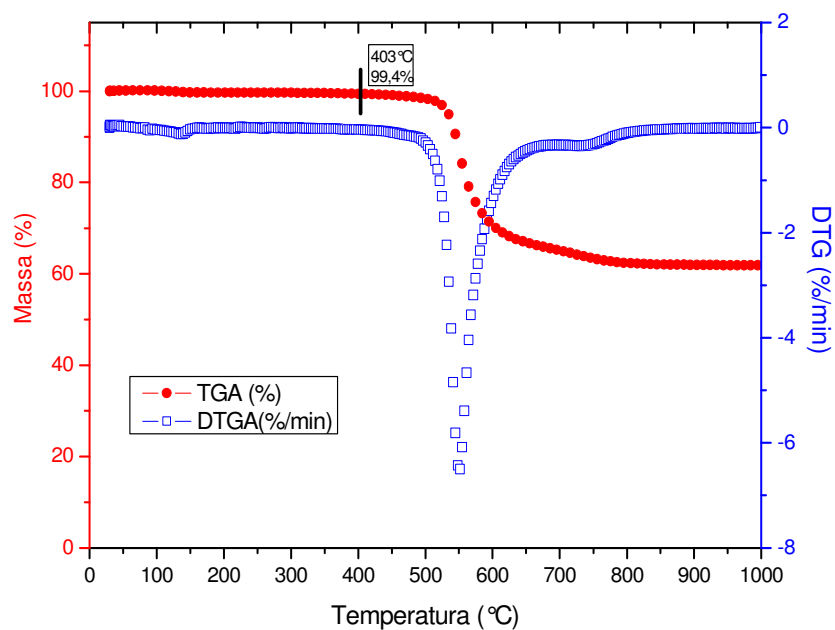
A partir dos resultados encontrados conclui-se que ambas as amostras de PEKK caracterizadas (amorfa e semicristalina) apresentam estruturas químicas similares, provenientes de éteres e cetonas conjugadas.



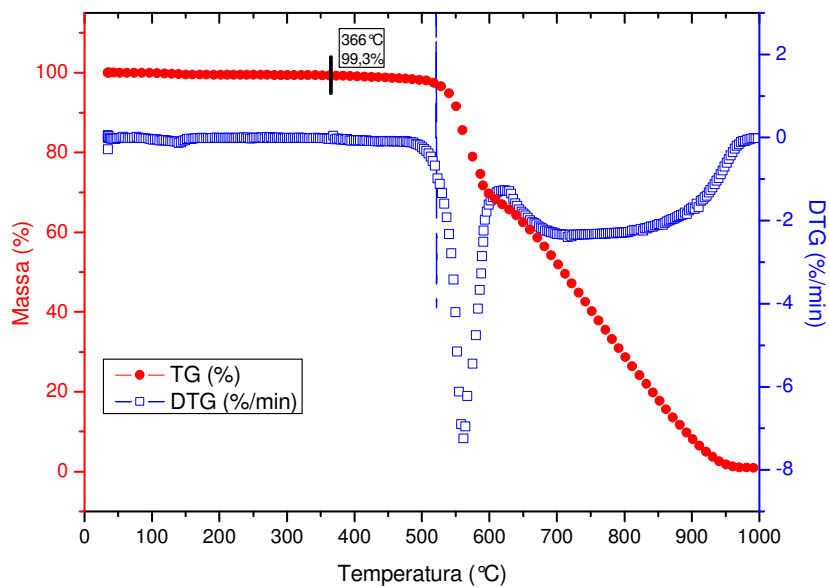
**Figura 4.1** – Espectros FTIR de: (A) amostra 1 (PEKK – semicristalino); (B) amostra 2 (PEKK – amorfo); (C) Pirolisado - amostra 1 (PEKK – semicristalino); (D) Pirolisado – amostra 2 (PEKK – amorfo).

#### 4.1.2 Análise termogravimétrica

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam as curvas termogravimétricas do PEKK semicristalino sob as atmosferas de nitrogênio ( $N_2$ ) e ar sintético, respectivamente. Conforme pode ser observado, quando a amostra é ensaiada sob atmosfera de nitrogênio (Figura 4.2), esta apresenta uma temperatura inicial de degradação de 532°C (obtida pela tangente da curva de TGA na região de inflexão). Já, quando analisada sob atmosfera de ar sintético (Figura 4.3), o polímero apresenta uma redução da temperatura de início de degradação, que ocorre em 501°C, como esperado, devido à oxidação do material. Uma análise mais conservativa desta curva mostra que no caso da amostra semicristalina analisada em atmosfera de nitrogênio (Figura 4.2) tem-se uma perda de massa de 0,6% na temperatura de 403°C e sob a atmosfera de ar determina-se uma perda de massa de 0,7% na temperatura de 366°C (Figura 4.3).



**Figura 4.2** - Análise termogravimétrica da amostra 1 (PEKK-semicristalino) sob atmosfera de nitrogênio.



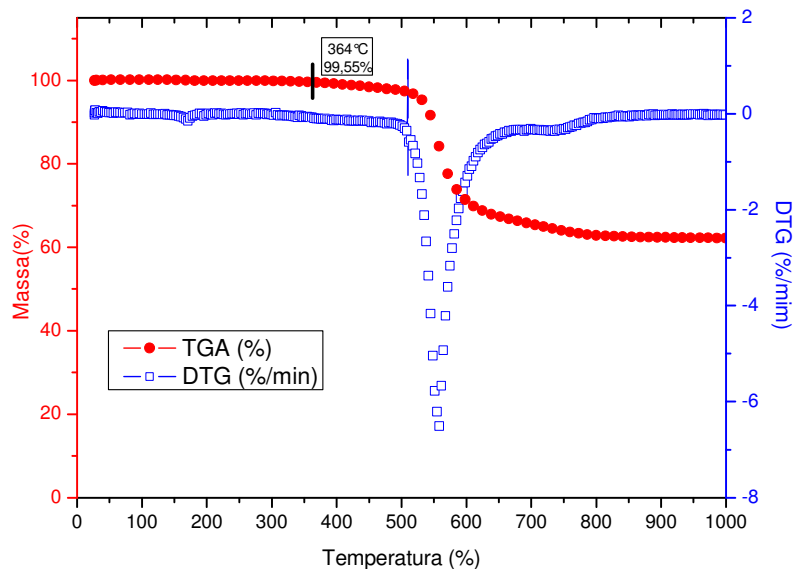
**Figura 4.3** - Análise termogravimétrica da amostra 1 (PEKK-semicristalino) sob atmosfera de ar sintético.

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam as curvas termogravimétricas do PEKK amorfo sob as atmosferas de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e ar sintético, respectivamente. Conforme pode ser observado, quando ensaiada sob atmosfera de nitrogênio (Figura 4.4), esta amostra apresenta a temperatura de início de degradação em 535°C e quando ensaiada sob atmosfera de ar sintético (Figura 4.5), observa-se a redução da temperatura inicial de degradação para 497°C. De maneira similar ao realizado para a amostra de PEKK semicristalina, uma análise mais conservativa da curva da Figura 4.4 mostra que no caso da amostra amorfa, analisada em atmosfera de nitrogênio, tem-se uma perda de massa de 0,45% na temperatura de 364°C e sob a atmosfera de ar sintético determina-se uma perda de massa de 0,54% na temperatura de 352°C (Figura 4.5).

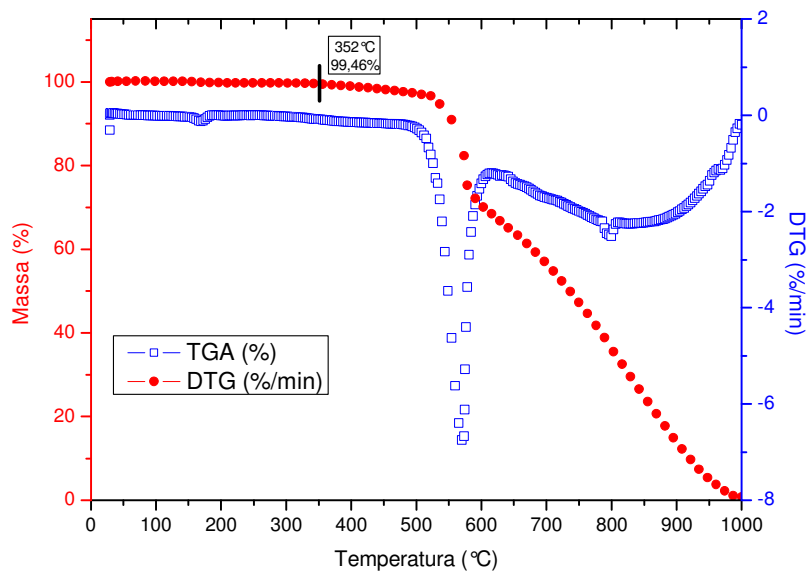
Apesar das temperaturas de início de degradação térmica de ambas as amostras apresentarem-se ligeiramente diferentes, estas mostram comportamentos similares de perda de massa, ou seja, constata-se uma perda de massa de, aproximadamente, 30%, entre as temperaturas de 500 e 600°C, devido à degradação da matriz polimérica, para ambos os tratamentos (ar sintético e N<sub>2</sub>). Observa-se, também, em ambos os materiais, uma pequena perda de massa antes da temperatura de início de degradação. Este comportamento está, provavelmente, relacionado às presenças de umidade (< 0,2%) e de voláteis (< 0,7%), de acordo com as informações dos fabricantes (DU PONT, 1992; CYPEK, 1999). Já, quando analisadas entre as temperaturas de 600 e 1000°C, sob fluxo de nitrogênio, ambas as amostras apresentam uma perda de massa de, aproximadamente, 8%, resultando em um teor de cinzas e de carbono fixo em torno de 62%. Quando as amostras são analisadas até 1000°C, sob atmosfera oxidante, praticamente toda a matriz polimérica se degrada. A partir destas análises foi possível determinar as temperaturas máximas de processamento dos laminados, que poderão ser utilizadas durante o ciclo de moldagem por compressão a quente, sem que ocorra a degradação da matriz polimérica.

Observa-se ainda que, a amostra de PEKK semicristalino apresenta temperaturas de início de degradação (532°C sob atmosfera inerte e 516°C sob atmosfera oxidante) relativamente próximas às determinadas para a amostra amorfa (535°C, sob atmosfera inerte e 532°C sob atmosfera oxidante). Este comportamento sugere que não existem diferenças muito significativas no ordenamento cristalográfico da amostra denominada de semicristalina em

relação à amostra amorfa, já que era esperado uma maior estabilidade térmica da amostra semicristalina, pela contribuição das regiões mais ordenadas e que necessitam de maior quantidade de energia para se desestruturarem.



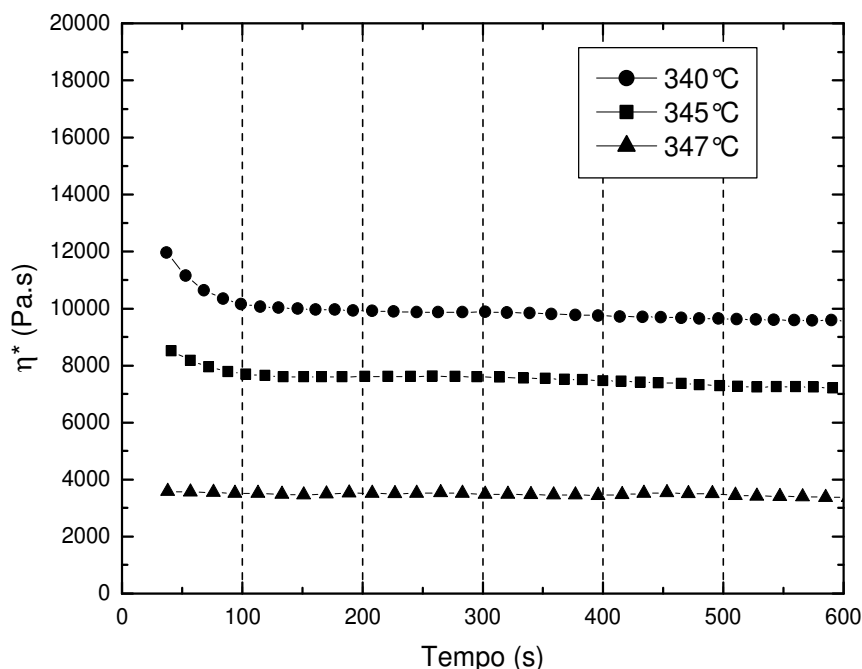
**Figura 4.4** - Análise termogravimétrica da amostra 2 (PEKK-amorfo) sob atmosferas de nitrogênio.



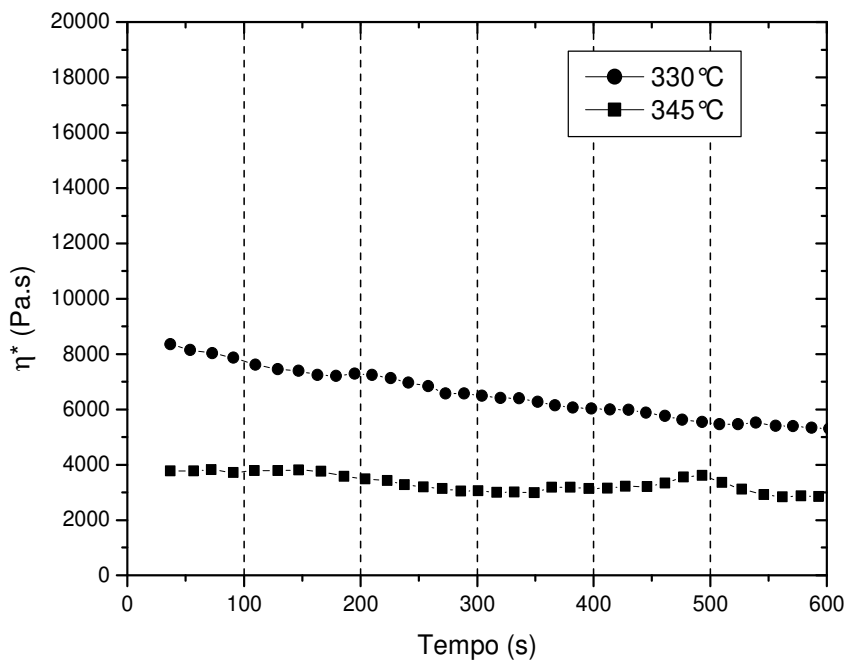
**Figura 4.5** - Análise termogravimétrica da amostra 2 (PEKK-amorfo) sob atmosferas de ar sintético.

### 4.1.3 Análise reológica

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram a variação da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função do tempo, sob condições isotérmicas, das amostras de PEKK semicristalino e amorfo, respectivamente. Como esperado em análises isotérmicas, à medida que se aumenta a temperatura da isoterma no ensaio, observa-se que ocorre a redução do valor da viscosidade. Para o PEKK semicristalino, quando analisado em isotermas de 340, 345 e 347°C, verifica-se que a viscosidade, em cada isoterma, praticamente não varia em função do tempo (9500, 7200 e 3500 Pa.s, respectivamente, para o intervalo de temperaturas de 100 a 600°C). Vale lembrar que nestas análises o material foi mantido sob atmosfera inerte de nitrogênio. Entretanto, o PEKK amorfo, quando analisado sob a temperatura de 330°C, apresenta uma redução no valor da viscosidade complexa de, aproximadamente, 35% durante o mesmo tempo de análise (10 min). Neste caso, observa-se, ainda, que na temperatura de 345°C ocorrem algumas irregularidades nos valores de viscosidade complexa, sugerindo uma menor estabilidade térmica do polímero.



**Figura 4.6** – Resultado da análise reológica da amostra de PEKK semicristalino.

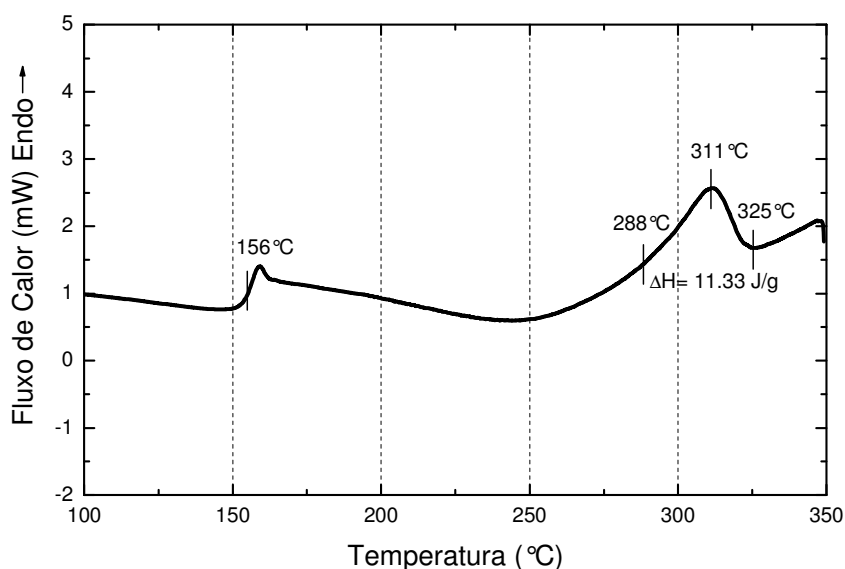


**Figura 4.7** – Resultado da análise reológica da amostra de PEKK amorfo.

Como pode ser observado na Figura 4.6, o valor encontrado para a viscosidade complexa do PEKK semicristalino, a 347°C, no tempo de 600 s, (3500 Pa.s), é praticamente 63% menor do que a verificada em 340°C (9500 Pa.s), para o mesmo tempo de análise. Um comportamento análogo é observado na Figura 4.7, onde o valor da viscosidade complexa a 345°C (2800 Pa.s, no tempo de 600 s) é praticamente 50% menor do que o valor encontrado a 330°C (5500 Pa.s, no tempo de 600 s), ou seja, a utilização de temperaturas mais elevadas contribui significativamente para a diminuição da viscosidade complexa. De acordo com a literatura (YOUNG, BAIRD, 2000; BOTELHO, 2002; BRETAS, DAVILA, 2005), este comportamento é atribuído à destruição gradativa das forças de interação existentes entre as macromoléculas (ligações secundárias), associadas ao aumento do volume livre da matriz. Este decréscimo da viscosidade do polímero é desejável no processamento de compósitos, pois favorece a percolação e a distribuição da matriz polimérica fundida no reforço. Esta estruturação pode também ser destruída com o aumento da taxa de cisalhamento e facilmente recomposta quando este esforço cisalhante diminui.

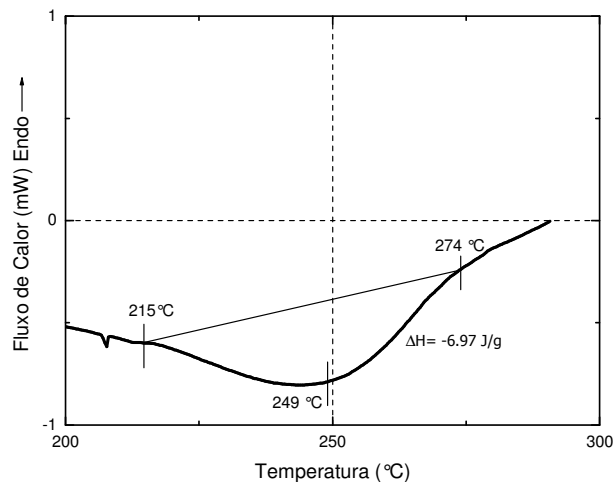
#### 4.1.4 Análise por calorimetria exploratória diferencial

A Figura 4.8 apresenta o resultado da análise térmica realizada por calorimetria exploratória diferencial do PEKK semicristalino. Como pode ser observado, esta amostra de PEKK apresenta a temperatura de transição vítrea de, aproximadamente, 156°C. Nesta mesma curva observa-se, ainda, a presença de um pico endotérmico em 311°C, com início em 288°C ( $T_{\text{onset}}$ ) e final em 325°C, comportamento característico de polímeros semicristalinos, ou seja, a presença de um pico mais largo correspondente à fusão, ao invés de picos estreitos que ocorrem em materiais com elevada ordenação cristalográfica. A partir da curva apresentada foi calculada a entalpia de fusão cristalina para este polímero como sendo igual a 11,33 J/g.



**Figura 4.8** – Curva de DSC da amostra 1 (PEKK semicristalino) em atmosfera de nitrogênio.

Durante o resfriamento do PEKK semicristalino, conforme ilustrado na Figura 4.9, é evidenciada a presença de um pico exotérmico em 249°C, com início em 274°C ( $T_{\text{onset}}$ ) e término em 215°C. A entalpia de cristalização determinada a partir da área contida sob o pico exotérmico é de, aproximadamente, -7,0 J/g.

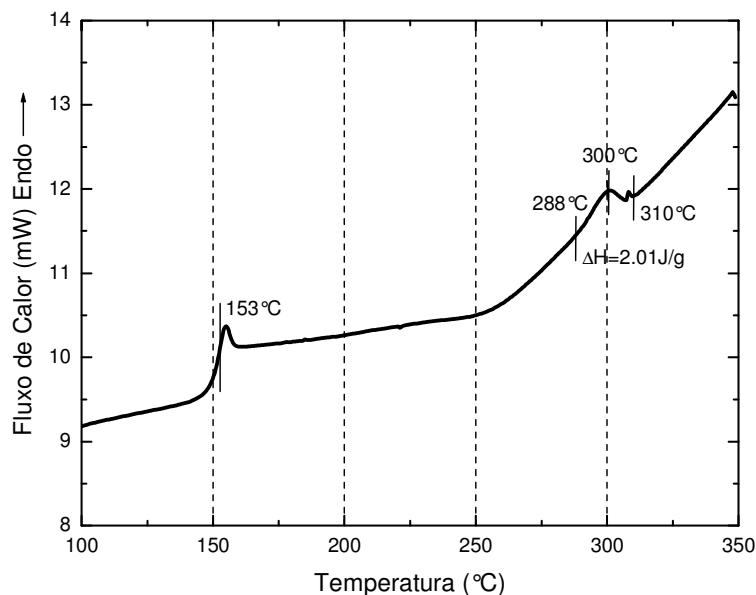


**Figura 4.9** – Pico exotérmico observado durante o resfriamento da amostra 1 (PEKK semicristalino) em atmosfera de nitrogênio.

A Figura 4.10 apresenta o resultado da análise térmica realizada por calorimetria exploratória diferencial do PEKK amorfo. Conforme pode ser observado, o PEKK apresenta ao longo da curva a temperatura de transição vítrea de 153°C, como também, a presença de um pico endotérmico em 300°C, com início em 288°C e final em 310°C. A entalpia, determinada pela área contida sob o pico endotérmico, é de aproximadamente 2,0 J/g. Tanto os valores de temperatura de fusão, como os de entalpia, são inferiores aos determinados para o PEKK denominado de semicristalino. Este fato, somado à observação que durante o resfriamento não é observado nenhum pico exotérmico, que caracterizaria o processo de cristalização do material, confirma que esta matriz polimérica caracteriza-se predominantemente pela morfologia amorfa.

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g = 156^\circ\text{C}$ ) e de fusão cristalina ( $T_m = 311^\circ\text{C}$ ) do PEKK semicristalino estão concordantes com valores encontrados na literatura (LEE, 1989; HSIAO, CHANG, SAUER, 1991; BAI, LEACH, PRATTE, 2004; SALEK, 2005; MCKAGUE, 2006; MAZUR et al, 2008; HOJJATI, CHOUINARD & YOUSEFPOUR, [200-?]). Já o PEKK amorfo exibe valores de temperatura de transição vítrea de 153°C e de amolecimento igual a 300°C, resultados esses ligeiramente inferiores aos do material semicristalino. Este fato está relacionado com o caráter predominantemente amorfo que o

PEKK analisado apresenta e, também, a uma provável mais baixa distribuição de massa molar, em relação à amostra de PEKK semicristalina.

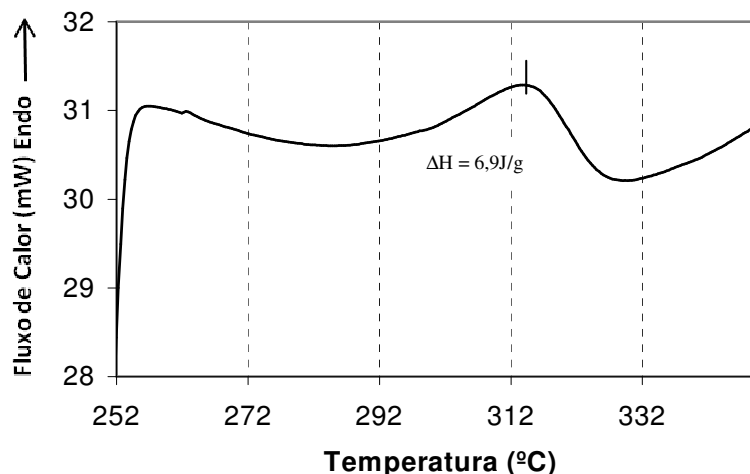


**Figura 4.10** – Curva de DSC da amostra 2 (PEKK-amorfo) em atmosfera de nitrogênio.

As análises de ambas as amostras do PEKK (semicristalina e amorfa) mostram também que existe uma redução significativa da temperatura de fusão ( $T_m$ ), quando comparada aos polímeros de sua família PAEK (PEEK –  $T_m = 340^\circ\text{C}$ , PEK –  $T_m = 367^\circ\text{C}$ , PEKEKK –  $T_m = 370^\circ\text{C}$ ), fato este relacionado à presença de grupamentos meta isômeros na molécula, conforme citado na literatura (HSIAO, CHANG, SAUER, 1991).

Com o intuito de melhor conhecer a cinética de cristalização do PEKK semicristalino, essa amostra do material foi submetida a um ciclo térmico (aquecimento/resfriamento) no DSC, de modo a destruir a história térmica do polímero. A Figura 4.11 mostra a curva do segundo aquecimento dinâmico do PEKK, que indica a temperatura de fusão da amostra em  $314^\circ\text{C}$ , com um valor de entalpia de fusão de  $6,9\text{ J/g}$ . De acordo com a literatura (HSIAO, CHANG, SAUER, 1991; PRATTE, BAI, LEACH, 2002; SALEK, 2005), a fusão do PEKK encontra-se na faixa de  $305$  a  $340^\circ\text{C}$ , porém, sabe-se que esses valores estão diretamente relacionados com o ciclo de aquecimento/resfriamento do polímero (taxas de aquecimento e de resfriamento, isotermas) dificultando, assim, uma

comparação direta entre os dados. No entanto, o valor da temperatura de fusão determinado (314°C) encontra-se dentro da faixa descrita na literatura.



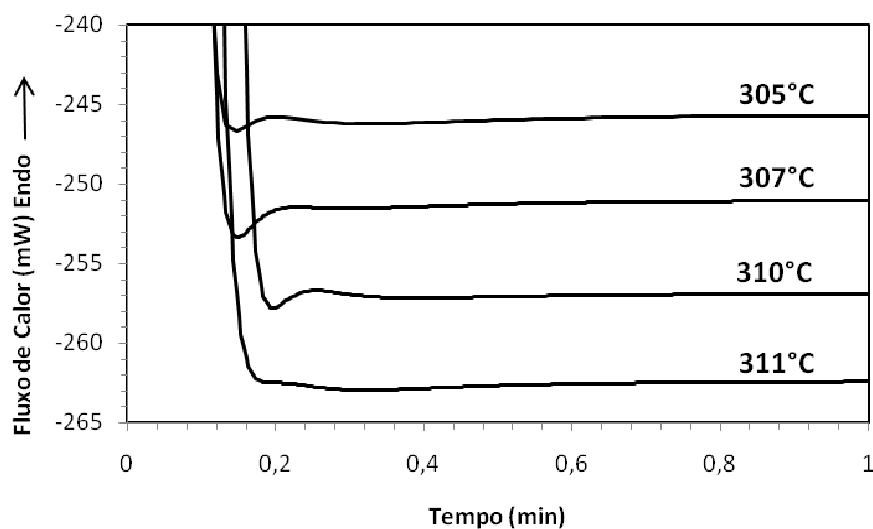
**Figura 4.11** - Calorimetria exploratória diferencial do PEKK para o segundo aquecimento à taxa de 20 °C/min.

Em seguida, realizou-se o resfriamento a 100 °C/min, até quatro diferentes temperaturas isotérmicas (305°C, 307°C, 310°C e 311°C, respectivamente), as quais foram mantidas em patamar isotérmico por 60 minutos, obedecendo a relação  $T_g < T < T_m$ . Assim, um pico exotérmico relativo à temperatura de cristalização ( $T_c$ ) deveria ser observado. Porém, devido, provavelmente, à baixa cristalinidade da amostra em estudo (5,4%), obtida por meio da razão entre a entalpia de fusão da amostra em estudo ( $\Delta H_{fA} = 6,9 \text{ J/g}$ ) pela entalpia de fusão da amostra 100% cristalina ( $\Delta H_{fA} 100\% \text{ crist.} = 130 \text{ J/g}$ ) (CYTEC, 1999), conforme Equação 4.1, não foi possível obter as isotermas de cristalização. Sendo assim, optou-se por estudar a cinética de cristalização por meio das curvas de fusão cristalina. A fusão cristalina está diretamente relacionada com a porção cristalina no material. Dessa maneira, faz-se uso deste parâmetro (entalpia de fusão) para prever os parâmetros de cinética de cristalização.

$$\% \text{cristalinidade} = \frac{\Delta H_{fA}}{\Delta H_{fA} 100\% \text{ cristalino}} \times 100 \quad (4.1)$$

A Figura 4.12 mostra as curvas isotérmicas de fusão cristalina do PEKK. Como pode-se observar, o gráfico do fluxo de calor (mW) pelo tempo (min) apresenta pequenos

picos endotérmico de fusão cristalina. A Tabela 4.1 apresenta os valores de entalpia de fusão para cada isoterma estudada. Verifica-se que em nenhuma das isotermas realizadas mede-se valores de entalpia próximos do determinado pela fusão dinâmica ( $\Delta H_{fA}=6,9$  J/g), sugerindo que não ocorre a completa fusão do sistema. Isto pode ser explicado uma vez que a fusão do polímero praticamente inicia-se no momento em que se coloca o porta-amostra dentro do forno à temperatura da isoterma desejada. Assim, o equipamento de DSC não consegue registrar corretamente o início do evento da fusão cristalina, perdendo um pouco dos valores de entalpia. Nas isotermas estudadas os valores de entalpia determinados estão muito próximos entre as temperaturas escolhidas para fazer o patamar, com exceção da isoterma a 311°C de maior temperatura, que, provavelmente, não foi registrada de forma satisfatória. A maior taxa de cristalização (5%) foi atingida na isoterma de 305°C.



**Figura 4.12** - Isotermas de fusão cristalina do PEKK.

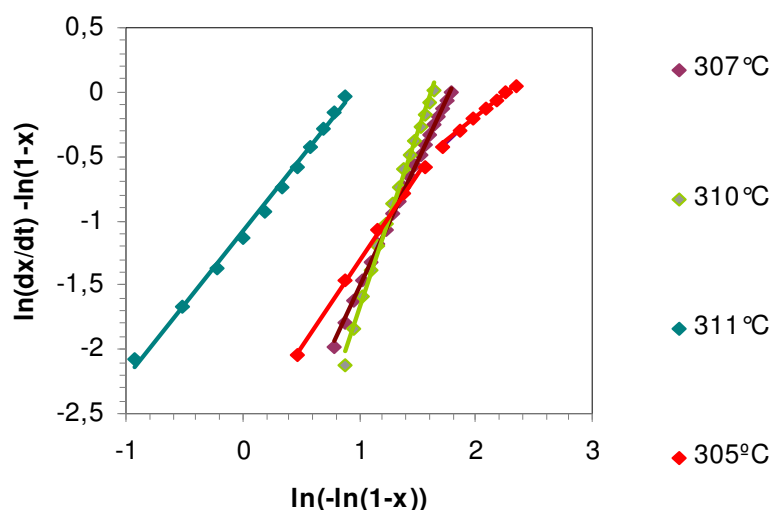
**Tabela 4.1** - Valores de entalpia de fusão do PEKK para as isotermas a 305°C, 307°C, 310°C e 311°C.

| Isotermas (°C) | $\Delta H$ (J/g) | $t_{1/2}^*$ (min) | taxa de cristalização (%)**( $\text{min}^{-1}$ ) |
|----------------|------------------|-------------------|--------------------------------------------------|
| 305            | 0,915            | 0,20              | 5,00                                             |
| 307            | 1,647            | 0,21              | 4,76                                             |
| 310            | 0,794            | 0,24              | 4,16                                             |
| 311            | 0,317            | 0,22              | 4,54                                             |

\* $t_{1/2}$  é o tempo necessário para atingir metade da cristalização, ou o tempo para se atingir o pico na curva de cristalização no DSC, \*\* taxa de cristalização (%) é definida como  $1/t_{1/2}$

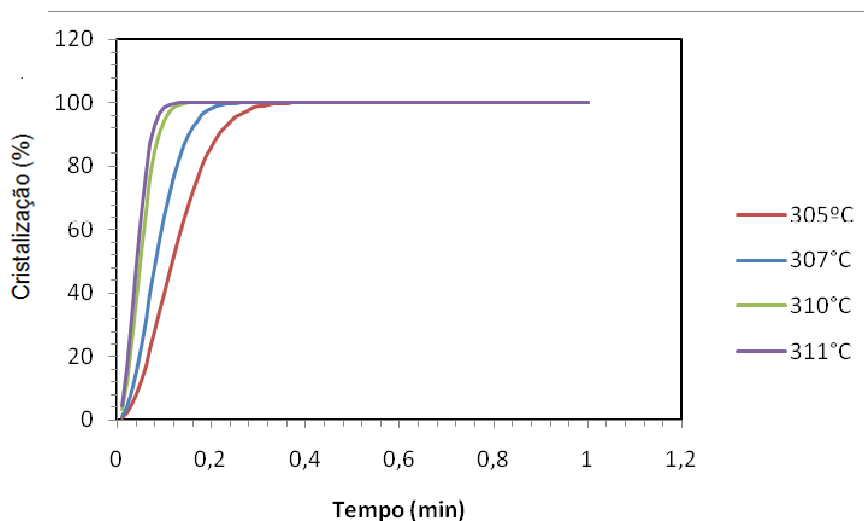
A Figura 4.13 mostra os pontos experimentais obtidos das isotermas e o ajuste matemático utilizado para a obtenção dos parâmetros cinéticos. A boa correlação entre os pontos experimentais e a equação da reta indica que o modelo de Avrami se ajusta ao estudo cinético de cristalização do PEKK, obtendo-se um valor de “ $n_a$ ” de, aproximadamente, 2,7 e 2,0, para as isotermas de 310 e 307°C, respectivamente. Isto indica uma geometria de crescimento do tipo disco com nucleação heterogênea, conforme menciona a literatura (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

Entretanto, na isoterma a 305°C, conforme observado por alguns autores (HSIAO, CHANG, SAUER, 1991; FERRARA, 2004), entre esses, Velisaris e Seferis, 1986, observa-se que o comportamento cinético do PEKK apresenta uma curva, sugerindo a existência de dois mecanismos ativos no processo de cristalização, ou seja, existe um estágio primário e outro secundário, como também observado na cinética de cristalização do PEEK. Nesta temperatura, o primeiro estágio de cristalização apresenta um valor de “ $n_a$ ” de aproximadamente 1,4, condizente com o modelo cinético de Avrami, que indica uma geometria de crescimento do tipo bastão com nucleação heterogênea. De acordo com a literatura (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001), porém, no segundo estágio, para um valor de “ $n_a$ ” de 0,66, o modelo não se ajusta ao estudo cinético de cristalização.



**Figura 4.13** - Relação entre os pontos experimentais e o modelo matemático de Avrami utilizado.

A Figura 4.14 mostra o desenvolvimento da cristalização relativa ( $\alpha$  em %) com o tempo de fusão cristalina isotérmico para as temperaturas da fase cristalina rígida e da fase amorfa móvel entre 305°C e 311°C. Verifica-se nos gráficos o formato em S deformado, que indica que o conteúdo cristalino (%) inicialmente zero começa a crescer rapidamente logo nos primeiros momentos da cristalização, acelerando e atingindo rapidamente 100% de fusão. Verifica-se que com o aumento da temperatura da isoterma o processo de fusão torna-se extremamente acelerado atingindo em menos de 30 segundos a fusão cristalina completa, em concordância com a literatura (HSIAO, CHANG, SAUER, 1991; FERRARA, 2004). Isto comprova a dificuldade encontrada em estudar a fusão cristalina do PEKK nas isotermas escolhidas.



**Figura 4.14** - Desenvolvimento da cristalização relativa com o tempo de fusão cristalina isotérmica para as temperaturas da fase cristalina rígida e fase amorfa móvel de 305 a 311°C.

A correlação dos resultados da análise reológica com os da análise térmica permitiu estabelecer as temperaturas mais adequadas para a consolidação dos laminados: 345 e 350°C para o PEKK amorfo e semicristalino, respectivamente. Vale ressaltar que, temperaturas inferiores a estas promovem valores de viscosidades inadequados para a impregnação da matriz no reforço e temperaturas mais elevadas se aproximam das temperaturas de início de perda de massa das matrizes poliméricas em estudo. Nestas temperaturas de processamento, o

PEKK apresenta viscosidades complexas entre 3000 e 4000 Pa.s para as amostras de PEKK amorfo e cristalino, valores estes inferiores aos apresentados em literatura para o PPS a 313°C ( $10^4$  Pa.s) e o PEI a 305°C ( $10^5$  Pa.s) e da mesma ordem de grandeza para o PEEK a 400°C ( $10^3$  Pa.s) (HSIAO, CHANG, SAUER, 1991; BRETAS, D'AVILA, 2005).

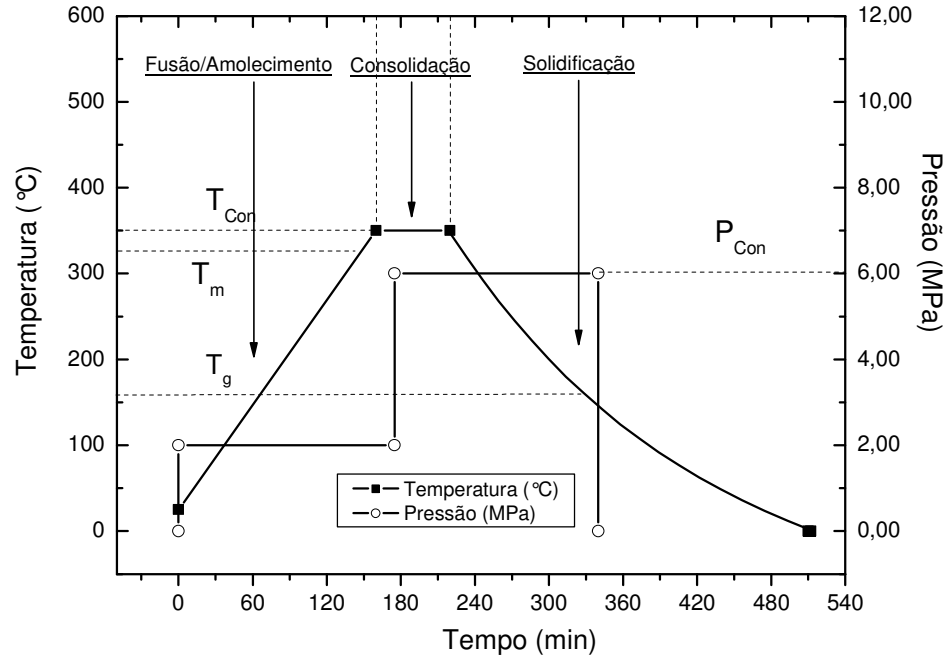
Os resultados das caracterizações térmica e reológica das amostras de PEKK, semicristalina e amorfa, contribuiu significativamente no estabelecimento dos principais parâmetros de processamento desse polímero termoplástico, em apoio à obtenção dos compósitos de fibras de carbono/PEKK. Os resultados obtidos deram subsídios para a proposição de um ciclo térmico adequado para a moldagem por compressão a quente para ambos os polímeros. Entretanto, devido à baixa cristalinidade (~5%) da amostra do PEKK semicristalino, optou-se pela preparação do compósito com o PEKK amorfo. Neste caso, o uso do polímero amorfo elimina também a possibilidade da cristalinidade da amostra de PEKK semicristalino influenciar nas propriedades do compósito processado.

#### **4.2 Proposição do ciclo térmico para o processamento**

O ciclo térmico de processamento proposto, conforme pode ser observado na Figura 4.15, divide-se em três fases: fusão/amolecimento, consolidação e solidificação, iniciando-se com a elevação da temperatura a partir da ambiente (~25°C) até a sua temperatura de consolidação ( $T_{Con}$ ), sendo estas obtidas a partir das análises térmicas e reológicas discutidas anteriormente. Durante a primeira etapa do processo de moldagem por compressão a quente (amolecimento/fusão do polímero), as camadas de fibra de carbono (60% em massa) e PEKK (40% em massa) são compactadas utilizando-se a pressão de, aproximadamente, 1,3 MPa. Esta etapa objetiva uma transferência de calor homogênea para todo o compósito.

Alcançada a temperatura de consolidação (345°C para a matriz amorfa), fez-se um patamar por 15 minutos, ao final do qual foi dado início à segunda etapa do ciclo de moldagem, que se refere à consolidação do laminado. Nesta fase, a pressão de compactação do laminado foi elevada para 6 MPa, com um patamar de 45 minutos nesta condição, de modo a garantir a impregnação homogênea do PEKK no reforço. Este tempo de patamar foi baseado em experiência prévia do grupo de pesquisa no processamento de compósitos termoplásticos e termorrígidos. Tanto a primeira, quanto a segunda etapa, foram baseadas nos resultados

obtidos nos ensaios reológicos e nas análises térmicas, como já discutido. A terceira etapa do processo de moldagem por compressão a quente envolveu o resfriamento natural do ferramental de moldagem, ainda sob pressão.



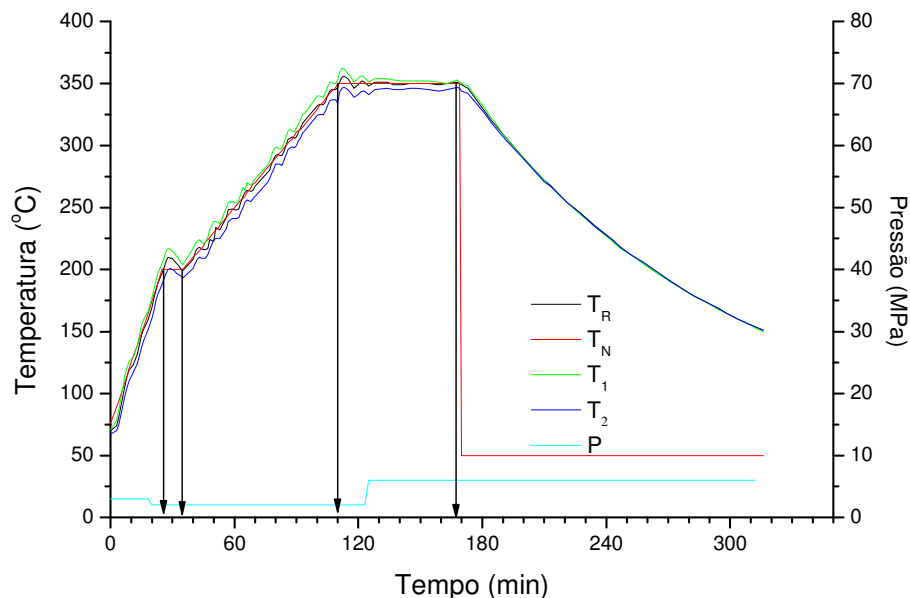
**Figura 4.15** –Ciclo de consolidação proposto para a moldagem por compressão a quente do compósito de fibra de carbono/PEKK ( $T_{con}$  = Temperatura (Temp.) de Consolidação,  $T_m$  = Temp. de Fusão,  $T_g$  = Temp. de Transição Vítre,  $P_{con}$  = Pressão de Consolidação).

### 4.3 Avaliação do processamento

#### 4.3.1 Análise do ciclo térmico de processamento

A Figura 4.16 mostra as curvas de aquecimento e resfriamento obtidas nos pré-ensaios do processamento do compósito de fibras de carbono/PEKK via moldagem por compressão a quente. Como pode ser observado, a linha vermelha registra a temperatura nominal ( $T_N$ ), a preta a temperatura real ( $T_R$ ), a verde a temperatura da placa superior ( $T_1$ ), a azul a temperatura da placa inferior ( $T_2$ ) e a azul claro a pressão utilizada ( $P$ ). Observa-se ainda, que existe uma diferença entre as curvas verde e azul, fato este observado somente no amolecimento e na consolidação e se deve à diferença de massa das placas do ferramental de moldagem. No início do resfriamento não se observa este comportamento. Nesta etapa o

dispositivo de aquecimento (temperatura nominal) é desligado e o resfriamento ocorre de forma natural, pois não existe um sistema que permita controlar a taxa de resfriamento.



**Figura 4.16** – Curvas de aquecimento e resfriamento obtidas no processamento via moldagem por compressão a quente do compósito de fibra de carbono/PEKK.

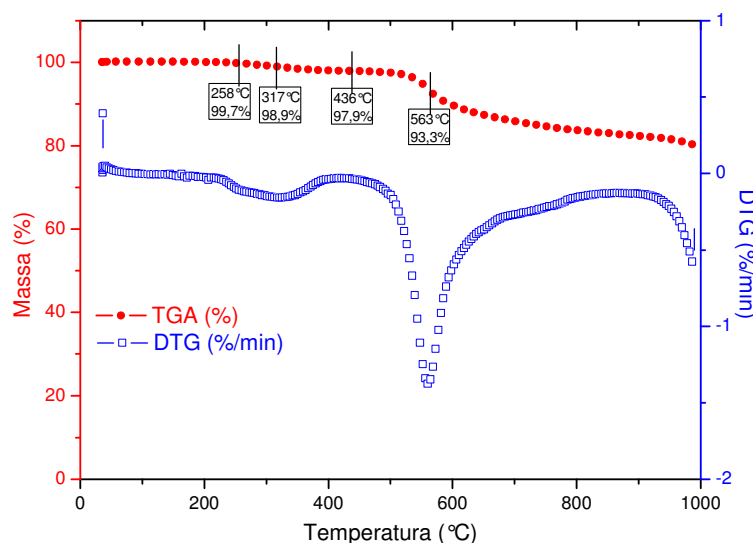
Como pode ser observado na Figura 4.16, o ciclo térmico de processamento obtido dividiu-se em três etapas: fusão/amolecimento, consolidação e solidificação. Durante a primeira etapa, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, a temperatura elevou-se de 75 a 200°C em 25 min e permaneceu neste patamar por um período de 10 min. A partir deste ponto, com a finalidade de diminuir a inércia térmica do ferramental de moldagem da prensa, aplicou-se uma taxa de aquecimento menor (2 °C/min), até a temperatura de consolidação ( $T_{Con}=345$  °C). Durante esta primeira etapa, com a finalidade de transmitir calor para todo o material, uma pressão (1,3 MPa) é aplicada, de maneira que haja um contato inicial entre o polímero e as camadas de fibras de carbono.

Na segunda etapa, conforme mostra a Figura 4.16, alcançada a temperatura de consolidação ( $T_{Con}=345$  °C), após 15 min, eleva-se a pressão para 6 MPa, de modo a garantir a percolação da matriz nas camadas de reforço da fibra de carbono, seguindo sugestões da literatura (COGSWELL, LEACH, 1988; BOURBAN, 2001). Após 45 min de consolidação,

inicia-se a terceira etapa, que envolve a solidificação do compósito. Ainda sob pressão, o dispositivo de aquecimento é desligado e inicia-se o resfriamento do ferramental de moldagem e, por consequência, do compósito. Atingida a temperatura de transição vítrea, a pressão pode ser aliviada e o compósito já solidificado é retirado do molde.

### 4.3.2 Análise termogravimétrica

A Figura 4.17 é representativa das análises termogravimétricas do compósito de fibras de carbono/PEKK, sob atmosfera inerte de nitrogênio ( $N_2$ ). Como pode ser observado, a partir da temperatura de 258°C o compósito apresenta uma pequena perda de massa (0,3%) estendendo-se até a temperatura de 400°C, com uma perda de massa de aproximadamente 2%. Este comportamento sugere alguma degradação ocasionada pela absorção de umidade e/ou processamento do laminado, já que não se observa tal perda quando se analisa somente a matriz (PEKK), conforme pode ser observado na Figura 4.5.



**Figura 4.17** – Análise termogravimétrica do compósito de fibras de carbono/PEKK, sob atmosfera de nitrogênio.

Constata-se também, conforme pode ser observado na Figura 4.17, que a partir da temperatura de 530°C inicia-se a degradação do compósito, estendendo-se até a temperatura de 1000°C, sendo verificado que esta perda de massa é mais acentuada até a temperatura de 600°C. A análise desta figura mostra ainda que o teor de carbono fixo (resíduo) da amostra de

compósito de fibras de carbono/PEKK é de 80%. O carbono fixo é esperado devido à presença das fibras de carbono e também pelo fato da matriz ser formada por anéis aromáticos, que favorece a obtenção de valores mais elevados de resíduo de material carbonoso, como já observado na Figura 4.4. Este valor (80%) subtraído da multiplicação entre o percentual de carbono fixo do polímero (62%) e o percentual de polímero utilizado na matriz (40%) do compósito fornece um valor médio de volume de fibras de 55,2%, valor esse próximo do recomendado (60%) para compósitos estruturais (KAW, 1997).

#### 4.3.3 Digestão ácida

O ensaio de digestão ácida foi realizado com o intuito de determinar a fração volumétrica das fibras do reforço no compósito de fibras de carbono/PEKK. A Tabela 4.2 apresenta os resultados da relação volumétrica entre reforço e matriz para quatro amostras do compósito. Considerando-se a massa específica do PEKK 1,28 g/cm<sup>3</sup> e da fibra de carbono 1,77 g/cm<sup>3</sup> (CYPEK, 1999; NOGUEIRA, 2004), o valor médio do volume de fibra calculado foi de 55,2 ± 9 %, valor esse igual ao obtido pela análise termogravimétrica e também próximo ao recomendado atualmente para aplicações aeroespaciais (KAW, 1997).

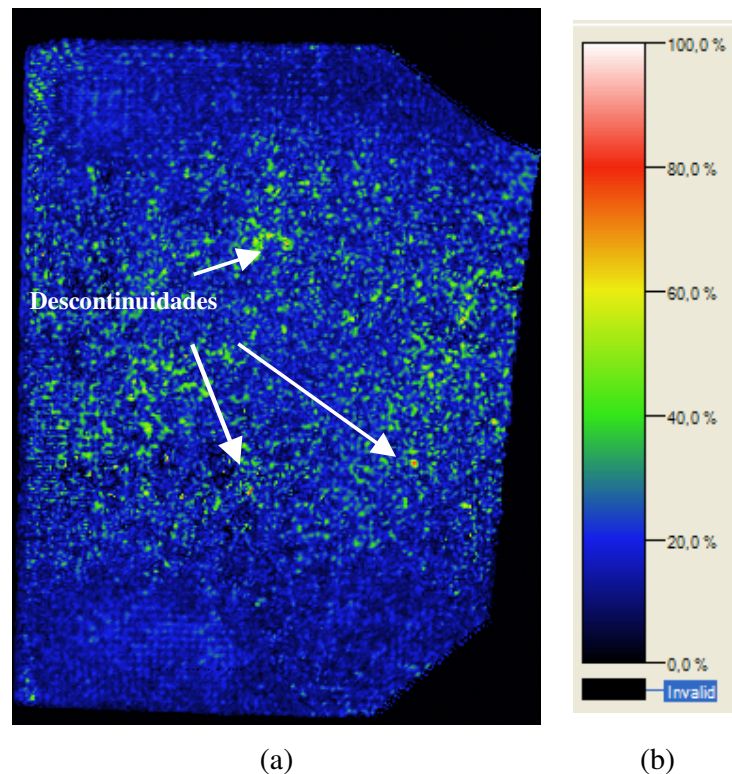
**Tabela 4.2** – Teor volumétrico de reforço no compósito de fibras de carbono/PEKK

|                    | Massa inicial (g) | Massa final (g) | Teor de fibras (%) |
|--------------------|-------------------|-----------------|--------------------|
| <b>Amostra 1</b>   | 0,286             | 0,158           | 47,2               |
| <b>Amostra 2</b>   | 0,188             | 0,131           | 62,4               |
| <b>Amostra 3</b>   | 0,192             | 0,136           | 63,7               |
| <b>Amostra 4</b>   | 0,279             | 0,155           | 47,5               |
| <b>Valor médio</b> | 0,236             | 0,145           | 55,2±9             |

#### 4.3.4 Análise por ultrassom

O padrão da qualidade dos laminados preparados foi avaliado por inspeção com varredura ultrassônica pela técnica de transmissão por coluna de água. Os sinais de atenuação registrados no sistema de aquisição de dados, como níveis de voltagem, foram impressos em gráficos. Comparando-se a escala de cores obtida no ensaio com o nível de atenuação (Figura 4.18) verifica-se que o laminado apresenta-se isento de descontinuidades dos tipos trincas e

delaminações. A análise desta figura mostra um mapa homogêneo de atenuação (coloração similar ao longo de praticamente toda a amostra). No entanto, observa-se a presença de descontinuidades do tipo vazios (poros), evidenciados nas regiões verdes e concentrados na região central do laminado. Esta característica é atribuída a um pequeno desvio de planeza na região central das placas do ferramental de moldagem da prensa. Apesar dessas descontinuidades, a qualidade apresentada pelos laminados permite considerar que esses estão em conformidade para os ensaios de caracterização mecânica propostos.



**Figura 4.18** – Análise de ultrassom representativa da qualidade dos laminados processados.

O fato dos laminados não apresentarem extensas regiões sem impregnação do reforço ou regiões ricas em matriz polimérica, permite inferir que os procedimentos básicos adotados no ciclo de consolidação e durante o processamento do material mostraram-se adequados. As condições utilizadas na programação dos parâmetros de tempo, temperatura e pressão para a moldagem por compressão a quente, evitaram os efeitos adversos do uso incorreto da pressão no fluxo do polímero durante a percolação deste no reforço e na compactação das camadas.

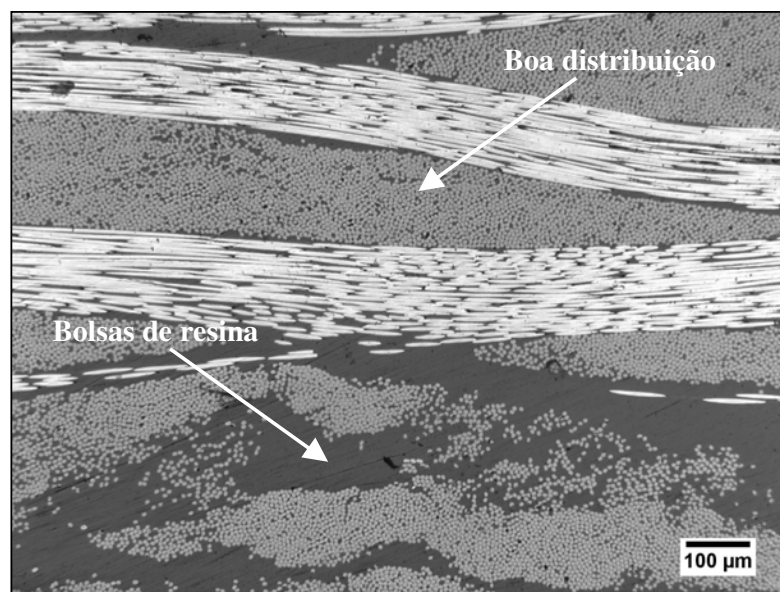
A verificação do padrão da qualidade do compósito obtida na análise por ultrassom é confirmada de forma quantitativa pelo ensaio de digestão química da matriz de PEKK, que mostra um teor de fibras de 61,1% (Tabela 4.1). A literatura menciona correlação semelhante de análise ultrassônica e qualidade de laminados compósitos (CANDIDO, 2001; FARIA, 2008).

#### **4.3.5 Análise morfológica**

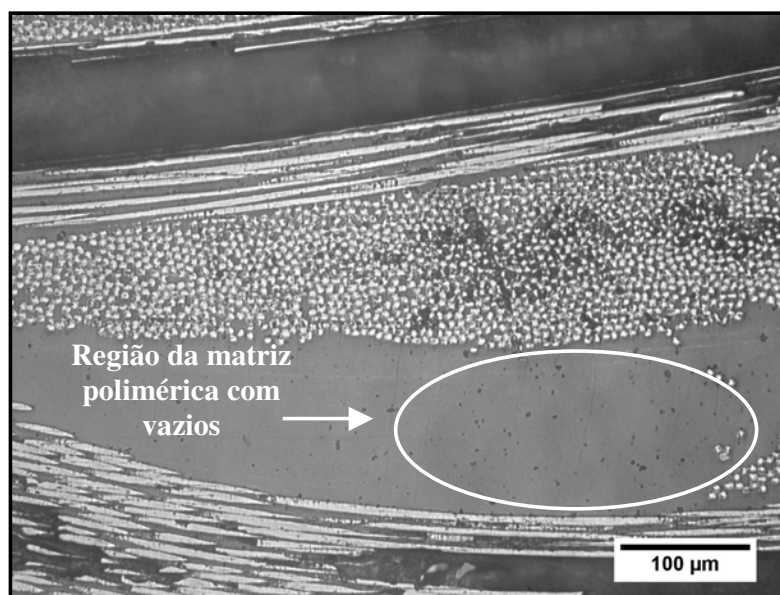
A análise morfológica do compósito processado foi realizada utilizando-se a técnica de microscopia óptica em amostras do compósito de fibras de carbono/PEKK antes da realização dos condicionamentos ambientais e das caracterizações mecânica e viscoelástica. Como pode ser observado na Figura 4.19(a), as camadas do compósito apresentam-se bem compactadas tendo havido uma boa percolação da matriz no reforço do compósito, em concordância com as análises por ultrassom.

Estas condições são adequadas e esperadas e sugere que houve uma boa adesão na interface, entre a matriz e o reforço, condição necessária para se obter boas propriedades mecânicas e viscoelásticas nos compósitos poliméricos avançados. Entretanto, observam-se também (Figura 4.19(b)) algumas regiões ricas em resina (acinzentadas), bem como algumas regiões com uma quantidade significativa de vazios. Resultado este também concordante com a inspeção por ultrassom. A presença dessas regiões não é interessante, pois podem concentrar tensões e diminuir as resistências mecânica e viscoelástica do material, pelo início de trincas que podem levar à uma falha catastrófica do compósito.

De uma maneira geral, observa-se nas micrografias (Figura 4.19) que o compósito apresenta em algumas regiões um maior número de bolsas de resina. Estas regiões estão relacionadas, provavelmente, com os parâmetros utilizados no processo de moldagem por compressão a quente e/ou com as características reológicas do polímero. Durante a consolidação e a solidificação do material, alguma possível variação da planeza do ferramental de moldagem da prensa pode também ter ocorrido, dificultando o escoamento do polímero no reforço, causando a variação de espessura do laminado, prejudicando, consequentemente, a distribuição da matriz no reforço.



(a)



(b)

**Figura 4.19** – Seção transversal do compósito termoplástico de fibra de carbono/PEKK obtido mostrando a distribuição das fibras (trama e urdume) e regiões com bolsas de resina e vazios.

#### **4.4 Condicionamento ambiental**

Este item da tese apresenta os comportamentos dos corpos de prova do compósito de fibras de carbono/PEKK, quando expostos aos condicionamentos ambientais estudados (exposição a ambiente higrotérmico, radiação ultravioleta e variação súbita de temperaturas) neste trabalho.

##### **4.4.1 Condicionamento higrotérmico**

A Tabela 4.3 e a Figura 4.20 mostram os resultados de ganho de massa pelas amostras de controle do compósito de fibras de carbono/PEKK, submetidas ao condicionamento em câmara de climatização com 90% de umidade a 80°C de temperatura, após oito semanas de condicionamento. A análise destes resultados revela que nas primeiras 3 horas de condicionamento tem-se uma absorção de umidade de, aproximadamente, 0,175% em ganho de massa. Nestas primeiras horas, o compósito polimérico absorve água muito rapidamente, com um comportamento linear, até atingir um estado conhecido como pseudo-equilíbrio, mantendo a quantidade de água praticamente constante após um determinado período de tempo, sugerindo um comportamento Fickiano (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; CUNHA, 2006; FARIA, 2008).

A água absorvida permanece no compósito como água livre e tende, com o tempo, a penetrar na matriz polimérica pelo gradiente de concentração. Com a contínua exposição, o processo de absorção de umidade se torna mais lento e, muitos autores atribuem a esse período, o início do processo de relaxação da cadeia polimérica e o preenchimento higrotérmico dos vazios existentes (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; CUNHA, 2006; FARIA, 2008).

Transcorrido dois meses de condicionamento, o compósito apresenta um ganho de massa médio de, aproximadamente, 0,225%. Este valor se aproxima dos valores encontrados em literatura (CYTEC, 1999), quando se analisa somente o polímero PEKK (<0,2%). Este baixo valor de absorção de umidade é atribuído ao caráter pouco polar da matriz polimérica em estudo, quando comparado com o da matriz epóxi, que possui um caráter polar bem mais

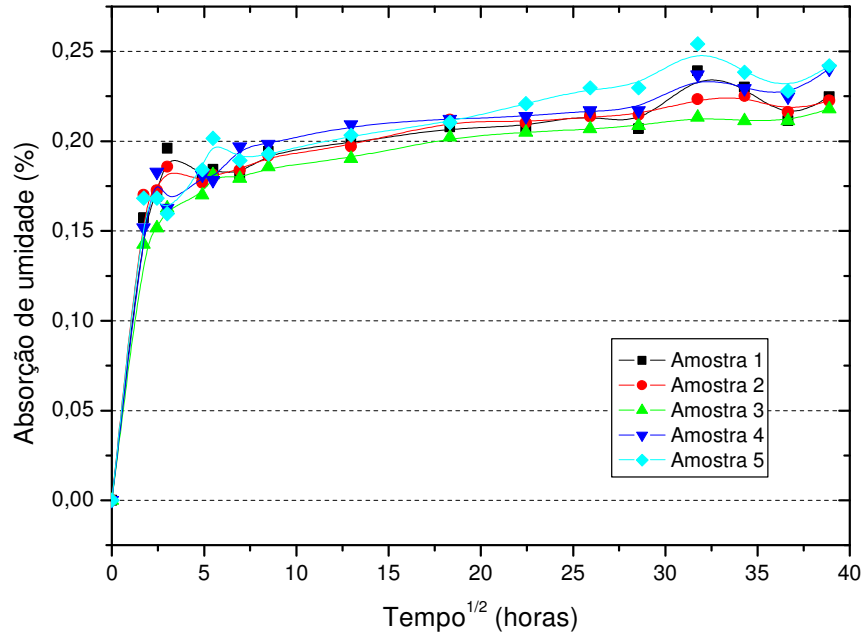
definido e, conseqüentemente, maior afinidade por moléculas de água, conforme já relatado na literatura (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; NOGUEIRA, 2004; CUNHA, 2006).

**Tabela 4.3** – Resultados do ganho de massa médio (%) do compósito de fibra de carbono/PEKK em função do tempo.

| Tempo (horas) | Amostras de PEKK (%) |         |         |         |         |
|---------------|----------------------|---------|---------|---------|---------|
|               | 1                    | 2       | 3       | 4       | 5       |
| 3             | 0,15744              | 0,16996 | 0,14247 | 0,15193 | 0,16831 |
| 6             | 0,16914              | 0,17259 | 0,15166 | 0,18293 | 0,16831 |
| 9             | 0,17094              | 0,19011 | 0,16361 | 0,15503 | 0,17182 |
| 12            | 0,19613              | 0,18573 | 0,16269 | 0,16278 | 0,15955 |
| 24            | 0,17993              | 0,17697 | 0,17004 | 0,18138 | 0,18409 |
| 30            | 0,18443              | 0,18135 | 0,18107 | 0,17828 | 0,20162 |
| 48            | 0,18083              | 0,18398 | 0,17924 | 0,19688 | 0,18935 |
| 72            | 0,19433              | 0,19186 | 0,18567 | 0,19843 | 0,19286 |
| 168           | 0,19883              | 0,19712 | 0,19027 | 0,20929 | 0,20338 |
| 336           | 0,20782              | 0,21201 | 0,20222 | 0,21239 | 0,21039 |
| 504           | 0,20782              | 0,21026 | 0,20497 | 0,21394 | 0,22091 |
| 672           | 0,21592              | 0,21377 | 0,20681 | 0,21704 | 0,22968 |
| 816           | 0,20692              | 0,21464 | 0,20865 | 0,21704 | 0,22968 |
| 1008          | 0,23931              | 0,2234  | 0,21325 | 0,23719 | 0,25422 |
| 1176          | 0,23032              | 0,22516 | 0,21141 | 0,22944 | 0,23844 |
| 1344          | 0,21142              | 0,2164  | 0,21141 | 0,22479 | 0,22792 |
| 1512          | 0,22492              | 0,22253 | 0,21784 | 0,24029 | 0,24195 |

Estudos adicionais por meio de modelagem matemática têm fornecido dados complementares sobre os mecanismos de absorção de umidade pelo compósito, conforme apresenta a literatura (ESPERT, VILAPLANA, KARLSSON, 2004).

De acordo com o perfil das curvas da Figura 4.20 tem-se que o mecanismo de difusão de moléculas de água no compósito de fibras de carbono/PEKK se baseia na 2<sup>o</sup> lei de Fick. Para detalhar esta análise e confirmar o tipo de mecanismo que ocorre no material em estudo fez-se um estudo para a obtenção do coeficiente “n”, de acordo com a Equação 4.1 (ESPERT, VILAPLANA, KARLSSON, 2004). A aplicação da função logarítmica nos dois lados dessa igualdade obtém-se a Equação 4.2, que corresponde à equação de uma reta (Equação 4.3).



**Figura 4.20** – Curvas do ganho de massa (%) do compósito de fibras de carbono/PEKK em função da raiz quadrada do tempo (horas).

$$\frac{M_T}{M_\infty} = kt^n \quad (4.1)$$

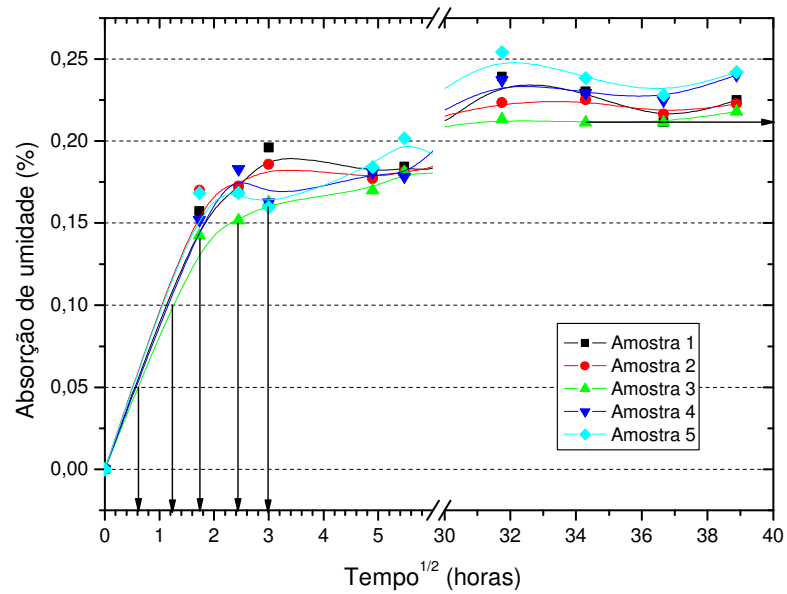
$$\log\left(\frac{M_T}{M_\infty}\right) = \log(kt^n)$$

$$\log\left(\frac{M_T}{M_\infty}\right) = \log k + n \log(t) \quad (4.2)$$

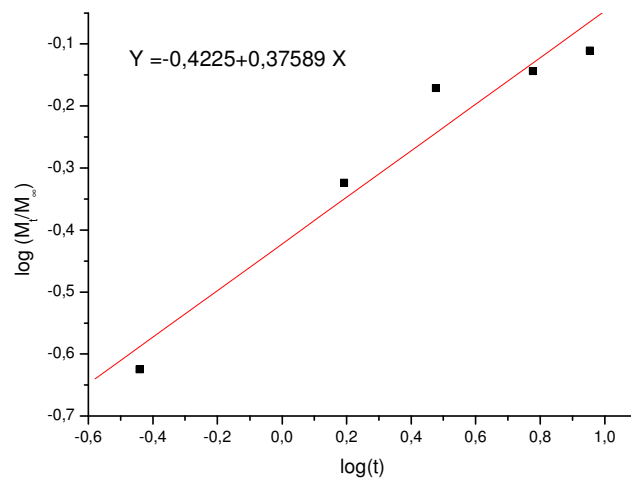
$$y = b + nx \quad (4.3)$$

Para a obtenção de informações relativas ao comportamento de absorção de umidade pelo compósito é necessário investigar quais mecanismos estão envolvidos na difusão da água no material. A Figura 4.21 mostra de forma detalhada os pontos obtidos experimentalmente do ganho de massa do compósito com relação ao tempo. Para a obtenção do coeficiente angular da reta, que corresponde ao coeficiente “n”, que se deseja determinar, cinco pontos

foram coletados dessa curva (Figura 4.21). A partir destes resultados observa-se no gráfico da Figura 4.22 ( $\log (M_T/M_\infty)$  versus  $\log (t)$ ), se o material exibe ou não um comportamento Fickiano.



**Figura 4.21** – Curvas detalhadas do ganho de massa (%) pela raiz quadrada do tempo (horas) do compósito de fibras de carbono/PEKK.



**Figura 4.22** – Gráfico do  $\log (M_T/M_\infty)$  versus  $\log (t)$  horas para obtenção dos parâmetros Fickianos relativos ao condicionamento higrotérmico do compósito de fibras de carbono/PEKK.

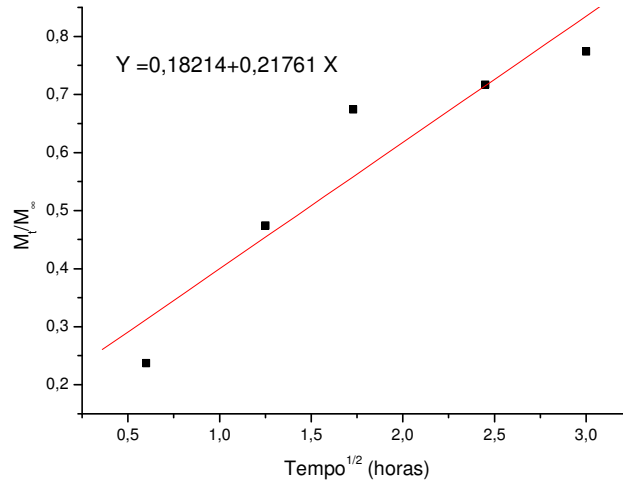
O coeficiente de difusão “D” da unidade no compósito é obtido a partir do coeficiente angular da reta no gráfico da Figura 4.23 (( $M_T/M_\infty$ ) versus (tempo)<sup>1/2</sup>), conforme mostra a Equação 4.4 (ESPERT, VILAPLANA, KARLSSON, 2004).

$$\frac{M_T}{M_\infty} = \frac{4}{b} \left( \frac{D}{\pi} \right)^{0,5} t^{0,5} \quad (4.4)$$

onde:  $M_T$  é o ganho de massa em função do tempo,  $M_\infty$  é o ganho de massa no equilíbrio, “D” é o coeficiente de difusão, “b” a espessura da amostra em milímetros e “t” o tempo em horas. Para uma amostra de espessura “b” exposta à água por todos os lados, o coeficiente de difusão “D”, conforme mostra a Equação 4.5 é igual a:

$$D = \frac{b^2 (\text{coef. ang.})^2 \pi}{4^2} \quad (4.5)$$

A Figura 4.23 mostra a curva representativa do compósito em estudo e a Tabela 4.4 apresenta os resultados do coeficiente Fickiano “n” e do coeficiente de difusão “D” da amostra submetida ao condicionamento em câmara de climatização a 90% de umidade e 80°C de temperatura durante oito semanas.



**Figura 4.23** – Gráfico do  $M_T/M_\infty$  versus tempo<sup>1/2</sup> (horas) para obtenção do coeficiente de difusão.

A partir da análise da Tabela 4.4 tem-se que o valor de “n” para o compósito em estudo é igual a 0,38. Considerando-se que valores de “n” menores que 0,5 qualificam o sistema sob análise como anômalo ( $n < 0,5$ ) (ESPERT, VILAPLANA, KARLSSON, 2004), conclui-se que a absorção de água pelo compósito de fibras de carbono/PEKK é não fickiano. Assim, o mecanismo de absorção de umidade para o compósito estudado é considerado anômalo, onde as mobilidades de permeação da água e de relaxação dos segmentos das cadeias são comparáveis. Esse fato é explicado pela existência de mecanismos adicionais de absorção de umidade na amostra, e não somente por aquele governado pelo processo de difusão. Esse comportamento sugere a ação do efeito da capilaridade, que permite a mobilidade da água através da interface do material, seguida da difusão desta para o interior da cadeia do polímero, e também o transporte de água através das microtrincas e vazios existentes na matriz polimérica, podendo resultar no inchamento da mesma.

**Tabela 4.4** – Coeficiente Fickiano “n” e de difusão (D) para o compósito de fibras de carbono/PEKK.

| Compósito de fibras de<br>carbono/PEKK | n    | D (mm <sup>2</sup> /h) |
|----------------------------------------|------|------------------------|
|                                        | 0,38 | 0,05936                |

## 4.5 Caracterização viscoelástica

### 4.5.1 Análises dinâmico-mecânicas

As Figuras 4.24 a 4.30 mostram os comportamentos dinâmico-mecânicos do compósito de fibras de carbono/PEKK em função da temperatura, antes e após os condicionamentos ambientais em câmaras de climatização higrotérmica, de radiação ultravioleta e de choque térmico. Neste estudo, os valores de temperatura de transição vítrea são obtidos pelas curvas de  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$ , a 1 Hz de frequência.

#### □ Condicionamento higrotérmico

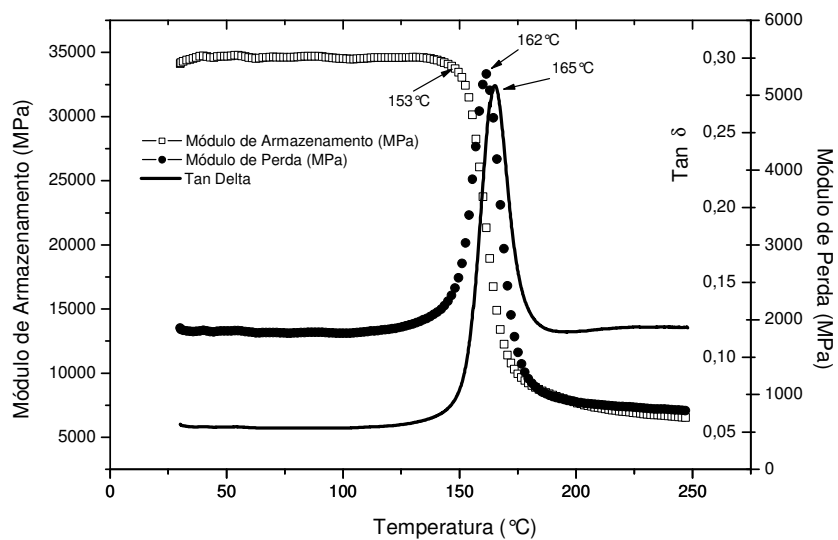
As Figuras 4.24 e 4.25 mostram o comportamento dinâmico-mecânico do compósito de fibras de carbono/PEKK em função da temperatura, antes e após o condicionamento higrotérmico, respectivamente. Para o módulo de armazenamento ( $E'$ ) verifica-se que tanto a amostra sem condicionamento quanto a condicionada apresentam no início da análise valores

de aproximadamente 35 e 36 GPa, respectivamente. Este comportamento sugere que o condicionamento higrotérmico não afeta a rigidez do material. Observa-se ainda, que a amostra condicionada apresenta uma queda do  $E'$  a partir de 140°C, valor este 8,5% menor que o encontrado para a amostra não condicionada (153°C), indicando uma redução no valor da  $T_g$  (obtido a partir do *onset* da curva de  $E'$ , conforme recomenda o ASM Handbook – MIL 17) do material condicionado.

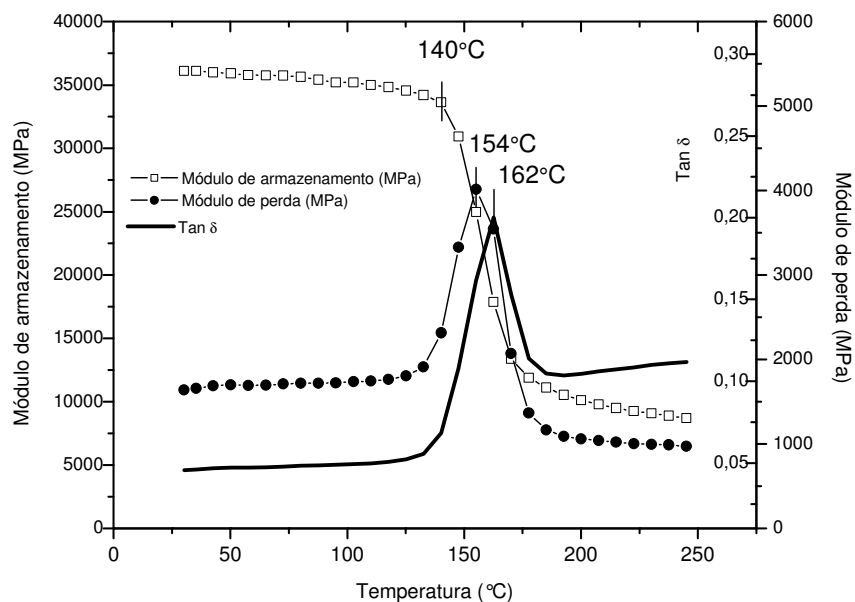
A Tabela 4.5 apresenta resumidamente os resultados obtidos nas análises por DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK. Conforme pode ser observado, a temperatura de transição vítrea das amostras analisadas sem condicionamento é de 162°C (obtida no máximo de  $E''$ ), sendo esta 6% superior ao valor encontrado na análise por DSC (153°C) (Figura 4.8). Entretanto, na amostra condicionada, a temperatura de transição vítrea é de 154°C (obtida no máximo de  $E''$ ), com uma diferença menor que 1%, em relação à determinada por DSC. A análise da temperatura de transição vítrea obtida pela curva de  $E'$  (método mais conservativo) (Tabela 4.5), também evidencia o efeito deletério da umidade na  $T_g$ . No caso de aplicações que dependem desse valor, como por exemplo, no setor aeronáutico, tem-se a temperatura de serviço diminuída em cerca de 13°C, no caso da  $T_g$  obtida pelo  $E'$ .

**Tabela 4.5** – Resultados do comportamento dinâmico-mecânico do compósito de fibras de carbono/PEKK em função da temperatura, antes e após o condicionamento em câmara de climatização higrotérmica.

| Compósito de<br>Fibra de carbono/PEKK           | 1                   | 2                               |
|-------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------|
|                                                 | Não<br>condicionado | Condicionamento<br>higrotérmico |
| Transição vítrea – $T_g$ ( $E''$ ) (°C)         | 162                 | 154                             |
| Transição vítrea – $T_g$ ( $E'$ ) (°C)          | 153                 | 140                             |
| Transição vítrea – $T_g$ ( $\tan \delta$ ) (°C) | 165                 | 162                             |
| Módulo de armazenamento - $E'$<br>(GPa) a 50°C  | 35                  | 36                              |



**Figura 4.24** – Curvas de DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK sem condicionamento higrotérmico.



**Figura 4.25** – Curvas de DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK com condicionamento higrotérmico.

A redução na  $T_g$  observada pelos três métodos de determinação (*onset*  $E'$ , pico  $E''$  e pico  $\tan \delta$ ), sugere que o condicionamento higrotérmico plasticizou a matriz polimérica facilitando a movimentação das cadeias poliméricas com o aumento da temperatura. Para o

módulo de perda ( $E''$ ) constata-se que em temperaturas próximas a 50°C, as amostras do compósito de fibra de carbono/PEKK, não condicionadas e condicionadas, apresentam valores relativamente próximos de 2,0 e 1,8 GPa, respectivamente.

#### □ Condicionamento por radiação ultravioleta

As Figuras 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29 mostram o comportamento dinâmico-mecânico do compósito de fibras de carbono/PEKK em função da temperatura, após os condicionamentos em câmara de radiação ultravioleta a 200, 600, 1200 e 2400 horas de exposição, respectivamente. A análise mostra uma queda acentuada do módulo de armazenamento ( $E'$ ) nas amostras condicionadas, além da modificação dos perfis das referidas curvas. Considerando-se a temperatura de 50°C como referência, têm-se valores do módulo de armazenamento ( $E'$ ) de 40, 26, 18 e 10 GPa, respectivamente (Tabela 4.6). Observa-se também, que as amostras apresentam o decréscimo dos valores do módulo de armazenamento a partir das temperaturas de 147, 130, 106 e 105°C, para os condicionamentos a 200, 600, 1200 e 2400 h, respectivamente. Nesse caso, tem-se como referência a temperatura de 153°C para a amostra sem condicionamento. Deve-se lembrar que, essas temperaturas (obtidas no *onset*  $E'$ ) são também consideradas valores de  $T_g$  pelo método mais conservativo de se determinar temperaturas de transição vítrea (ASM Handbook – MIL 17). Este comportamento mostra claramente a perda do componente elástico do material, causada pela sinergia dos efeitos da radiação ultravioleta e da umidade do ambiente de condicionamento. A redução do módulo elástico indica a diminuição da rigidez do compósito após a exposição à radiação ultravioleta. A radiação ultravioleta também reduziu claramente a  $T_g$  do compósito.

A Tabela 4.6 apresenta resumidamente os resultados obtidos nas análises por DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK com e sem condicionamento em câmara de radiação ultravioleta. Conforme mostram as curvas já citadas e os dados desta tabela, observa-se que as temperaturas de transição vítrea das amostras do compósito de fibras de carbono/PEKK, sem condicionamento e condicionadas, estão relativamente próximas, entre 157 e 162°C (obtidas no máximo de  $E''$ ). A análise destes resultados sugere que o condicionamento em ambiente com radiação ultravioleta não promoveu mudanças significativas na mobilidade das cadeias. No entanto, quando este parâmetro é comparado com a  $T_g$  obtida pelo *onset* de  $E'$  verifica-se que a  $T_g$  do compósito é fortemente afetada pela exposição à radiação ultravioleta.

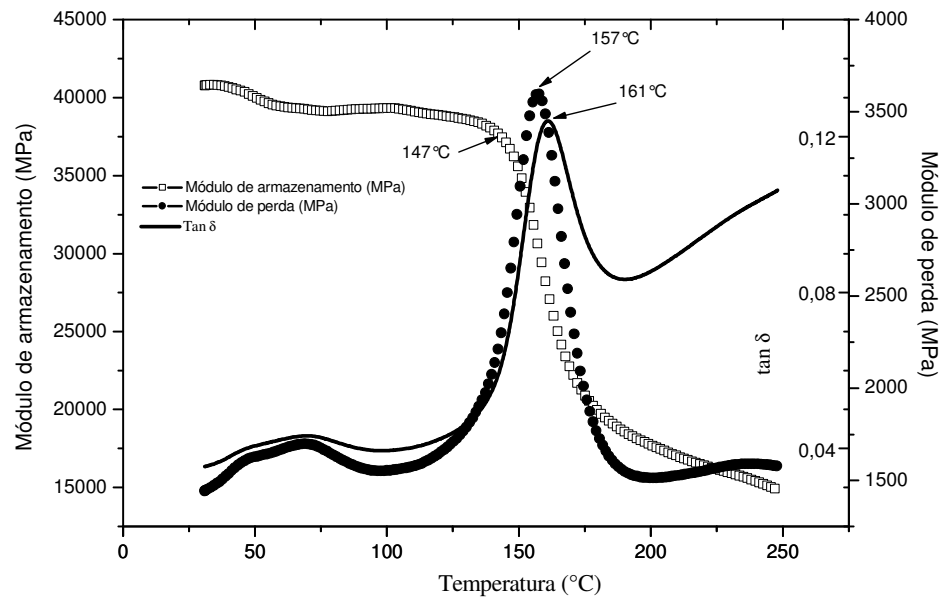
**Tabela 4.6** – Resultados do comportamento dinâmico-mecânico do compósito de fibras de carbono/PEKK em função da temperatura, após o condicionamento em câmara de radiação ultravioleta por 200, 600, 1200 e 2400 horas.

| Amostras (PEKK)                                 | 1                | 2   | 3   | 4    | 5    |
|-------------------------------------------------|------------------|-----|-----|------|------|
| Tempo exposto (h)                               | Não condicionado | 200 | 600 | 1200 | 2400 |
| Transição vítrea ( $E''$ ) – $T_g$ (°C)         | 162              | 157 | 160 | 162  | 162  |
| Transição vítrea ( $E'$ ) – $T_g$ (°C)          | 153              | 147 | 130 | 106  | 105  |
| Transição vítrea ( $\tan \delta$ ) – $T_g$ (°C) | 165              | 161 | 165 | 169  | 167  |
| Módulo de armazenamento - $E'$ (GPa) a 50°C     | 35               | 40  | 26  | 18   | 10   |

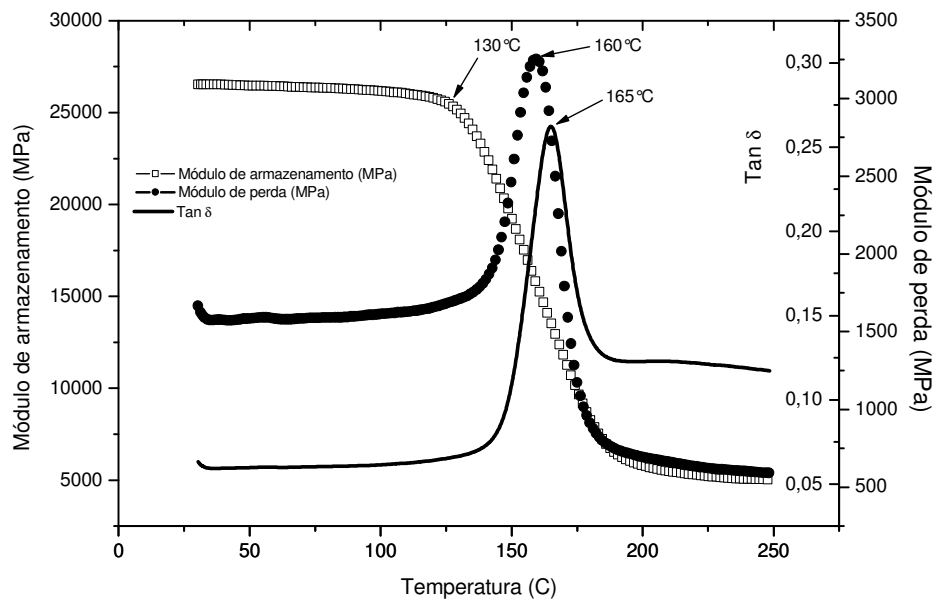
Assim, os dados de  $T_g$  obtidos do pico da curva de  $E''$  devem ser considerados com certas reservas, pois esses indicam que o condicionamento por radiação UV não afeta o comportamento dinâmico-mecânico do material. Sabe-se também que o ataque pela radiação ocorre da superfície externa do material para o seu interior (CÂNDIDO, 2001). A correlação dessas informações permite concluir que os valores de  $T_g$  determinados pelo pico de  $E''$  são pouco afetados pelos danos superficiais do corpo de prova, promovidos pelo ataque do UV, e representam sim a integridade do cerne do material. No entanto, os perfis das curvas de  $E'$  e o decréscimo das temperaturas *onset* do módulo de armazenamento mostram que ocorre a degradação do compósito, pela diminuição de sua rigidez, ao ponto de comprometer a sua utilização em um componente estrutural. Esta correlação indica que para aplicações estruturais, a obtenção da  $T_g$  pelo módulo de armazenamento ( $E'$ ) é realmente mais adequada, como recomenda o ASM Handbook – MIL 17, pois a análise da curva de  $E'$  considera a queda dessa propriedade, que de maneira prática está intimamente ligada com a aplicação real do componente.

Assim, o comportamento observado para o compósito de fibras de carbono/PEKK, submetido ao condicionamento em ambiente com UV e umidade, mostra uma relação com o processo de degradação (ruptura das ligações da cadeia molecular) associado com o processo de reticulação. Quando a radiação UV e umidade (plasticização) agem em conjunto, as propriedades dominantes da matriz podem sofrer severa deterioração, consequentemente, algumas propriedades mecânicas, tais como módulo de armazenamento dos compósitos

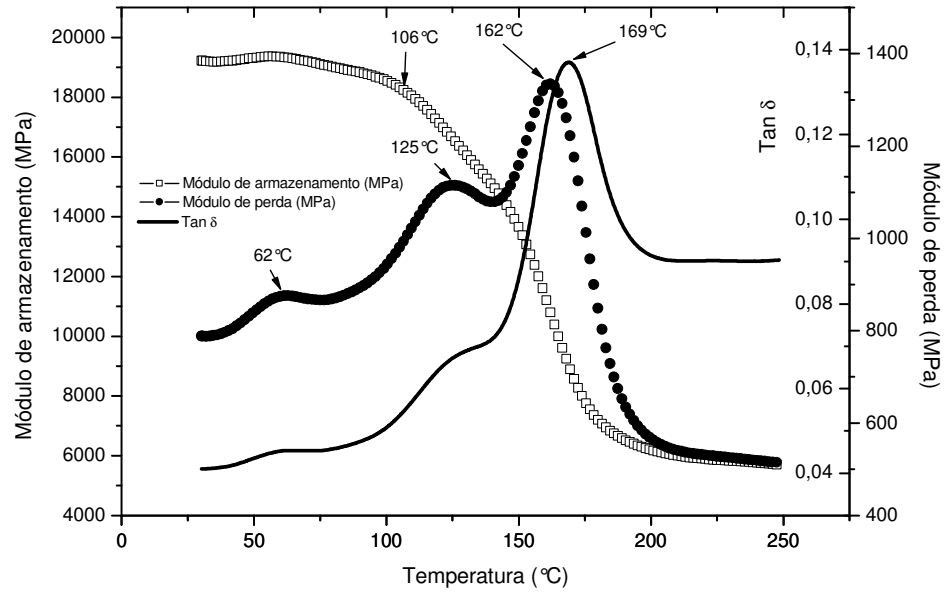
poliméricos, podem ser severamente afetadas, como menciona a literatura (KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002; CALLISTER, 2002).



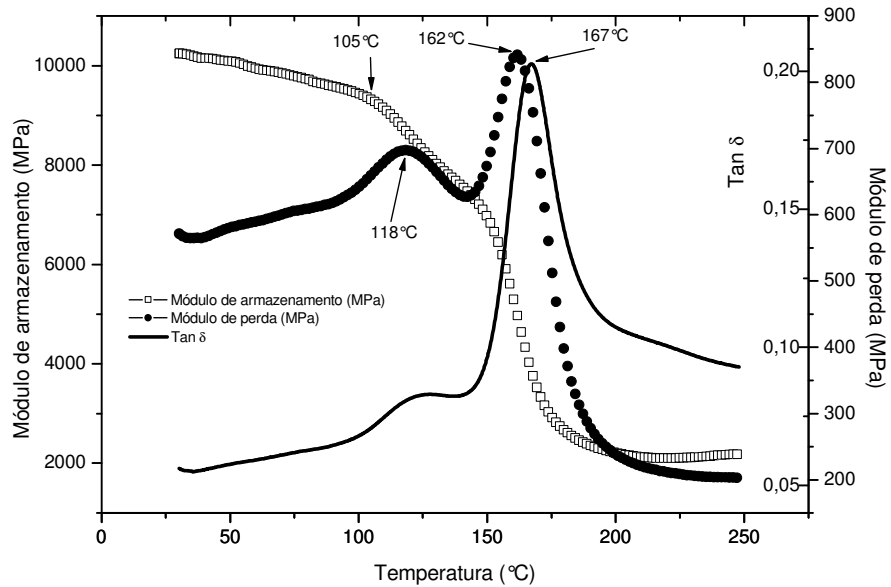
**Figura 4.26** – Curva de DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK condicionado em câmara de radiação UV (200 h).



**Figura 4.27**– Curva de DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK condicionado em câmara de radiação UV (600 h).



**Figura 4.28** – Curva de DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK condicionado em câmara de radiação UV (1200 h).



**Figura 4.29** – Curva de DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK com condicionado em câmara de radiação UV (2400 h).

Nas Figuras 4.26, 4.28 e 4.29 podem ser observadas transições térmicas chamadas de sub- $T_g$  (em temperaturas abaixo da  $T_g$ ). Essas transições podem ser dos tipos  $\beta$  e  $\gamma$  e estão relacionadas com movimentos não coordenados de átomos da cadeia principal, grupos laterais, grupos pendentes, ou seja, transições de segunda ordem. Alguns autores (MENARD, 2008) atribuem ainda que a transição  $\gamma$  está relacionada com a presença de umidade no polímero. Estas transições ( $\beta$  principalmente) também estão relacionadas com a capacidade de amortecimento/resistência ao impacto do material. O condicionamento por radiação ultravioleta provavelmente contribui para a absorção de umidade pela matriz polimérica evidenciada pela transição  $\gamma$  presente em praticamente todos os compósitos expostos a 200, 1200 e 2400 horas. A  $T_\gamma$  é caracterizada pela presença de picos em  $\tan \delta$  e  $E''$  em 52, 62 e 75°C nas Figuras 4.26, 4.28 e 4.29, respectivamente. A  $T_\beta$  que pode estar relacionada com a rotação do grupo cetona (MENARD, 2008) está caracterizada pela presença de picos em  $\tan \delta$  e  $E''$  em 74, 125 e 118°C, nas Figuras 4.26, 4.28 e 4.29, respectivamente.

#### □ Condicionamento por choque térmico

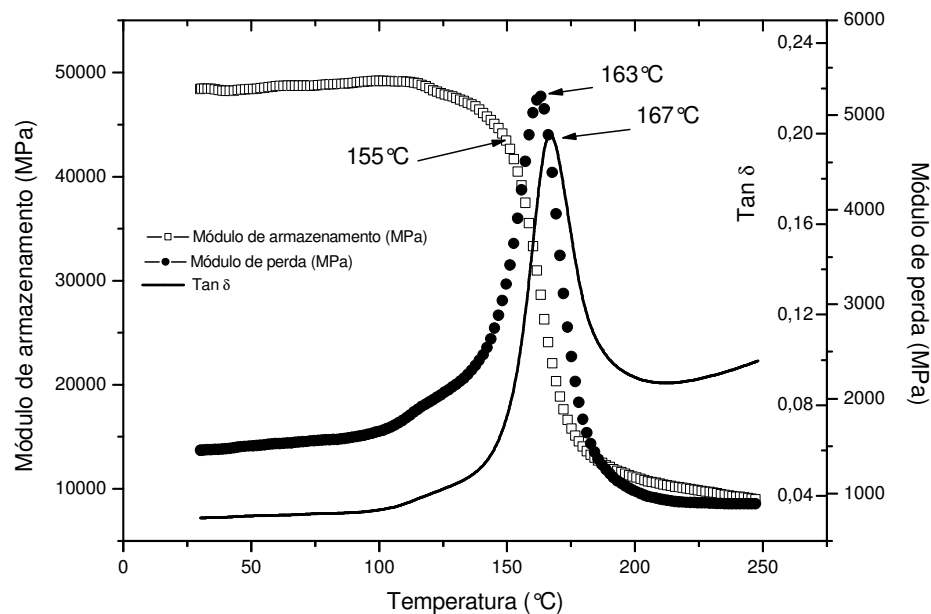
A Figura 4.30 mostra o comportamento dinâmico-mecânico do compósito de fibras de carbono/PEKK em função da temperatura após o condicionamento por choque térmico. Na temperatura de 50°C pode-se observar que o valor do módulo de armazenamento ( $E'=50$  GPa) é maior do que o obtido para a amostra não condicionada ( $E'=35$  GPa). Além disso, verifica-se que a  $T_g$  determinada pelo *onset* de  $E'$  aumenta ligeiramente (1,3%) na amostra submetida à ciclagem térmica (155°C) em relação à amostra não condicionada (153°C). Tais resultados sugerem que a ciclagem térmica aumentou ligeiramente a rigidez do compósito, mas não afetou a sua  $T_g$ .

A Tabela 4.7 apresenta resumidamente os resultados obtidos nas análises por DMA do compósito de fibras de carbono/PEKK submetido à ciclagem térmica. Conforme pode ser observado, a temperatura de transição vítrea nas amostras analisadas sem condicionamento e condicionadas são praticamente as mesmas, 162 e 163°C (obtidos no máximo de  $E''$ ), respectivamente. A análise por DMA mostra que o material apresenta uma boa resistência, não apresentando diminuição da temperatura de transição vítrea durante a ciclagem (1000 ciclos) de -50°C até 80°C, sugerindo que não existe influência da variação brusca de temperatura no material em estudo. Verifica-se também que não existem variações dos

valores dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e perda ( $E''$ ) na análise por DMA, o que confirma a pouca influência da variação brusca de temperaturas na ciclagem (1000 ciclos de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $+80^{\circ}\text{C}$ ).

**Tabela 4.7** – Resultados do comportamento dinâmico-mecânico do compósito de fibras de carbono/PEKK em função da temperatura, antes e após o condicionamento em câmara de ciclagem térmica de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $+80^{\circ}\text{C}$ .

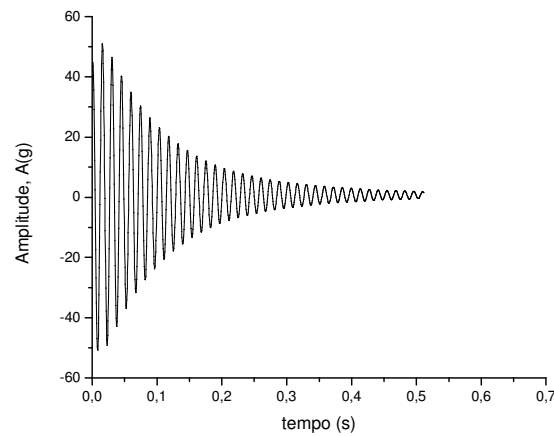
| Amostras (PEKK)                                                   | 1                | 2                                  |
|-------------------------------------------------------------------|------------------|------------------------------------|
|                                                                   | Não condicionado | Condicionamento por choque térmico |
| Transição vítrea ( $E''$ ) – $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )         | 162              | 163                                |
| Transição vítrea ( $E'$ ) – $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )          | 153              | 155                                |
| Transição vítrea ( $\tan \delta$ ) – $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 165              | 167                                |
| Módulo de armazenamento - $E'$ (GPa) a $50^{\circ}\text{C}$       | 35               | 50                                 |



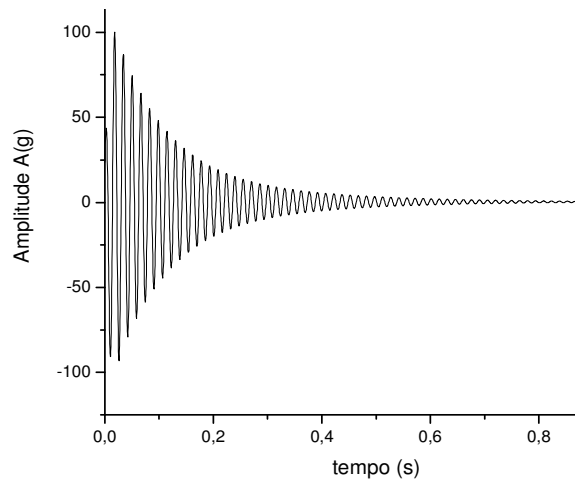
**Figura 4.30** – Curvas de DMA do compósito fibra de carbono/PEKK condicionado por ciclagem térmica de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $+80^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.5.2 Ensaio de vibração livre

Os resultados dos ensaios de vibração livre dos corpos de prova do compósito de fibras de carbono/PEKK, condicionados higrotermicamente, estão apresentados na Figura 4.31, que mostra o comportamento viscoelástico do compósito submetido ao condicionamento na câmara de climatização a 80°C e com 90% de umidade, durante oito semanas. A partir dos resultados experimentais da função resposta no tempo foi possível obter os parâmetros necessários (decremento logarítmico ( $\Delta$ ) e frequência ( $f$ )) para o cálculo do módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$  ( $E''/E'$ ).



(a)



(b)

**Figura 4.31** – Curvas de vibração livre para os compósitos de fibras de carbono/PEKK: (a) não climatizado; (b) climatizado em câmara higrotérmica.

A Tabela 4.8 apresenta resumidamente os resultados dos cálculos das amostras do compósito de fibras de carbono/PEKK, condicionadas higrotermicamente, obtidos da análise da Figura 4.31. Como pode ser observado, a amostra condicionada na câmara climática tem o seu módulo de armazenamento ( $E'$ ) reduzido em 22%, em comparação à amostra não condicionada. Este comportamento mostra que a absorção de umidade afeta o comportamento da matriz de PEKK, possivelmente pelo processo de plasticização, como sugere a literatura (BOTELHO et al, 2005). Este comportamento é corroborado pelos resultados observados nos ensaios por DMA (Figura 4.25 e Tabela 4.5). O mesmo comportamento é observado no primeiro modo da frequência natural do laminado (diferença de 12%).

**Tabela 4.8** – Resultados do comportamento viscoelástico do compósito de fibra de carbono/PEKK submetido ao condicionamento higrotérmico.

| Propriedades                        | Não condicionado | Condicionado |
|-------------------------------------|------------------|--------------|
| Frequência (Hz)                     | 66,66            | 58,82        |
| Decremento logarítmico ( $\Delta$ ) | 0,1137           | 0,1136       |
| $E'$ (GPa)                          | 29,4             | 22,9         |
| $E''$ (GPa)                         | 1,1              | 0,83         |
| $\tan \delta$                       | 0,036            | 0,036        |

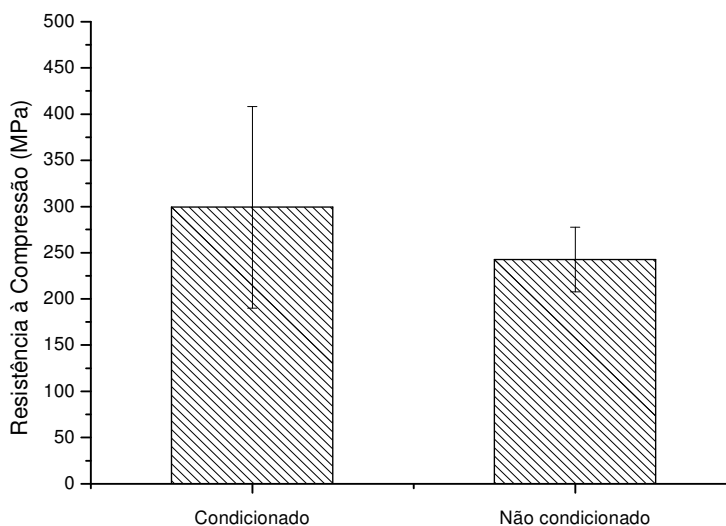
Os resultados obtidos confirmam que a saturação de umidade é desfavorável aos compósitos de fibras de carbono/PEKK. Neste caso, as moléculas de água podem ter formado um maior número de ligações de hidrogênio e destruído as fracas ligações de van der Waals. A incorporação das moléculas de água no compósito pode diminuir a rigidez da matriz, aumentando, conseqüentemente, a sua tenacidade. Este comportamento pode ser promovido, principalmente, pelo aumento do volume da matriz polimérica e pela ocorrência de um maior distanciamento das cadeias moleculares (CÂNDIDO, 2001, COSTA 2002). Desta forma, a água assume a função de um agente tenacificante, modificando algumas das propriedades viscoelásticas do compósito. Vale ressaltar que, em determinados compósitos termoplásticos, a difusão de água no laminado pode acarretar no envelhecimento do material, ou seja, a degradação de suas propriedades mecânicas [CÂNDIDO, 2001].

## 4.6 Caracterizações mecânica e morfológica

Estruturas laminadas fabricadas em compósitos poliméricos, quando utilizadas em serviço, podem ser solicitadas por uma série de carregamentos mecânicos. Dentre as tensões mecânicas atribuídas aos variados tipos de esforços que atuam em estruturas em compósito polimérico têm-se as tensões de compressão e cisalhamento interlaminar.

### 4.6.1 Comportamento na resistência à compressão

A Figura 4.32 apresenta um gráfico de colunas, que mostra de forma comparativa, os valores de resistência à compressão do compósito de fibras de carbono/PEKK, sem condicionamento e condicionados na câmara de climatização a 80°C e 90% de umidade, durante oito semanas. Embora o padrão de qualidade das amostras do compósito tenha sido o mesmo, pequenas diferenças de espessura podem influenciar no resultado, assim como diferentes ambientes, com elevada umidade e temperatura, por exemplo, podem provocar mudanças nas características físico-químicas do polímero e/ou da interface reforço/matriz e na superfície da fibra.



**Figura 4.32** – Comparação entre os valores de resistência à compressão do compósito de fibras de carbono/PEKK.

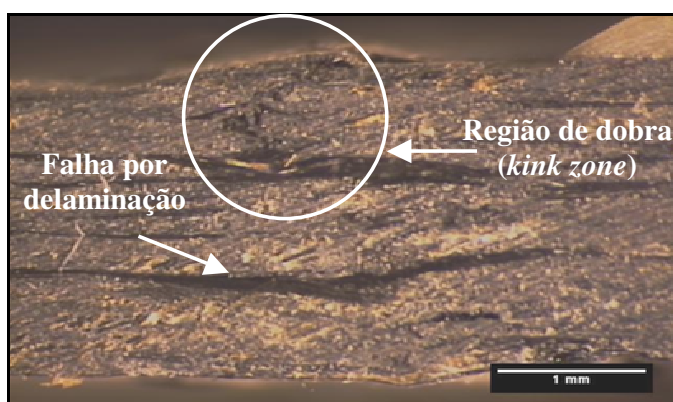
Como pode ser observado na Figura 4.32, embora haja uma sobreposição do desvio padrão, os corpos de prova condicionados, apesar do pequeno teor de absorção de umidade ( $\sim 0,22\%$ ), apresentam uma maior resistência à compressão, quando comparados com os não condicionados. Inicialmente, este comportamento parece ser oposto ao esperado, uma vez que a umidade pode provocar a plasticização da matriz polimérica e diminuir a resistência mecânica dos compósitos poliméricos. No entanto, comportamento similar é citado na literatura (CÂNDIDO, 2008; FARIA, 2008), onde, em uma fase inicial, a plasticização da matriz atua de maneira benéfica, melhorando o comportamento mecânico do material. Em uma segunda fase, a presença de água no compósito passa a ser prejudicial, com a hidrólise de ligações, principalmente da interface reforço-matriz. O desvio padrão dos resultados relativos ao material submetido ao condicionamento higrotérmico é relativamente alto, quando comparado com o material não condicionado. Este fato pode ser atribuído ao número reduzido de amostras ensaiadas (10 corpos de prova), a heterogeneidades da placa de compósito preparada, como mostra a inspeção por ultrassom (Figura 4.18) e à variação da espessura das amostras.

A Figura 4.33 apresenta estereofotomicrografias representativas das amostras do compósito de fibras de carbono/PEKK após serem submetidas ao ensaio de compressão. A maioria dos compósitos analisados apresenta falha por cisalhamento com inclinação próxima a  $45^\circ$  (Figura 4.33(a)). Na Figura 4.33(b) encontra-se ilustrada uma situação em que ocorre a flambagem das fibras (*kink zones*), ou seja, ocorre a formação de dobras, que podem evoluir para o seu rompimento, devido às elevadas tensões localizadas e na Figura 4.33 (c) observa-se a separação axial (COSTA, 2002; CARLSSON, PIPES, 1997). Os três modos de falhas são válidos para ensaios de compressão, sendo que a maioria das amostras falhou por cisalhamento.

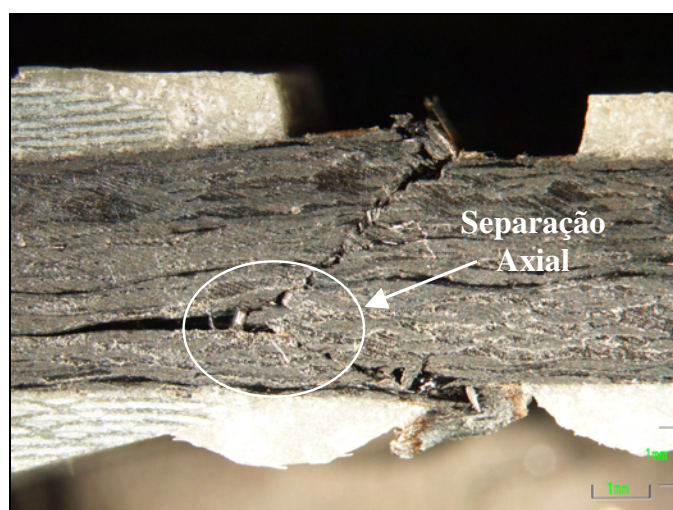
A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para estudar a influência do condicionamento higrotérmico no mecanismo de adesão interfacial entre as fibras e a matriz, considerando que a propriedade de resistência à compressão é regida pela matriz e pela interface reforço/matriz. As Figuras 4.34 e 4.35 mostram a influência do condicionamento higrotérmico nas superfícies de fratura do compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao ensaio de compressão.



(a)



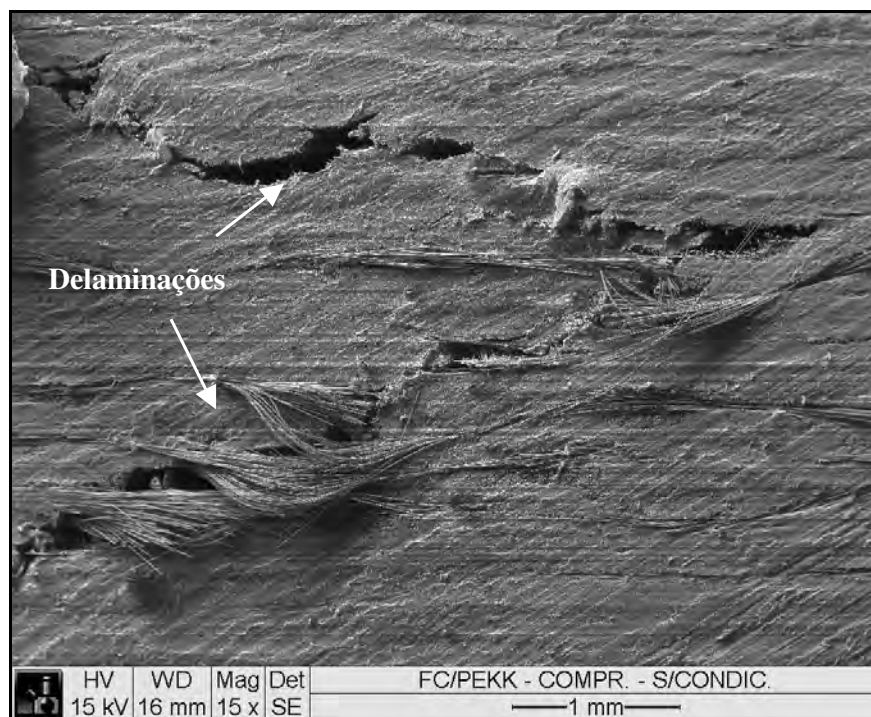
(b)



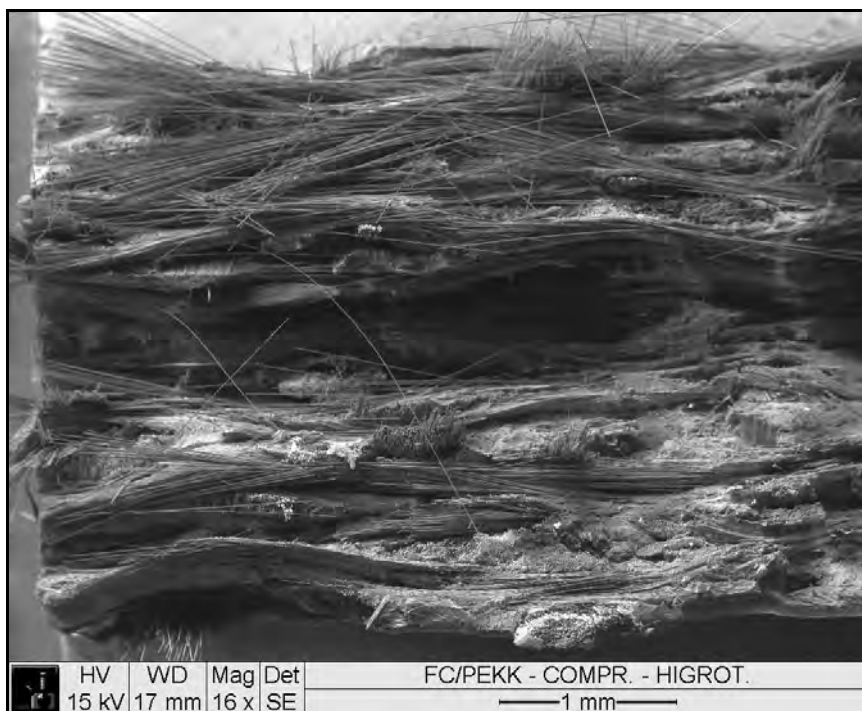
(c)

**Figura 4.33** – Estereofotomicroscopia da região de fratura do compósito de fibras de carbono/PEKK após ensaio de compressão.

Os tipos de fratura obtidos nas duas condições de ensaio (sem condicionamento e condicionados) foram semelhantes, predominando a fratura por cisalhamento. Como pode ser observado na Figura 4.34, o compósito apresenta severas delaminações e na Figura 4.35 a superfície de fratura do compósito apresenta uma maior quantidade de fibras desprovidas da proteção da resina. Isto mostra que a absorção de umidade pode ter ocasionado um efeito deletério sobre o compósito, sugerindo o mecanismo absorção por capilaridade entre as fibras e a matriz, seguida de difusão para o seu interior. O aspecto interno dos laminados parece indicar que ocorreu degradação da matriz polimérica, facilitando o descolamento e a perda de fibras das camadas superficiais.



**Figura 4.34** – Compósito de fibras de carbono/PEKK após o ensaio de compressão.

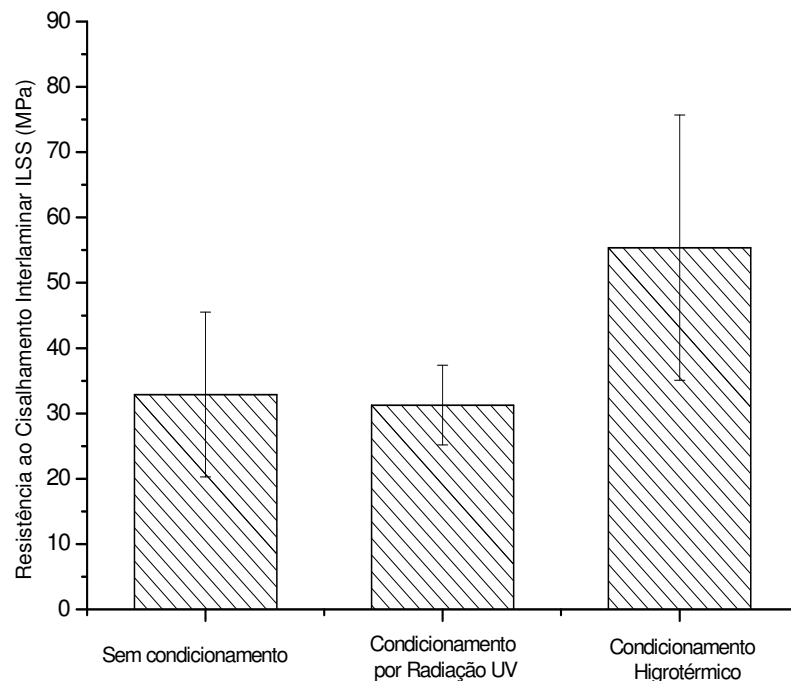


**Figura 4.35** – Compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao condicionamento higrotérmico após o ensaio de compressão.

#### 4.6.2 Comportamento na resistência ao cisalhamento interlaminar – ILSS

A Figura 4.36 apresenta um gráfico de colunas, que mostra de forma comparativa, os valores médios de resistência ao cisalhamento interlaminar (10 corpos de prova foram ensaiados) do compósito de fibra de carbono/PEKK, sem condicionamento e submetidos aos condicionados higrotérmico (80°C e 90% de umidade, por 8 semanas) e por radiação ultravioleta (repetidos ciclos de oito horas de radiação UVB-313, com intensidade de 0,76 W/(m<sup>2</sup>.nm) a 60°C, alternados com quatro horas de condensação a 50°C, pelo período de 1200 horas). Assim como no ensaio de compressão, o padrão de qualidade das amostras do compósito se apresenta homogêneo, entretanto, pequenas diferenças durante a moldagem por compressão a quente podem ter influenciado no resultado, bem como, diferentes ambientes, com elevada umidade e temperatura, podem ter provocado mudanças na característica físico-químico do polímero e na superfície da fibra, sendo essas determinantes para os resultados de ILSS.

Como pode ser observado na Figura 4.36, os corpos de prova não condicionados e os condicionados por radiação ultravioleta apresentam praticamente os mesmos valores,  $32,9 \pm 12,6$  MPa e  $31,3 \pm 6,1$  MPa, respectivamente. Este comportamento é atribuído ao fato do ensaio de ILSS se caracterizar por uma falha interlaminar na região central do corpo de prova, logo o condicionamento em câmara de ultravioleta não afeta esta propriedade, já que o ataque dessa radiação ocorre na superfície do corpo de prova. Já o material condicionado na câmara de climatização a  $80^\circ\text{C}$  e 90% de umidade, apesar de pequena absorção de umidade ( $\sim 0,22\%$ ), apresenta um aumento significativo na resistência ao cisalhamento interlaminar ( $55,4 \pm 20,3$ ) MPa. Este resultado indica que a matriz de PEKK foi plasticizada pela água, com um resultado benéfico à propriedade de ILSS. Observa-se também que o desvio padrão apresentado pelo material submetido ao condicionamento higrotérmico é relativamente mais alto, quando comparado com as outras amostras.

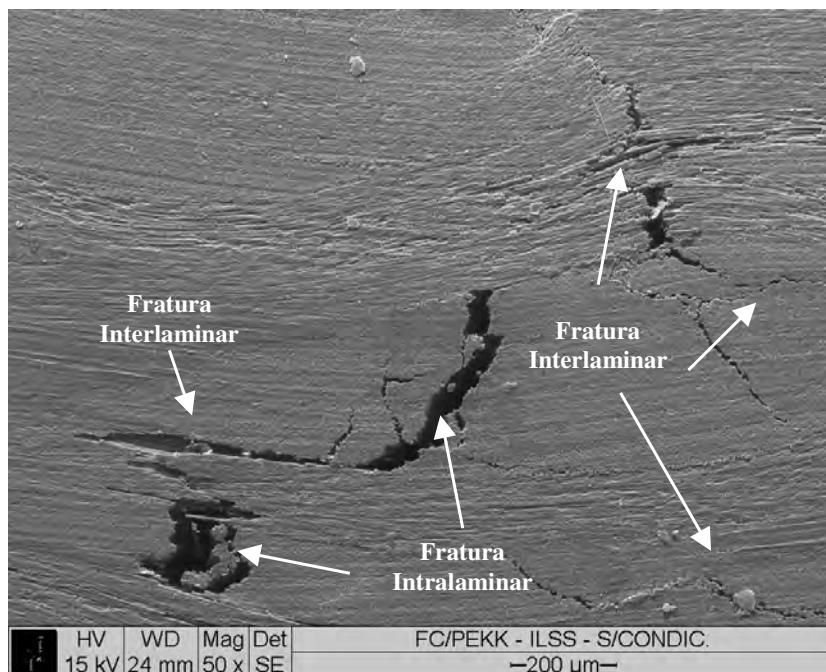


**Figura 4.36** – Comparação dos valores de ILSS do compósito de fibras de carbono/PEKK nas três condições de ensaio (sem condicionamento, condicionado higrotermicamente e por radiação ultravioleta).

Os corpos de prova fibras de carbono/PEKK submetidos à variação de temperatura em uma câmara de choque térmico, sendo expostos a alternados ciclos de resfriamento ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) e aquecimento ( $80^{\circ}\text{C}$ ) com patamares de 30 min em cada uma dessas temperaturas, em 1.000 ciclos, apresentam valores de resistência ao cisalhamento interlaminar de mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos para as amostras sem condicionamento. A comparação desses resultados mostra que o condicionamento por choque térmico não influenciou a resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito em estudo. Isto indica que para a quantidade de ciclos realizados (1000 ciclos) o  $\Delta T$  (diferença de temperatura crítica) determinado não é crítico.

Na tentativa de complementar o estudo da influência dos condicionamentos ambientais no mecanismo de adesão interfacial entre as fibras e a matriz, fez-se a caracterização das superfícies de fratura resultantes dos ensaios de ILSS por microscopia eletrônica de varredura, sabendo-se que uma adequada adesão entre a fibra e a resina é um pré-requisito para uma boa transferência de tensões nos compósitos. Assim, a análise do modo de falha suportado pelo conhecimento da qualidade da adesão entre as fibras e a matriz é uma condição essencial para explicar a resistência ao cisalhamento interlaminar de um compósito polimérico.

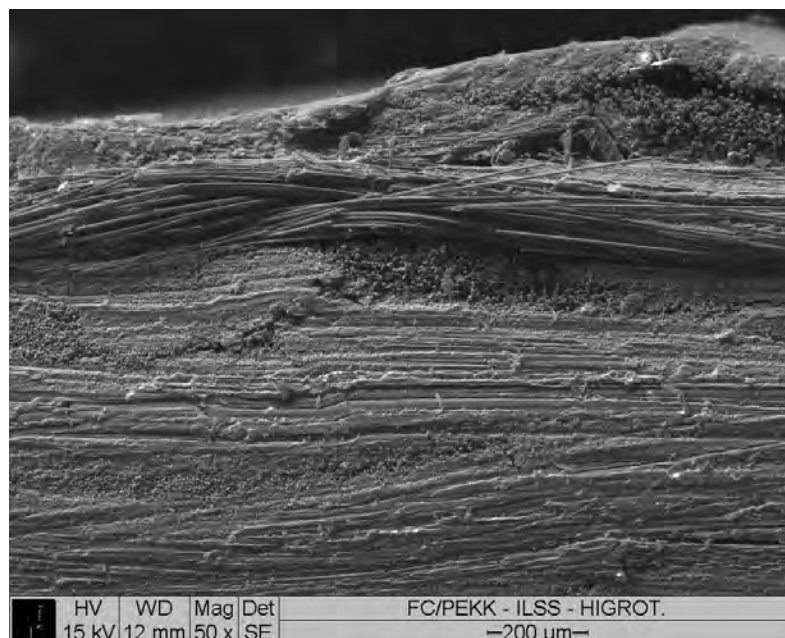
A Figura 4.37 mostra o compósito de fibras de carbono/PEKK sem condicionamento, após ser submetido ao ensaio de ILSS. Como pode ser observado, a amostra apresenta fraturas interlaminares e intralaminas múltiplas. A característica de construção anisotrópica dos compósitos é responsável pela complexidade do processo de fratura, que é influenciada pelas fibras, pelo comportamento da matriz, pelo ângulo de laminação e pelas propriedades da interface fibra/matriz (COSTA, 2002). A partir destas análises, este ensaio pode ser considerado válido, pois as regiões fraturadas apresentam, principalmente, características de um processo de delaminação na região central da seção transversal do corpo de prova.



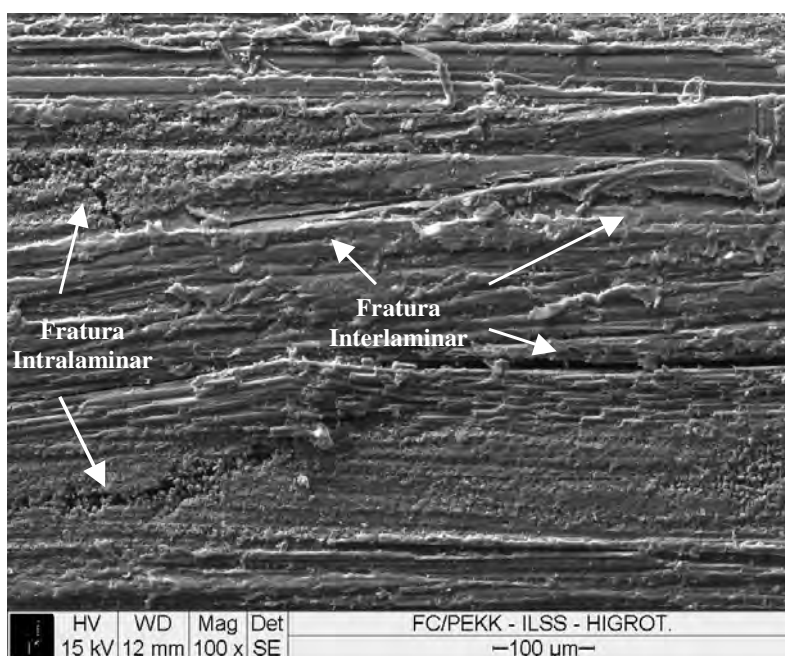
**Figura 4.37** – Microscopia eletrônica de varredura do compósito de fibras de carbono/PEKK, sem condicionamento, após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e intralaminar.

As Figuras 4.38 a 4.41 mostram a influência dos condicionamentos ambientais (higrotérmico e por radiação ultravioleta) no compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao ensaio de ILSS. Como mostra a Figura 4.38, a superfície dos compósitos condicionados higrotermicamente apresenta uma menor quantidade de matriz polimérica, quando comparada com a dos não condicionados (Figura 4.37). Isto sugere que a absorção de umidade teve um efeito deletério sobre a interface fibra/matriz polimérica do compósito, tendo deixado as fibras mais expostas e, conseqüentemente, sujeitas a uma maior degradação.

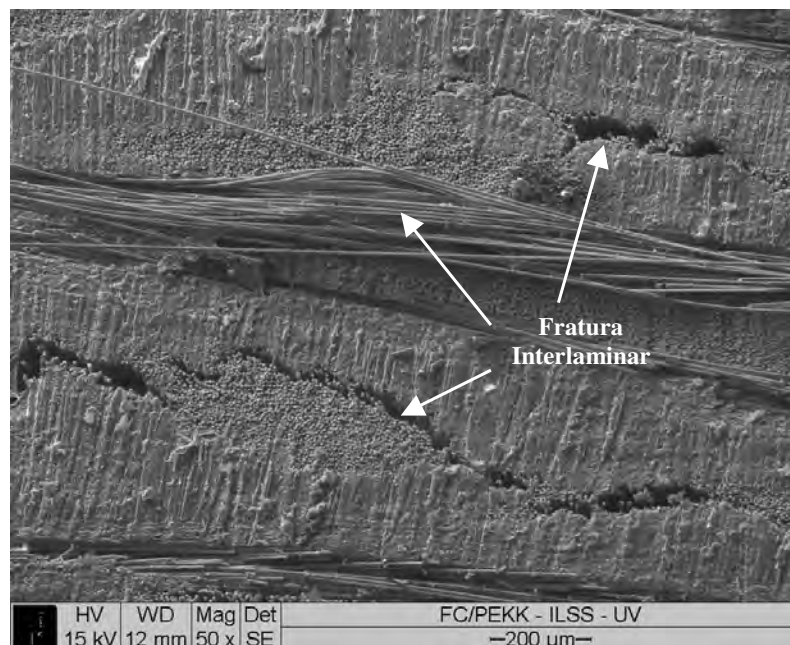
As Figuras 4.39 e 4.40 apresentam, com maiores detalhes, fraturas interlaminar e intralaminar múltiplas. A partir destas análises, este ensaio pode ser considerado válido, pois apresentam principalmente características de um processo de delaminação.



**Figura 4.38** – Microscopia eletrônica de varredura do compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao condicionamento higrotérmico, após ensaio de ILSS.

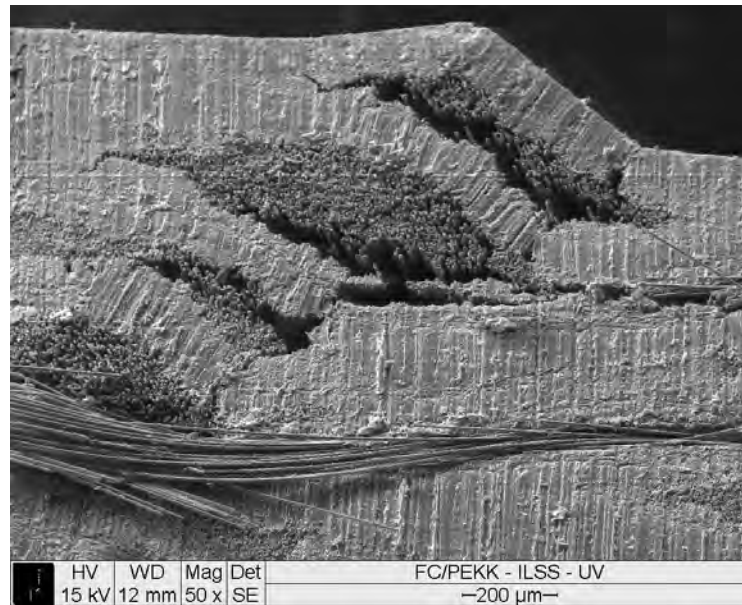


**Figura 4.39** – Microscopia eletrônica de varredura do compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao condicionamento higrotérmico após ensaio de ILSS. Detalhes de fraturas interlaminar e intralaminar.



**Figura 4.40** – Microscopia eletrônica de varredura do compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao condicionamento higrotérmico, após ensaio de ILSS. Detalhe de fratura interlaminar.

A Figura 4.41 apresenta o compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao condicionamento por radiação ultravioleta, após o ensaio de ILSS. A análise desta figura mostra que o corpo de prova ensaiado apresenta regiões de microflambagem, que muitas vezes evoluem para a formação de dobras, e que pode ocasionar o rompimento das fibras, devido às tensões aplicadas, formando as chamadas *kink bands*, típicas de modos de falha por compressão (CARLSSON, PIPES, 1997). Este aspecto observado sugere a influência da radiação ultravioleta modificando a matriz termoplástica amorfa de PEKK, na região da superfície do corpo de prova, que durante o ensaio de cisalhamento promoveu o surgimento de regiões de dobramento.



**Figura 4.41** – Microscopia eletrônica de varredura do compósito de fibras de carbono/PEKK submetido ao condicionamento por UV, após ensaio de ILSS. Detalhe de fratura interlaminar acompanhada de regiões com microflambagem (*kink bands*).

## **5 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

### **5.1 Conclusão**

A partir dos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que:

- O processamento de compósitos de fibras de carbono com a matriz termoplástica de PEKK amorfa foi obtida com sucesso, pelo uso da técnica de moldagem por compressão a quente.
- A partir de análises térmicas e reológicas da matriz de PEKK foi possível propor um ciclo térmico, que foi utilizado com sucesso no processo de moldagem por compressão a quente de laminados termoplásticos de PEKK com fibras de carbono contínuas. Definiu-se como as temperaturas mais adequadas para a consolidação dos laminados, 350°C para o PEKK semicristalino e 345°C para o PEKK amorfo, e a faixa de viscosidade complexa entre 3000 e 4000 Pa.s, para ambas amostras de PEKK.
- A caracterização térmica de amostras de PEKK, uma semicristalina e outra amorfa, mostrou valores de temperaturas de transição vítrea elevados ( $T_g$  de 156 e 153°C, respectivamente). Estas temperaturas mostram-se adequadas para o processamento de artefatos que exigem elevadas temperaturas de serviço em suas aplicações finais. Temperaturas de fusão de 325 e 310°C foram também determinadas. Estes valores de temperatura mostram-se interessantes no processamento de compósitos estruturais, pois reduzem o custo de processamento e, conseqüentemente, melhoram a competitividade de uso deste polímero em relação a outros polímeros da família PAEK, que vem sendo atualmente utilizada em aplicações aeroespaciais.
- A partir dos resultados obtidos em ensaios mecânicos de compressão e de cisalhamento interlaminar e viscoelásticos (DMA e vibração livre), de corpos de prova sem e com condicionamentos ambientais (higrotérmico, ultravioleta e ciclagem térmica (-50°C a +80°C)), pode-se concluir que o condicionamento ambiental que mais afetou o comportamento mecânico estático avaliado e o

dinâmico-mecânico do laminado foi o referente à exposição à radiação ultravioleta. Neste caso, as análises mostram que as temperaturas de transição vítrea das amostras ensaiadas (não condicionadas e condicionadas) são relativamente próximas (~157 a 162°C), mas o módulo de armazenamento apresenta uma acentuada degradação, indicando o efeito deletério do condicionamento por radiação UV nas amostras de compósitos. Outro fato observado, refere-se às amostras submetidas ao condicionamento higrotérmico. As análises sugerem uma melhoria das resistências à compressão e ao cisalhamento interlaminar, indicando algum efeito benéfico deste condicionamento. Entretanto, verifica-se no ensaio dinâmico-mecânico (vibração livre) uma acentuada diminuição do módulo de armazenamento (22%). Variações não previstas dos parâmetros de processamento não são descartadas, podendo ter influenciado no desempenho do compósito.

## **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

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

- ❑ otimizar o processamento de compósitos termoplásticos estruturais com matriz de PEKK pelo uso de ferramental mais adequado, assim como pela utilização de outros parâmetros de processos, de modo a garantir a qualidade dos laminados processados, considerando a homogeneidade da distribuição reforço/matriz polimérica e a eliminação de defeitos de processamento (vazios e regiões ricas e/ou pobres em polímero, por exemplo);
- ❑ complementar a caracterização mecânica do compósito de fibras de carbono/PEKK pela realização de outros ensaios mecânicos estáticos como, por exemplo, resistência à tração, ensaios dinâmicos de fadiga e de mecânica da fratura.
- ❑ considerando que as matrizes termoplásticas apresentam um bom potencial na integração de peças por meio de soldagem, propõe-se o estudo de processos de

soldagem desta classe de compósitos estruturais e a avaliação de suas propriedades mecânicas, e

- realizar o processamento e o estudo de condicionamento ambiental de compósitos estruturais utilizando a matriz de PEKK semicristalina, de modo a comparar os resultados obtidos entre as matrizes amorfa e semicristalina e a influência que a utilização de pintura com e sem dióxido de titânio exerce sobre a superfície do compósito.

### 5.3 Produção técnico-científica gerada

Durante a execução deste trabalho de tese foram gerados três artigos publicados em revistas indexadas e doze trabalhos publicados e apresentados em congressos nacionais e internacionais.

#### **Artigos completos publicados em periódicos:**

- 1- MAZUR, R. L.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; Avaliações térmica e reológica da matriz termoplástica PEKK utilizada em compósitos aeronáuticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº3, p.237-243, 2008.
- 2- BOTELHO, E. C.; MAZUR, R. L.; COSTA, M. L.; CANDIDO, G.M.; REZENDE, M. C. Fatigue behavior of repaired aramida fiber/epoxy. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v.01, p.217-221, 2009.
- 3- VASCONCELOS, G. C.; MAZUR, R. L.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. Evaluation of crystallization kinetics of poly(ether-ketone-ketone) and poly(ether- ether-ketone) by DSC. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v.02, p.155/02-162, 2010.

**- Artigos completos publicados em congressos**

1. MAZUR, R. L.; FARIA, M. C. M.; CIOFFI, M. O.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; Evaluation of tensile properties of continuous fiber rReinforced PPS composites used in aerospace applications. **MACRO – World Polymer Congress**, 41<sup>st</sup> International Symposium on Macromolecules, Rio de Janeiro, RJ, 2006.
2. MAZUR, R. L.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; Estudo do comportamento térmico da matriz termoplástica PEKK utilizada na indústria aeronáutica. **17º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, 2006.
3. MAZUR, R. L.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; Thermal cycle evaluation of PEKK/continuous fiber composite laminates. **23º PPS – Polymer Processing Society**, Salvador, BA, 2007.
4. MAZUR, R. L.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; Avaliações térmica e reológica do polímero termoplástico semicristalino PEKK. **9º CBPOL – Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campina Grande, PB, 2007.
5. MAZUR, R. L.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; Processing evaluation of PEKK/carbon fiber thermoplastic composite. **COMAT 2007 – International Conference on Science and Technology of Composite Materials**, Rio de Janeiro, RJ, 2007.
6. MAZUR, R. L.; BOTELHO, E. C.; CUNHA, A. M.; REZENDE, M. C.; Hygrothermal effects on viscoelastic behavior of carbon fiber reinforced PEKK thermoplastic composites. **ECCM 13 – European Conference on Composite**, Estolcomo, Suécia, 2007.

7. MAZUR, R. L.; VASCONCELOS, G. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; Estudo da cinética de cristalização do polímero termoplástico PEKK (poli(éter-cetona-cetona)). **18º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais**, Porto de Galinhas, PE, 2008.
8. MAZUR, R. L.; KLEN, M. B.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; Influência do efeito higrotérmico na resistência à compressão do compósito de fibra de carbono/PEKK. **18º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais**, Porto de Galinhas, PE, 2008.
9. MAZUR, R. L.; OLIVEIRA, R. C.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; Weathering effect on dynamic mechanical thermal behavior of carbon fiber/PEKK composites. **20º COBEM – Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Gramado**, RS, 2009.
10. MAZUR, R. L.; KLEN, M. B.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; Hygrothermal and ultraviolet (UV) radiation effects on interlaminar shear strength of carbon fiber/PEKK composites. **20º COBEM – Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Gramado**, RS, 2009.
11. BOTELHO, E. C.; VASCONCELOS, G. C.; COSTA, M. L.; MAZUR, R. L.; Determinação da cinética de cristalização não-isotérmica da poli(éter-éter-cetona) por meio de DSC. **10º CBPOL – Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu, PR, 2009.
12. VASCONCELOS, G. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C.; MAZUR, R. L.; Avaliação da cinética não-isotérmica de degradação do polímero poli(éter-éter-cetona) por meio da termogravimetria. **19º CBCIMAT – Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais**, Campos do Jordão, SP, 2010.

## REFERÊNCIAS

ASM Handbook: **The composite materials handbook – MIL 17: polymer matrix composites: guidelines for characterization of structural materials**, v. 1, West Conshohocken (PA), ISBN: 0-8031-3350-2, p.624, 2002.

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

ARICI, A. A.; Effect of hygrothermal Aging on Polyetherimide Composites. **Journal of Reinforced Plastic and Composites**, vol.26, n°18/2007.

BAI, J.; LEACH, D.; PRATTE J. Properties, Processing and Fabrication of Poly (Ether-Ketone-Ketone) Composites. **Sampe Europe Conference**, CYTEC, USA, 2004.

BOCCACCINI, A. R.; JANCZAK-RUSCH, J.; PEARCE, D. H.; KERN, H. Assessment of damage induced by thermal shock in SiC-fiber-reinforced borosilicate glass composites. **Composites Science and Technology**, ed. 59, pp.105-112, 1999.

GRANDINE, T. A.; BOEING COMPANY, **Activity Group on Geometric Design**. The Seattle, WA 98124. Disponível no site: <http://www.ifi.uio.no/siag/problems/grandine/>, Revision 149, updated Thu Aug 26, CEST 2010.

BOEING COMPANY; **Site da Boeing sobre 787 Dreamliner**, Disponível em: <http://www.boeing.com/commercial/787family>, acesso 15/09/2010.

BOTELHO, E. C., **Compósitos Aeronáuticos Processados a Partir de Fibra de Carbono Impregnada com Poliamida 6/6 Via Processo de Polimerização Interfacial**. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 308 f., 2002c.

BOTELHO, E. C.; et al; Processing and Hygrothermal effects on viscoelastic behavior of glass fiber/epoxy composites. **Journal of Materials Science**, v.40, 3615-362, 2005.

BOURBAN, P. E. et. al.; Material Phenomena Controlling Rapid Processing of Thermoplastic Composites”, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 32, n.8, p.1045-1057, 2001.

BRETAS, R. E. S.; D’ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**, 2<sup>a</sup> ed., edufscar, São Carlos, 2005.

BRITO JUNIOR, C. A. R.; **Caracterização Dinâmico-Mecânica de Compósitos Metal-Fibra e Compósitos de Fibras de Carbono/Resina Epóxi para Uso Aeronáutico**. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 151 f., 2007.

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

CALLISTER JR., W. D.; **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. 2 edição, Rio de Janeiro, LTC, 2006.

CÂNDIDO, G. M. **Influência do Condicionamento Ambiental na Resistência à Delaminação de Borda Livre em Compósitos Avançados..** Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 234 f., 2001.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I.; Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas. **Química Nova**, vol. 28, n°2, 255-263, 2005.

CARLSSON, L. A.; PIPES, R. B. **Experimental Characterization of Advanced Composites Materials**. 2 ed. Lancaster, PA: Tecnominc, 1997.

COMPOSITES INDUSTRY INVESTMENT FORUM, Disponível no site:  
<http://www.gardnerweb.com/composites/conferences/cif/ConferenceBrochure.pdf> 2008.

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

COSTA, G. G.; **Avaliação da Influência dos Ciclos Térmicos nas Propriedades dos Compósitos Termoplásticos de PPS e PEI com Fibras de Carbono e Vidro Conformados por Prensagem Quente.** Tese de Mestrado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 156 f., 2006.

COGSWELL, F. N., LEACH, D. C., Processing science of continuous fibre reinforced thermoplastic composites. **Sample Journal**, v. 24, n. 3, p.11-14, May/June, 1988.

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

CYPEK™, **Material de informação do PEKK. Polyetherketoneketone (PEKK) Thermoplastic Resin**, USA, 1999.

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

DU PONT, **Material Identification PEKK Resin Grade F**, MSDS Number: FML027, 1992.

ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S.; Comparison of Water Absorption in Natural Cellulosic fibres from Wood and One-year Crops in Polypropylene Composites and Its Influence on their Mechanical Properties. **Composites: Part A** 35 (2004), p1267-1276, 2004.

FARIA, M. C. M.; **Avaliação do Efeito Higrotérmico nas Propriedades Mecânicas de Compósitos de PPS/Fibras Contínuas.** Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG/UNESP), Guaratinguetá, 166 f., 2008.

FAVRE J. P.; Residual thermal stresses in fibre reinforced composite materials – a review. **Journal Mechanical Behavior Materials**, 1(1–4):37–53. 1988.

FERRARA, J. A.; **Manifestation of Crystallization in the Processing of High-performance thermoplastic composites.** Doctor of Philosophy, University of Washington, Washington, USA, 1994.

FRANCO, L.A.L., **Análise Fractográfica de Compósitos Poliméricos Estruturais.** (Mestrado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 169 f., 2003.

HOJJATI, M.; CHOUINARD, G. ; YOUSEFPOUR, A.; Crystallization Behavior of PEKK Thermoplastic Polymer, **Aerospace Manufacturing Technology Center**, Institute for Aerospace Research, National Research Council Canada, Montreal, Quebec H3T 2B2, Canada, [200-?].

HSIAO, B. S.; CHANG I. Y.; SAUER B. B.; Isothermal Crystallization Kinetics of poly (ether ketone ketone) and its carbon-fibre-reinforced Composites. **Polymer**, vol.32, p.2799-2805, 1991.

KAW, A. K.; **Mechanics of Composite Materials.** CRC Press LLC, Boca Raton, Florida 3343, p. 1-323. 1997.

KIM, J.K; MAI, Y.W.; **Residual stresses.** In: Engineeres interfaces in fiber reinforced composites. Oxfrd: Elsevier Science Ltd.; p. 308-320. 1998.

KONDO, K.; TAKI, T. **Moisture diffusivity of unidirectional composites.** In: SPRINGER,

S.(Ed.) Environmental effects on composite materials. Lancaster: Technomic, v. 2, cap. 24, 1984.

KUMAR, B. G.; SINGH R.P.; NAKAMURA, T.; Degradation of Carbon Fiber-reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation, **Journal of Composite Materials**, vol.36, n° 24, 2002.

LEE, S. M.; **Encyclopedia of Composites**. 6, Stuar M. Lee, VCH, New York, 1989.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. e-papers, Rio de Janeiro, p366, 2001.

MALLICK, P. K., **Fiber-reinforced composites: Materials, manufacturing and design**. New York: Marcel Dekker Inc., 1993.

MCKAGUE L., Thermoplastic Resins, in: **ASM Handbook**, v.21, Composites, ASM International, Materials Park, OH, 44073-0002, ISBN: 0-87170-703-9, 2006.

MAZUR, R. L; BOTELHO, E.C; COSTA, M.L; REZENDE, MC. Avaliações Térmica e Reológica da Matriz Termoplástica PEKK Utilizada em Compósitos Aeronáuticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, n°3, p.237-243, 2008.

MENARD, K. P.; **Dynamic Mechanical Analysis: a practical introduction**, Boca Raton: CRC Press., p. 218, c2008.

MUZZY, J. D.; COLTON J. S.; The Processing Science of Thermoplastic Composites, in: **Advanced Composites Manufacturing**, cap 3, Timothy G. Gutowski (ed), Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, John Wiley & Sons, Inc. 1997.

NOGUEIRA, C. L., **Obtenção e Caracterização de Compósitos Termoplásticos Avançados à Base de Matrizes de Polipropileno Reforçados com Fibra de Carbono**. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 256 f.,

2004.

NOGUEIRA, C. L., MARLET, J. M. F., REZENDE, M. C.; Processo de Obtenção de Pré-impregnados Polimérico Termoplásticos Via Moldagem por compressão a Quente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 9, n°3, p.18-27, 1999.

PARDINI, L. C.; NETO, F. L., **Compósitos Estruturais**; Edgar Blücher, Edgard Blucher, 309 f., 1 ed. 2006.

QUV – Accelerated Weathering Tester, **Operating Manual**, Literature Number: LU-8047, q-Lab Headquarters & Instruments Division, 800 Canterbury Road Cleveland, OH 44145 USA.

RAZERA, I. A. T.; **Fibras Lignocelulósicas como Agente de Reforço de Compósitos de Matriz Fenólica e Lignofenólica**. Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, SP, 167 f., 2006.

REZENDE, M. C.; Fractografia de Compósitos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, n°3, p.E4-E11, 2007.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C.; O Uso de Compósitos Estruturais na Industria Aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 10, n°2, 2000.

RUFFER, D. R., The Boeing Company, **ASM Handbook**, Materials Park, Ohio, 44073-0002, composites, v.21, 2001.

SALEK, M. H. **Effects of Processing Parameters on the Mechanical Properties of Carbon/PEKK Thermoplastic Composite Materials**. Dissertação de Mestrado em Ciência Aplicada. Concordia University Montreal, Quebec, Canada, 112 f., 2005.

SANCHES, R. C.; **Estudos não-isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de vidros 20Li2O80TeO2**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 89 f., 2007.

SMITH, B. W.; Fractography for Continuous Fiber Composites. In: **American Society For Metals International**. Composites. Metals Park: ASM International, p. 786-793, 1993.

TARANTILI, P.A.; KIOSE V.; Effect of Accelerated Aging on the Structure and Properties of Monolayer and Multilayer Packaging Film. **Journal of Applied Polymer Science**, vol.109, 674-682, 2008.

VELISARIS, C.N.; SEFERIS, J. C.; Crystallization Kinetics of Polyetheretherketone (PEEK) Matrices. **Polymer Engineering and Science**, December, vol.26, n°22, 1986.

YOUNG, D. G.; BAIRD, D. G. **Composites, Part B: engineering**, 31, p. 209-221, 2000.

WANG, H., SINGH, R. N. **Thermal shock behavior of fiber reinforced ceramic composites**. Mat. Res. Soc Symp. Proc., 365, p. 441–447, 1995.

## **APÊNDICE A**

### **Tabela de Condicionamento Higrotérmico**

| Tabela de Condicionamento Higrotérmico    |     |          |        |        |        |        |        |         |
|-------------------------------------------|-----|----------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Data                                      | cdp | Medições |        |        |        |        |        | Média   |
|                                           |     | 1        | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |         |
| 04/06/2009<br><b>seco</b><br><b>10:00</b> | 1   | 1,1115   | 1,1113 | 1,1115 | 1,1116 | 1,1116 | 1,1116 | 1,11152 |
|                                           | 2   | 1,1413   | 1,1413 | 1,1415 | 1,1415 | 1,1415 | 1,1415 | 1,14143 |
|                                           | 3   | 1,0881   | 1,0879 | 1,0879 | 1,0879 | 1,0880 | 1,0879 | 1,08795 |
|                                           | 4   | 0,6450   | 0,6450 | 0,6451 | 0,6451 | 0,6450 | 0,6451 | 0,64505 |
|                                           | 5   | 0,5704   | 0,5703 | 0,5703 | 0,5704 | 0,5704 | 0,5704 | 0,57037 |
|                                           |     |          |        |        |        |        |        | --      |
| 04/06/2009<br><b>13:00 h</b>              | 1   | 1,1132   | 1,1133 | 1,1132 | 1,1133 | 1,1133 | 1,1133 | 1,11327 |
|                                           | 2   | 1,1434   | 1,1434 | 1,1434 | 1,1434 | 1,1433 | 1,1433 | 1,14337 |
|                                           | 3   | 1,0894   | 1,0894 | 1,0894 | 1,0896 | 1,0896 | 1,0896 | 1,0895  |
|                                           | 4   | 0,6460   | 0,6459 | 0,6461 | 0,6461 | 0,6460 | 0,6461 | 0,64603 |
|                                           | 5   | 0,5714   | 0,5712 | 0,5712 | 0,5715 | 0,5714 | 0,5713 | 0,57133 |
|                                           |     |          |        |        |        |        |        | --      |
| 04/06/2009<br><b>16:00 h</b>              | 1   | 1,1133   | 1,1133 | 1,1134 | 1,1134 | 1,1135 | 1,1135 | 1,1134  |
|                                           | 2   | 1,1431   | 1,1435 | 1,1435 | 1,1434 | 1,1434 | 1,1435 | 1,1434  |
|                                           | 3   | 1,0894   | 1,0896 | 1,0898 | 1,0895 | 1,0895 | 1,0898 | 1,0896  |
|                                           | 4   | 0,6463   | 0,6461 | 0,6461 | 0,6463 | 0,6465 | 0,6461 | 0,64623 |
|                                           | 5   | 0,5714   | 0,5713 | 0,5713 | 0,5713 | 0,5714 | 0,5713 | 0,57133 |
|                                           |     |          |        |        |        |        |        |         |
| 04/06/2009<br><b>19:00 h</b>              | 1   | 1,1132   | 1,1134 | 1,1136 | 1,1136 | 1,1135 | 1,1132 | 1,11342 |
|                                           | 2   | 1,1437   | 1,1433 | 1,1437 | 1,1437 | 1,1436 | 1,1436 | 1,1436  |
|                                           | 3   | 1,0898   | 1,0896 | 1,0896 | 1,0898 | 1,0897 | 1,0899 | 1,08973 |
|                                           | 4   | 0,6461   | 0,6460 | 0,6462 | 0,6460 | 0,6459 | 0,6461 | 0,64605 |
|                                           | 5   | 0,5715   | 0,5713 | 0,5712 | 0,5712 | 0,5714 | 0,5715 | 0,57135 |
|                                           |     |          |        |        |        |        |        | --      |
| 04/06/2009<br><b>22:00 h</b>              | 1   | 1,1139   | 1,1139 | 1,1136 | 1,1135 | 1,1137 | 1,1136 | 1,1137  |
|                                           | 2   | 1,1435   | 1,1436 | 1,1434 | 1,1437 | 1,1435 | 1,1436 | 1,14355 |
|                                           | 3   | 1,0895   | 1,0897 | 1,0898 | 1,0897 | 1,0898 | 1,0898 | 1,08972 |
|                                           | 4   | 0,6460   | 0,6460 | 0,6461 | 0,6463 | 0,6460 | 0,6462 | 0,6461  |
|                                           | 5   | 0,5712   | 0,5711 | 0,5715 | 0,5714 | 0,5711 | 0,5714 | 0,57128 |
|                                           |     |          |        |        |        |        |        | --      |
| 05/06/2009<br><b>9:30 h</b>               | 1   | 1,1136   | 1,1134 | 1,1135 | 1,1135 | 1,1135 | 1,1136 | 1,11352 |
|                                           | 2   | 1,1434   | 1,1435 | 1,1434 | 1,1434 | 1,1435 | 1,1435 | 1,14345 |
|                                           | 3   | 1,0897   | 1,0898 | 1,0898 | 1,0898 | 1,0899 | 1,0898 | 1,0898  |
|                                           | 4   | 0,6461   | 0,6462 | 0,6461 | 0,6463 | 0,6463 | 0,6463 | 0,64622 |
|                                           | 5   | 0,5714   | 0,5714 | 0,5714 | 0,5715 | 0,5714 | 0,5714 | 0,57142 |
|                                           |     |          |        |        |        |        |        |         |
| 05/06/2009<br><b>16:00 h</b>              | 1   | 1,1135   | 1,1135 | 1,1136 | 1,1135 | 1,1137 | 1,1136 | 1,11357 |
|                                           | 2   | 1,1436   | 1,1433 | 1,1435 | 1,1434 | 1,1436 | 1,1436 | 1,1435  |
|                                           | 3   | 1,0898   | 1,0900 | 1,0898 | 1,0900 | 1,0900 | 1,0899 | 1,08992 |
|                                           | 4   | 0,6463   | 0,6461 | 0,6462 | 0,6461 | 0,6462 | 0,6463 | 0,6462  |
|                                           | 5   | 0,5715   | 0,5716 | 0,5716 | 0,5714 | 0,5715 | 0,5715 | 0,57152 |

|                       |   |        |        |        |        |        |        |         |
|-----------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
|                       |   |        |        |        |        |        |        | --      |
| 06/06/2009<br>10:00 h | 1 | 1,1135 | 1,1136 | 1,1135 | 1,1134 | 1,1136 | 1,1136 | 1,11353 |
|                       | 2 | 1,1435 | 1,1436 | 1,1435 | 1,1435 | 1,1436 | 1,1435 | 1,14353 |
|                       | 3 | 1,0899 | 1,0899 | 1,0899 | 1,0899 | 1,0899 | 1,0899 | 1,0899  |
|                       | 4 | 0,6463 | 0,6463 | 0,6460 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6465 | 0,64632 |
|                       | 5 | 0,5715 | 0,5714 | 0,5715 | 0,5714 | 0,5715 | 0,5714 | 0,57145 |
|                       |   |        |        |        |        |        |        | --      |
| 07/06/2009<br>10:00 h | 1 | 1,1137 | 1,1138 | 1,1136 | 1,1136 | 1,1137 | 1,1137 | 1,11368 |
|                       | 2 | 1,1436 | 1,1436 | 1,1437 | 1,1436 | 1,1436 | 1,1436 | 1,14362 |
|                       | 3 | 1,0899 | 1,0899 | 1,0900 | 1,0900 | 1,0900 | 1,0900 | 1,08997 |
|                       | 4 | 0,6463 | 0,6463 | 0,6463 | 0,6464 | 0,6463 | 0,6464 | 0,64633 |
|                       | 5 | 0,5715 | 0,5715 | 0,5714 | 0,5714 | 0,5715 | 0,5715 | 0,57147 |
|                       | 6 | 0,5302 | 0,5302 | 0,5302 | 0,5303 | 0,5302 | 0,5302 | 0,53022 |
|                       |   |        |        |        |        |        |        | --      |
| 11/06/2009<br>10:00 h | 1 | 1,1138 | 1,1137 | 1,1137 | 1,1137 | 1,1138 | 1,1137 | 1,11373 |
|                       | 2 | 1,1437 | 1,1436 | 1,1437 | 1,1437 | 1,1437 | 1,1437 | 1,14368 |
|                       | 3 | 1,0900 | 1,0900 | 1,0900 | 1,0901 | 1,0900 | 1,0900 | 1,09002 |
|                       | 4 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6464  |
|                       | 5 | 0,5715 | 0,5716 | 0,5715 | 0,5715 | 0,5716 | 0,5715 | 0,57153 |
|                       |   |        |        |        |        |        |        | --      |
| 18/06/2009<br>10:00 h | 1 | 1,1139 | 1,1137 | 1,1138 | 1,1138 | 1,1139 | 1,1139 | 1,11383 |
|                       | 2 | 1,1438 | 1,1438 | 1,1438 | 1,1439 | 1,1439 | 1,1439 | 1,14385 |
|                       | 3 | 1,0901 | 1,0902 | 1,0901 | 1,0902 | 1,0901 | 1,0902 | 1,09015 |
|                       | 4 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6465 | 0,6464 | 0,6464 | 0,64642 |
|                       | 5 | 0,5715 | 0,5715 | 0,5716 | 0,5716 | 0,5716 | 0,5716 | 0,57157 |
|                       |   |        |        |        |        |        |        | --      |
| 25/06/2009<br>10:00 h | 1 | 1,1138 | 1,1138 | 1,1138 | 1,1138 | 1,1139 | 1,1139 | 1,11383 |
|                       | 2 | 1,1438 | 1,1439 | 1,1438 | 1,1438 | 1,1438 | 1,1439 | 1,14383 |
|                       | 3 | 1,0902 | 1,0901 | 1,0902 | 1,0903 | 1,0901 | 1,0902 | 1,09018 |
|                       | 4 | 0,6465 | 0,6465 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6464 | 0,64643 |
|                       | 5 | 0,5715 | 0,5717 | 0,5716 | 0,5717 | 0,5716 | 0,5717 | 0,57163 |
|                       |   |        |        |        |        |        |        | --      |
| 02/07/2009<br>10:00 h | 1 | 1,1138 | 1,1139 | 1,1140 | 1,1139 | 1,1140 | 1,1139 | 1,11392 |
|                       | 2 | 1,1438 | 1,1439 | 1,1438 | 1,1438 | 1,1440 | 1,1439 | 1,14387 |
|                       | 3 | 1,0901 | 1,0902 | 1,0901 | 1,0903 | 1,0902 | 1,0903 | 1,0902  |
|                       | 4 | 0,6466 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6465 | 0,64645 |
|                       | 5 | 0,5715 | 0,5716 | 0,5718 | 0,5718 | 0,5718 | 0,5716 | 0,57168 |
|                       |   |        |        |        |        |        |        | --      |
| 08/07/2009<br>10:00   | 1 | 1,1139 | 1,1138 | 1,1137 | 1,1138 | 1,1138 | 1,1139 | 1,11382 |
|                       | 2 | 1,1438 | 1,1439 | 1,1439 | 1,1439 | 1,1439 | 1,1439 | 1,14388 |
|                       | 3 | 1,0902 | 1,0902 | 1,0902 | 1,0902 | 1,0902 | 1,0903 | 1,09022 |
|                       | 4 | 0,6465 | 0,6464 | 0,6464 | 0,6465 | 0,6465 | 0,6464 | 0,64645 |
|                       | 5 | 0,5717 | 0,5717 | 0,5717 | 0,5717 | 0,5716 | 0,5717 | 0,57168 |
|                       |   |        |        |        |        |        |        |         |
| 16/07/2009<br>10:00   | 1 | 1,1142 | 1,1144 | 1,1142 | 1,1140 | 1,1141 | 1,1142 | 1,11418 |
|                       | 2 | 1,1440 | 1,1439 | 1,1440 | 1,1440 | 1,1440 | 1,1440 | 1,14398 |

|                       |   |        |        |        |        |        |        |         |
|-----------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
|                       | 3 | 1,0903 | 1,0902 | 1,0904 | 1,0902 | 1,0902 | 1,0903 | 1,09027 |
|                       | 4 | 0,6466 | 0,6465 | 0,6466 | 0,6466 | 0,6466 | 0,6466 | 0,64658 |
|                       | 5 | 0,5720 | 0,5720 | 0,5716 | 0,5718 | 0,5718 | 0,5717 | 0,57182 |
|                       |   |        |        |        |        |        |        | --      |
| 23/07/2009<br>10:00 h | 1 | 1,1143 | 1,1141 | 1,1140 | 1,1139 | 1,1141 | 1,1141 | 1,11408 |
|                       | 2 | 1,1439 | 1,1439 | 1,1441 | 1,1441 | 1,1440 | 1,1440 | 1,144   |
|                       | 3 | 1,0902 | 1,0902 | 1,0902 | 1,0902 | 1,0904 | 1,0903 | 1,09025 |
|                       | 4 | 0,6465 | 0,6464 | 0,6466 | 0,6467 | 0,6465 | 0,6465 | 0,64653 |
|                       | 5 | 0,5718 | 0,5717 | 0,5716 | 0,5717 | 0,5718 | 0,5718 | 0,57173 |
|                       |   |        |        |        |        |        |        | --      |
| 04/07/2009<br>10:00 h | 1 | 1,1137 | 1,1138 | 1,1139 | 1,1138 | 1,1140 | 1,1140 | 1,11387 |
|                       | 2 | 1,1438 | 1,1439 | 1,1440 | 1,1440 | 1,1439 | 1,1438 | 1,1439  |
|                       | 3 | 1,0901 | 1,0902 | 1,0903 | 1,0903 | 1,0903 | 1,0903 | 1,09025 |
|                       | 4 | 0,6464 | 0,6465 | 0,6465 | 0,6466 | 0,6465 | 0,6465 | 0,6465  |
|                       | 5 | 0,5717 | 0,5718 | 0,5716 | 0,5717 | 0,5716 | 0,5716 | 0,57167 |
|                       |   |        |        |        |        |        |        | --      |
| 07/08/2009<br>10:00 h | 1 | 1,1140 | 1,1139 | 1,1140 | 1,1140 | 1,1142 | 1,1140 | 1,11402 |
|                       | 2 | 1,1437 | 1,1437 | 1,1442 | 1,1440 | 1,1443 | 1,1439 | 1,14397 |
|                       | 3 | 1,0902 | 1,0904 | 1,0903 | 1,0903 | 1,0902 | 1,0905 | 1,09032 |
|                       | 4 | 0,6468 | 0,6465 | 0,6467 | 0,6465 | 0,6466 | 0,6465 | 0,6466  |
|                       | 5 | 0,5718 | 0,5718 | 0,5717 | 0,5716 | 0,5718 | 0,5718 | 0,57175 |

## **ANEXO A**

### **Procedimento B – Digestão ácida (baseado na norma ASTM 5059)**

### **Procedimento B – Digestão ácida**

- ❑ Pesar cada espécime em balança analítica (0,0001 g ).
- ❑ Transferir cada cdp para um erlenmeyer de 250 mL.
- ❑ Adicionar de 20 a 25 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (Obs.: não use menos de 20 mL.)
- ❑ Levar o copo à chapa quente até que o ácido fumeque.
- ❑ Quando a solução se tornar escura, adicione a solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50%, cuidadosamente, deixando escorrer devagar; pela parede do copo. (Use luvas de borracha ). Adicionar 60 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- ❑ Aquecer por mais 5 minutos.
- ❑ Quando a oxidação da resina (matriz ) for completa, a solução torna-se clara e as fibras flutuam.
- ❑ Se após os 5 minutos a solução não clarear, adicionar mais  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com cuidado.
- ❑ Remova o becker da chapa e deixe esfriar.
- ❑ Filtrar a vácuo, em cadinho de fundo poroso, previamente preparado.
- ❑ Lavar três vezes com  $\text{H}_2\text{O}$  destilada e uma vez com acetona. Levar o cadinho à estufa a  $100^\circ\text{C}$  por uma hora.
- ❑ Esfriar em dessecador e pesar (0,0001g).