

JULIANA BOVI DE OLIVEIRA

Obtenção e caracterização de compósitos de epóxi/microfibras elastoméricas/fibras de carbono para aplicações aeronáuticas

Guaratinguetá - SP

2020

Juliana Bovi de Oliveira

Obtenção e caracterização de compósitos de epóxi/microfibras elastoméricas/fibras de carbono para aplicações aeronáuticas

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Lilia Müller Guerrini

Guaratinguetá -SP

2020

O48o	Oliveira, Juliana Bovi de Obtenção e caracterização de compósitos de epóxi/microfibras elastoméricas/fibras de carbono para aplicações aeronáuticas / Juliana Bovi de Oliveira – Guaratinguetá, 2020 156 f. : il. Bibliografia: f. 137-149 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2020. Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho Coorientadora: Prof^a Dr^a Lilia Müller Guerrini 1. Materiais compostos. 2. Resinas epóxi. 3. Eletrofiação. 4. Fibras de carbono. I.Título. CDU 620.1(043)
------	---

Luciana Máximo

Bibliotecária-CRB-8/3595

JULIANA BOVI DE OLIVEIRA

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

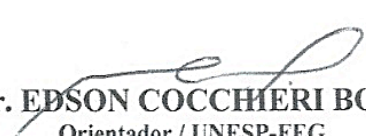
**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

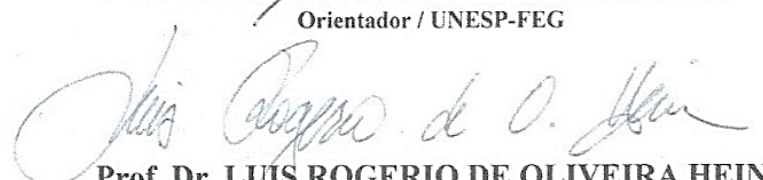


Prof.ª Dr.ª Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:



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



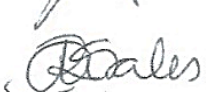
Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
UNESP/FEG



Prof.ª Dr.ª MICHELLE LEALI COSTA
UNESP/FEG



Prof. Dr. ANTONIO CARLOS ANCELOTTI JÚNIOR
UNIFEI



Prof.ª Dr.ª RITA DE CÁSSIA MENDONÇA SALES CONTINI
FATEC/SJC

DADOS CURRICULARES

JULIANA BOVI DE OLIVEIRA

NASCIMENTO 20.12.1988 – Limeira / SP

FILIAÇÃO Julio Cesar de Oliveira
Sonia Maria Bovi de Oliveira

2009/2013 Bacharelado em Engenharia de Materiais
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – UNESP

2014/2016 Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
na área de Materiais
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – UNESP

À memória do meu primo, Guilherme Bovi Baptistella, que passou tão rápido pela vida, e da minha vó, Dulce Lopes Bovi, que sempre concordou com minhas escolhas.

Aos meus amáveis pais Júlio e Sonia, pela compreensão, sempre me incentivando em meus planos de vida e apoiando minhas escolhas. Aos meus queridos professores e amigos que me apoiaram e me encorajaram todos esses anos. Por essa razão, gostaria de dedicar a vocês, minha imensa gratidão...

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo a Deus por me proporcionar força e perseverança para superar os obstáculos e as dificuldades, por me possibilitar mais essa conquista e por todas as oportunidades que eu tive e terei na vida, em quem confio sempre;

Aos meus amados pais, Júlio César de Oliveira e Sonia Maria Bovi de Oliveira pelo amor, carinho, confiança, apoio, ajuda e incentivos incondicional;

Ao meu orientador Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, pela oportunidade de trabalhar neste projeto, pela confiança, paciência, incentivos e aprendizagem;

À minha coorientadora Prof^a. Dr^a. Lilia Müller Guerrini, pela participação durante todo o trabalho, pela dedicação, ajuda e sugestões;

Ao Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein pelo auxílio nas análises microscópicas e todo o suporte dado ao longo desses anos de pesquisa.

À Dr^a. Luíza dos Santos Conejo e ao M.e Luís Felipe De Paula Santos pela amizade, pela ajuda durante toda minha pesquisa, pela contribuição nas análises térmicas e no processamento dos meus materiais.

À minha família pela força, apoio e paciência que tiveram comigo no decorrer deste trabalho.

À minha querida amiga Tatiana Ueda Pereira pelo apoio, paciência, amizade e carinho.

As meninas da república “Super Rep” pela amizade, ajuda, carinho, incentivo, paciência e apoio;

Aos meus amigos, Amanda, Anderson, Andressa, Ariane, Bruno, Carolina, Caroline, Cristiano, Daiane, Eduardo, Flávia, Gabriela, Janyane, João Pedro, Jonas, Laizza, Luis Felipe, Maria Victória, Marina, Maurício, Michele, Natana, Nathalia, Patrícia, Pedro, Rafael, Reginaldo, Rodolfo, Samia, Sarah e Thiago, pelo carinho, amizade, apoio, ajuda e incentivo dado ao longo da realização deste trabalho;

À CAPES e a FAPESP pelos auxílios financeiros.

A todos que de alguma forma colaboraram para a execução deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

E, também, com o apoio da Fundação de Ampara à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - projeto regular - processo número 2017/16970-0.

“Definir objetivos é o primeiro passo para
tornar o invisível em algo visível”

Tony Robbins

RESUMO

Esta pesquisa visa o processamento de compósitos termorrígidos laminados multifuncionais, via moldagem por compressão a quente, constituídos por fibras de carbono, resina epóxi e mantas de poli(butadieno) (BR) produzidas via processo de eletrofiação. Estas mantas têm como função proporcionar maior tenacidade ao compósito obtido, aumentando sua tolerância ao dano e consequentemente, elevando sua aplicabilidade no setor aeroespacial. Para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, primeiramente, foram produzidas mantas de poli(butadieno) por eletrofiação. Todas as condições de processamento foram avaliadas nesta etapa do projeto. Posteriormente, estas mantas foram utilizadas para a obtenção de diferentes compósitos com resina epóxi e fibra de carbono, utilizando-se oito distintas configurações, processados via moldagem por compressão a quente. A qualidade dos compósitos fabricados foi avaliada a partir de ensaios de digestão ácida, microscopia, análise dinâmico mecânica (DMA) e inspeção acústica por ultrassom. Com o intuito de se avaliar eventuais ganhos na tenacidade à fratura dos laminados, foram realizados ensaios de excitação por impulso e resistência ao impacto, o qual foi seguido pela técnica de ultrassom. Também foram realizados ensaios de *End-Notched Flexure* (ENF) pelo modo II de fratura (modo de deslizamento) e ensaios de cisalhamento interlaminar (ILSS) e após os respectivos ensaios, os compósitos também foram avaliados por microscopia. A partir da técnica de eletrofiação, foi possível fabricar microfibras de poli(butadieno) com sucesso e processar, com as mesmas, compósitos laminados constituídos de fibras de carbono e resina epóxi. As micrografias mostraram o bom padrão de qualidade obtido, devido a compactação das camadas nos compósitos. Nas análises por DMA e pelo método de excitação por impulso, verificou-se que os compósitos que continham mantas de BR apresentaram aumento em sua rigidez. O ensaio de impacto, realizado nos laminados com diferentes configurações, demonstrou que os materiais não apresentaram ganhos significativos nos valores de absorção de energia, porém, foram observados ganhos na análise da fratura por impacto dos compósito que continham as mantas de poli(butadieno), ou seja, a presença das mantas propiciou melhor integridade dos laminados em questão. Entretanto, os resultados de G_{IIC} evidenciaram perdas quanto a tenacidade com a adição das mantas, indicando que trabalhos futuros ainda devem ser realizados com o intuito de avaliar uma forma de adicionar esta manta de forma a promover ganhos nesta propriedade mecânica.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos termorrígidos. Moldagem por compressão a quente. Eletrofiação. Poli(butadieno).

ABSTRACT

This research aims the processing of multifunctional laminated thermosetting composites by hot compression molding, consisting of carbon fibers, epoxy resin and polybutadiene (BR) mats produced by electrospinning. These mats can provide greater toughness to the composite obtained, increasing its damage tolerance and consequently increasing its applicability in the aerospace field. For the development of this research, polybutadiene mats were produced by the electrospinning process. All processing conditions were evaluated at this stage of the project. Subsequently, these mats were used to obtain different epoxy resin/ carbon fiber composites with 8 distinct configurations, processed by hot compression molding process. The quality of the manufactured composites was evaluated using acid digestion tests, microscopy, dynamic mechanical analysis (DMA) and acoustic inspection by ultrasound. After processing, in order to evaluate possible gains in fracture toughness, these laminates were submitted impulse excitation tests, impact resistance, and after tests the specimens were analyzed by ultrasound. Also, End-Notched Flexure (ENF) testes were performed using mode II fracture (sliding mode) and interlaminar shear tests (ILSS) and after the respective tests, the composites were also evaluated by microscopy. Using the electrospinning technique, it was possible to manufacture polybutadiene microfibers successfully, and use them to process laminated composites consisting of carbon fibers and epoxy resin. The micrographs showed the high quality standard, due to the compaction of the layers in the composites. In the analyzes by DMA and by the method of impulse excitation, it was verified that the composites that contained BR blankets presented an increase in their rigidity. The impact test, performed on laminates with different configurations, demonstrated that the materials didn't present significant gains in the energy absorption values, however, gains were observed in the analysis of fracture by impact of the composite that contained the polybutadiene blankets, that is, the presence of the blankets provided better conservation of the laminates in question. However, the G_{IIC} results showed losses in terms of toughness with the addition of blankets, concluding that future work still needs to be carried out in order to evaluate a way to add this blanket in order to promote gains in this mechanical property.

KEYWORDS: Thermosetting composites. Hot compression molding. Electrospinning. Polybutadiene.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Classificação geral para diferentes tipos de compósitos.	25
Figura 2 – Representação da estrutura química da resina epóxi do tipo DGEBA.....	30
Figura 3 – <i>Semipreg</i> : (a) PPS (sulfeto de poli(fenileno)) com tecido de fibra de carbono; (b) PEI (poli(éter-imida) com tecido de fibra de carbono.	33
Figura 4 – <i>Prepreg</i> de resina epóxi com tecido de fibra de carbono do tipo <i>plain weave</i>	34
Figura 5 – Reação de polimerização do poli(butadieno).	35
Figura 6 – Representação das insaturações: (a) 1,2- <i>vinil</i> ; (b) 1,4- <i>trans</i> ; (c) 1,4 <i>cis</i> , em variadas configurações nas moléculas de BR.	36
Figura 7 – Representação esquemática de polímeros: isotático, sindiotático e atático.	37
Figura 8- Configuração na vertical do equipamento de eletrofiação.....	42
Figura 9 - Configuração na horizontal do equipamento de eletrofiação.	42
Figura 10 – Eletrofiação da poliacrilonitrila (PAN).	43
Figura 11 – Diagrama esquemático do sistema de eletrofiação com cilindro rotativo.....	45
Figura 12 - Fluxograma das atividades deste projeto.	50
Figura 13 – Equipamento de eletrofiação localizado na UNESP (Guaratinguetá).....	53
Figura 14 – Equipamento de eletrofiação localizado na UNIFESP (São José dos Campos). ..	53
Figura 15 - Prensa de moldagem por compressão a quente com aquecimento/resfriamento controlado: (a) Vista geral e (b) Placas abertas.	57
Figura 16 – Equipamento utilizado para a realização da digestão ácida.	60
Figura 17 – Material residual da digestão ácida.	60
Figura 18 - Equipamento de ultrassom.....	65
Figura 19 – Equipamento utilizado no ensaio de impacto e o posicionamento da amostra no mesmo.....	66
Figura 20 – Esquema do ensaio de ILSS com a representação das dimensões de largura (w), espessura (h) e comprimento L , sendo o mesmo, igual a quatro vezes a espessura dos corpos de prova.	67
Figura 21 – Laminação dos compósitos submetidos ao processo de moldagem por compressão a quente.....	68
Figura 22 - Geometria da amostra submetida ao ensaio de ENF: distância entre o apoio até o final da pré-trinca: a_0 , largura: B , espessura: $2h$ e distância entre os apoios: $2c = 120$ mm, em que $c = 60$ mm.	68

Figura 23 – Defeitos observados na formação de fibras de poli(butadieno) (a) material seco, (b) fusão ou junção de fibras, (c) conta, gota ou "beads", (d) gota explodida "splash".	71
Figura 24 – Micrografia da manta de poli(butadieno).	72
Figura 25 – Morfologia das mantas de poli(butadieno) obtidas a partir de soluções de BR/THF nas concentrações de (a) 4%, (b) 5%, (c) 6% m/m.	73
Figura 26 - Morfologia das mantas de poli(butadieno) obtidas a partir de soluções de BR/diclorometano nas concentrações de (a) 4%, (b) 5%, (c) 6% m/m de BR.	74
Figura 27 - Manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução de BR/clorofórmio na concentração de 4% m/m.	75
Figura 28 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 5% m/m e (b) histograma de distribuição de frequência.	76
Figura 29 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m e (b) histograma de distribuição de frequência.	76
Figura 30 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m e (b) histograma de distribuição de frequência.	77
Figura 31 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,010 mL/min e tensão de 15 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.	78
Figura 32 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,010 mL/min e tensão de 18 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.	79
Figura 33 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,010 mL/min e tensão de 21 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.	79
Figura 34 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 15 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.	80
Figura 35 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 18 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.	81

Figura 36 – (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 21 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.....	81
Figura 37 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 24 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.....	82
Figura 38 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,010 mL/min e tensão de 15 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.....	83
Figura 39 - (a) Morfologia de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,010 mL/min e tensão de 18 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.	84
Figura 40 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,010 mL/min e tensão de 21 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.....	84
Figura 41 – Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 15 kV.	85
Figura 42 – (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 18 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.....	85
Figura 43 – (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 21 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.....	86
Figura 44 – (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 24 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.....	86
Figura 45 – Curva de TGA/DTG da manta de poli(butadieno).....	89
Figura 46 – Curva de DSC no modo dinâmico do pré-impregnado de fibra de carbono e resina epóxi.	90
Figura 47 – Curva de DSC no modo isotérmico obtida a 125°C do <i>prepreg</i> de fibra de carbono e resina epóxi.	91
Figura 48 – Curva isotérmica a 150°C do <i>prepreg</i> de fibra de carbono e resina epóxi.	92
Figura 49 – Curva de TGA da amostra de <i>prepreg</i> em atmosfera de nitrogênio.	93

Figura 50 – Curva de TGA da amostra de <i>prepreg</i> em atmosfera de ar.....	93
Figura 51 – Ciclo de cura utilizado para a obtenção dos compósitos de fibra de carbono/resina epóxi/microfibras.....	94
Figura 52 – (a) compósito laminado via moldagem por compressão à quente, placa de 300 x 300 mm; (b) espessura final do compósito em questão.....	96
Figura 53 – Micrografias dos compósitos de (a) configuração CF1[0] ₁₈ , (b) configuração CF2 [0 ₉ /BRd/0 ₉], (c) configuração CF3 [0 ₉ /BRD/0 ₉], (d) configuração CF4[0 ₆ /BRd/0 ₆] e (e) configuração CF5 [0 ₆ /BRD/0 ₆].	98
Figura 54 – Compósito de fibra de carbono e resina epóxi.	100
Figura 55 – Escala de cores utilizada nos mapas C-Scan.....	100
Figura 56 – Compósito na configuração CF6[0] ₂₄ (amostra 1).	101
Figura 57 – Compósito na configuração CF6[0] ₂₄ (amostra 2).	101
Figura 58 – Compósito na configuração CF6[0] ₂₄ (amostra 3).	101
Figura 59 – Compósito na configuração CF7 BRd[0] ₂₄ (amostra 1).....	102
Figura 60 – Compósito na configuração CF7 BRd[0] ₂₄ (amostra 2).....	102
Figura 61 – Compósito na configuração CF7 BRd[0] ₂₄ (amostra 3).....	103
Figura 62 – Compósito na configuração CF7 BRd[0] ₂₄ (amostra 4).....	103
Figura 63 – Compósito na configuração CF7 BRd[0] ₂₄ (amostra 5).....	103
Figura 64 – Compósito na configuração CF7 BRd[0] ₂₄ (amostra 6).....	104
Figura 65 – Compósito na configuração CF8 BRD[0] ₂₄ (amostra 1).....	104
Figura 66 – Compósito na configuração CF8 BRD[0] ₂₄ (amostra 2).	105
Figura 67 – Compósito na configuração CF8 BRD[0] ₂₄ (amostra 3).....	105
Figura 68 – Compósito na configuração CF8 BRD[0] ₂₄ (amostra 4).....	105
Figura 69 – Compósito na configuração CF8 BRD[0] ₂₄ (amostra 5).....	106
Figura 70 – Compósito na configuração CF8 BRD[0] ₂₄ (amostra 6).....	106
Figura 71 – Curva do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura.....	108
Figura 72 – Curva do módulo de perda (E'') em função da temperatura.....	108
Figura 73 – Curva da tangente de perda (tan δ) em função da temperatura.	109
Figura 74 – Curva de energia absorvida por tempo no ensaio de impacto.....	117
Figura 75 – Curva de energia absorvida por deslocamento no ensaio de impacto.....	118
Figura 76 – Ultrassom do compósito CF6 [0] ₂₄ , amostra 1, (a) antes e (b) após o ensaio de impacto.	120
Figura 77 – Ultrassom do compósito CF7 BRd[0] ₂₄ , amostra 2, (a) antes e (b) após o ensaio de impacto.	120

Figura 78 – Ultrassom do compósito CF8 BRD[0] ₂₄ , amostra 2, (a) antes e (b) após o ensaio de impacto.	120
Figura 79 – Tipos de danos comumente observados devido ao impacto fora do plano de queda do peso.....	122
Figura 80 – Imagens obtidas (a) da região impactada do compósito CF6 [0] ₂₄ , amostra 1; (b) Lado oposto ao impacto.....	122
Figura 81 – Imagens obtidas (a) da região impactada do compósito CF7 BRd[0] ₂₄ , amostra 2; (b) Lado oposto ao impacto.	123
Figura 82 - Imagens obtidas (a) da região impactada do compósito CF8 BRD[0] ₂₄ , amostra 2; (b) Lado oposto ao impacto.	123
Figura 83 – Curvas obtidas a partir dos ensaios de ILSS para os compósitos de configuração CF1 [0] ₁₈	125
Figura 84 – Curvas obtidas a partir dos ensaios de ILSS dos compósitos de (a) configuração CF2 [0 ₉ /BRd/0 ₉] e (b) configuração CF3 [0 ₉ /BRD/0 ₉].	125
Figura 85 – Curvas obtidas a partir dos ensaios de ILSS dos compósitos de (a) configuração CF4 [0 ₆ /BRd/0 ₆] e (b) configuração CF5 [0 ₆ /BRD/0 ₆].	126
Figura 86 – Fractografia do compósito CF1 [0] ₁₈	127
Figura 87 – Fractografia do compósito CF2 [0 ₉ /BRd/0 ₉].	128
Figura 88 – Fractografia do compósito CF3 [0 ₉ /BRD/0 ₉].	128
Figura 89 – Fractografia do compósito CF4 [0 ₆ /BRd/0 ₆].	128
Figura 90 – Fractografia do compósito CF5 [0 ₆ /BRD/0 ₆].	129
Figura 91 - Curvas de força por deslocamento obtidas a partir do ensaio de ENF (compósito de configuração CF7 BRd[0] ₂₄).....	130
Figura 92 – Micrografias após o ensaio de ENF dos compósitos nas configurações (a) CF6 [0] ₂₄ , (b) CF7 BRd[0] ₂₄ e (c) CF8 BRD[0] ₂₄	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre propriedades térmicas e mecânicas de termorrígidos e termoplásticos.....	29
Tabela 2 – Solventes utilizados neste trabalho, onde C = concentração, ρ = densidade relativa e T = temperatura.....	51
Tabela 3 – Parâmetros operacionais utilizados no sistema de eletrofiação da UNESP.	54
Tabela 4 – Parâmetros operacionais utilizados no sistema de eletrofiação da UNIFESP.....	54
Tabela 5 – Parâmetros operacionais utilizados para obtenção de fibras com menor e maior diâmetro.....	58
Tabela 6 – Configurações dos compósitos processados, dependendo de cada ensaio realizado.	58
Tabela 7 – Amostras previamente pesadas.....	59
Tabela 8 - Diâmetros médios (D_m) e desvios padrões (SD) das mantas processadas a 6% m/m de BR/clorofórmio variando-se a tensão e a vazão.	83
Tabela 9 - Diâmetros médios (D_m) e desvios padrões (SD) das mantas processadas a 8% m/m de poli(butadieno)/clorofórmio variando-se a tensão e a vazão.	87
Tabela 10 – Posicionamento das camadas da manta de BR, dependendo de cada ensaio realizado.....	95
Tabela 11 – Resultados provenientes dos ensaios por digestão ácida, sendo V_R = teor de reforço, em porcentagem de volume; V_m = conteúdo de matriz, em porcentagem de volume, e V_v = volume de vazios.	97
Tabela 12 – Resultados dos módulos de armazenamento dos cinco tipos de compósitos confeccionados e suas respectivas T_{onset}	110
Tabela 13 – Resultados referentes aos módulos de perda dos cinco tipos de compósitos confeccionados e suas respectivas $T_{E''_{máx}}$ (T_g obtida pelo pico do E'').	111
Tabela 14 – Resultados referentes a tangente de perda ($\tan \delta$) dos cinco tipos de compósitos confeccionados e suas respectivas $T_{\tan \delta_{máx}}$	112
Tabela 15 – Resultados do ensaio de excitação por impulso: duas amostras de configuração CF1 [0] ₁₈ , impulsionadas dez vezes cada.	114
Tabela 16 – Médias dos módulos elásticos de cada configuração dos compósitos produzidos.	114
Tabela 17 – Teste da ANOVA.	115

Tabela 18 – Resultados da máxima energia absorvida e máximo deslocamento, nas três condições dos compósitos processados, obtidos no ensaio de impacto.	118
Tabela 19 – Resultados das medidas de profundidade do dano após ensaio de impacto.	119
Tabela 20 – Resultados provenientes das medidas do máximo diâmetro dos danos.	121
Tabela 21 – Resistências ao cisalhamento interlaminar dos compósitos processados nas cinco configurações.....	126
Tabela 22 – Valores de G_{IIC} para o compósito CF6 $[0]_{24}$	131
Tabela 23 – Valores de G_{IIC} para o compósito CF7 BRd $[0]_{24}$	131
Tabela 24 – Valores de G_{IIC} para o compósito CF8 BRD $[0]_{24}$	132

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	20
1.2 MOTIVAÇÃO E CONTRIBUIÇÃO	21
1.3 OBJETIVOS	22
1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	22
2 REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1 COMPÓSITOS AVANÇADOS	24
2.1.1 Matrizes poliméricas	27
2.1.2 Pré-impregnados	32
2.2 POLI(BUTADIENO) (BR)	35
2.3 MICRO E NANOFIBRAS	39
2.4 ELETROFIAÇÃO	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1 MATERIAIS	51
3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO	51
3.3 ELETROFIAÇÃO	52
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MANTAS DE POLI(BUTADIENO) E DO PRÉ-IMPREGNADO DE FIBRA DE CABONO E RESINA EPÓXI	55
3.4.1 Análise térmica	55
3.4.1.1 Termogravimetria e termogravimetria derivada (TGA/DTG)	55
3.4.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	55
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
3.5 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS	56
3.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS	59
3.6.1 Digestão (decomposição por via úmida)	59
3.6.2 Microscopia	61
3.6.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	62
3.6.4 Excitação por impulso	62
3.6.4.1 Análise estatística dos dados: comparação entre médias	63
3.6.5 Inspeção acústica por ultrassom	64
3.6.6 Ensaio de resistência ao impacto	65
3.6.7 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)	66

3.6.8 Ensaio de <i>End-Notched Flexure</i> (ENF).....	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4.1 OBTENÇÃO DE MANTAS DE POLI(BUTADIENO) PROCESSADAS VIA ELETROFIAÇÃO	70
4.1.1 Avaliação dos principais tipos de defeitos que podem ocorrer nas fibras produzidas por eletrofiação	70
4.1.2 Influência de diferentes solventes no processo de eletrofiação	72
4.1.3 Influência das variações da vazão e da tensão	78
4.2 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS ESTRUTURAIS	88
4.2.1 Levantamento do ciclo de cura apropriado	89
4.2.2 Avaliação da qualidade do laminado processado	96
4.3 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS.....	107
4.3.1 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	107
4.3.2 Excitação por impulso	113
4.4 ENSAIOS MECÂNICOS.....	116
4.4.1 Ensaio de resistência ao impacto	116
4.4.2 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)	124
4.4.3 Ensaio de <i>End-Notched Flexure</i> (ENF).....	129
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	134
5.1 CONCLUSÕES.....	134
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	135
5.3 PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA	136
REFERÊNCIAS	137
APÊNDICE A - Resultados do ensaio de excitação por impulso: duas amostras de configuração CF2 [0₉/BRd/0₉], impulsionadas dez vezes cada.....	150
APÊNDICE B - Resultados do ensaio de excitação por impulso: duas amostras de configuração CF3 [0₉/BRD/0₉], impulsionadas dez vezes cada.....	151
APÊNDICE C - Resultados do ensaio de excitação por impulso: duas amostras de configuração CF4 [0₆/BRd/0₆], impulsionadas dez vezes cada.....	152
APÊNDICE D - Resultados do ensaio de excitação por impulso: duas amostras de configuração CF5 [0₆/BRD/0₆], impulsionadas dez vezes cada.....	153
ANEXO A – Tabela de Distribuição de F (5%).....	154
ANEXO B – Tabela da Amplitude Studentizada (5%)	155

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Na atualidade tem-se pesquisado muito sobre a produção de laminados que ofereçam alto desempenho estrutural e baixo custo. Essas condições são influenciadas primeiramente pela seleção adequada do material, e, posteriormente, pelas condições do ambiente de laminação, procedimento de fabricação, propriedades do ferramental e técnicas de inspeção (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; FURTADO *et al*, 2016; MOURE *et al*, 2016).

No setor aeroespacial, os compósitos poliméricos estruturais são muito utilizados, pois apresentam elevados valores de rigidez e resistência mecânica associados a baixa massa específica (propriedades específicas) permitindo, dessa maneira, que esses materiais possam substituir os materiais metálicos tradicionalmente utilizados. Elementos estruturais de aeronaves visando objetivos militares e civis, tais como: leme, carenagens; flapes; profundores; tanques de combustível e cones de cauda, dentre outros, que antes eram produzidos em ligas de alumínio, titânio e aços especiais, estão atualmente sendo fabricados, em sua grande maioria, em estruturas de compósitos poliméricos obtidos a partir de laminados pré-impregnados (REZENDE; BOTELHO, 2000; CÂNDIDO; ALMEIDA; REZENDE, 2000; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; SELMY; AZAB; EL-BARY, 2013).

A partir do exposto, neste trabalho de pesquisa, foram processados compósitos laminados contendo fibras de carbono, resina epóxi e mantas de poli(butadieno) (produzidas a partir do processo de eletrofiação), com a finalidade de proporcionar maior tenacidade ao compósito fabricado, uma vez que laminados contendo sistemas epóxi possuem baixa resistência ao impacto, então a inclusão de elementos tenacificantes podem aumentar a tolerância ao dano do material, devido à uma maior capacidade de absorção de energia, elevando sua aplicabilidade no setor aeroespacial (GONZÁLEZ *et al*, 2008).

O método de processamento de materiais via eletrofiação, proporciona uma produção viável de fibras com diâmetros podendo variar de nanômetros até micrômetros. Este processo se baseia na ação de forças eletrostáticas e de arraste para a formação de fibras. Um eletrodo é conectado a uma fonte de alta tensão positiva (ou negativa), o qual é ligado a um tubo capilar que contém a solução polimérica que será eletrofiada. A princípio, a solução exibe um formato de gota na extremidade do capilar que é mantida pela sua tensão superficial. No decorrer do processo, a superfície da gota se alonga para formação de um cone, em consequência do

aumento da tensão elétrica, sendo o mesmo denominado de cone de Taylor. Após a formação do cone, um jato da solução é liberado em direção a um coletor metálico sob aterramento, o solvente evapora e o polímero solidifica-se, produzindo, dessa maneira, uma manta fibrilica. Durante a formação das mantas, alguns parâmetros podem influenciar na obtenção das mesmas, entre estes pode-se citar: tensão elétrica aplicada; a razão entre concentração polímero/solvente; a vazão da solução do capilar e a distância entre a extremidade do capilar até o coletor, ou seja, a distância de trabalho (GUERRINI *et al*, 2006; WU *et al*, 2008; SAIDEL; OLIVEIRA; MATTOSO, 2009; TIAN *et al*, 2011; COSTA *et al*, 2012; WU *et al*, 2012; JIN; SHI; WANG, 2014; MONDAL *et al*, 2016).

A borracha de poli(butadieno) (BR) é um homopolímero do butadieno, no qual há a predominância do isômero *cis*. Essa borracha possui uma boa resistência ao envelhecimento e à reversão, tem uma ótima resistência à abrasão, uma elevada resiliência, e apresenta ainda, uma excelente flexibilidade a baixas temperaturas. Este material possui uma moderada resistência química a ácidos orgânicos, cetonas, aldeídos e álcoois (NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005; CAETANO, 2012; ZHANG *et al*, 2014; GARRAZA *et al*, 2016).

Para a realização deste trabalho, um solvente orgânico foi utilizado para dissolver o poli(butadieno) formando, dessa maneira, uma solução polimérica apropriada para a eletrofiação, a qual gera a manta fibrilica que foi incorporada ao compósito laminado. Atualmente, não existem muitos estudos relacionados com o processamento de fibras de BR por eletrofiação, então, essa pesquisa visou estudar a viabilidade deste processo e sua aplicação em compósitos estruturais tenacificados para o setor aeroespacial.

1.2 MOTIVAÇÃO E CONTRIBUIÇÃO

Neste trabalho mantas de poli(butadieno) foram produzidas a partir do processo de eletrofiação via solução polimérica, visando aplicação como elemento tenacificante em compósitos poliméricos. A tecnologia da obtenção de mantas utilizando o BR, por eletrofiação no Brasil não tem sido reportada até o momento. E um estudo mais aprofundado dos parâmetros usados na técnica de eletrofiação, para posterior aplicação dessas mantas em compósitos laminados também não vêm sendo observado nos trabalhos internacionais. Portanto, este projeto apresenta como principal contribuição, em âmbito nacional e internacional, a produção de mantas de poli(butadieno) a partir do estudo de diferentes parâmetros que podem ser empregados no processo de eletrofiação e, em seguida, utilizar essas mantas, como elemento tenacificante em compósitos estruturais.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo processar e caracterizar compósitos constituídos de fibras de carbono, resina epóxi e mantas de poli(butadieno) (processadas por eletrofiação via solução polimérica), visando a obtenção de compósitos estruturais com aplicação aeronáutica com alta tenacidade. Sendo que o intuito da confecção de laminados contendo mantas de BR é proporcionar ao compósito fabricado um aumento em sua resistência a propagação de trincas, atrasando a fratura do mesmo, ou seja, agindo como um elemento tenacificante.

Os objetivos específicos dessa pesquisa são:

- a) Avaliar as variáveis relacionadas ao processo de eletrofiação para a aquisição de mantas poliméricas de poli(butadieno) com fibras de diâmetros na ordem de micrômetros e nanômetros, com distribuição de fibras homogêneas e isentas de defeitos;
- b) Avaliar as mantas de BR obtidas quanto ao comportamento térmico (análise termogravimétrica, TGA) e morfológico (microscopia eletrônica de varredura, MEV);
- c) Estabelecer uma metodologia adequada de processamento para compósitos constituídos de resina epóxi, fibras de carbono e mantas de BR, via moldagem por compressão a quente, selecionando os parâmetros mais adequados para obtenção de compósitos estruturais tenacificados visando aplicações aeroespaciais;
- d) Avaliar a ocorrência de eventuais ganhos quanto à tenacidade e/ou resistência interlaminar destes compósitos;
- e) Levantamento de um banco de dados relacionando propriedades térmicas e mecânicas para estes compósitos, a partir dos ensaios por DMA (análise dinâmico-mecânica), ILSS (cisalhamento interlaminar), ENF (*End-Notched Flexure*), excitação por impulso e digestão ácida.

1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

A apresentação desta tese de doutorado encontra-se dividida em 6 capítulos.

O Capítulo 1 mostra uma breve introdução sobre o conteúdo da tese, elementos de motivação e contribuição e os objetivos propostos neste trabalho.

No Capítulo 2, Revisão da Literatura, é apresentada uma revisão sobre o estado da arte em compósitos avançados, poli(butadieno) (BR), micro e nanomateriais e sobre a técnica de eletrofiação.

O Capítulo 3, Materiais e Métodos, exhibe a parte experimental desenvolvida neste trabalho de pesquisa. Nesta tese, as seguintes etapas dos experimentos realizados serão apresentadas: produção das fibras de poli(butadieno) a partir da técnica de eletrofiação; caracterização destas mantas por TGA e MEV; processamento dos compósitos de fibra de carbono, resina epóxi e mantas de BR, via moldagem por compressão a quente; avaliação da tenacidade à fratura (modo II) por ENF e ensaios de impacto, avaliação térmica por DMA, avaliação mecânica via ensaios por ILSS, via excitação por impulso e avaliação do conteúdo de reforço/matriz polimérica via digestão ácida.

O Capítulo 4, nomeado de Resultados e Discussão, apresenta uma discussão criteriosa dos principais resultados provenientes das caracterizações das mantas de BR produzidas a partir do método de eletrofiação, assim como, os resultados obtidos dos compósitos processados via moldagem por compressão a quente.

No Capítulo 5, Considerações Finais, são exibidas as principais conclusões elaboradas, além das sugestões para trabalhos futuros e a produção científica gerada até o momento, a qual está relacionada com este trabalho de pesquisa.

E ao final do trabalho são apresentadas as Referências Bibliográficas que foram consultadas e referenciadas neste trabalho e se encontram em ordem alfabética de acordo com a norma ABNT, e após, são exibidos os anexos A e B, os quais ajudam a fundamentar os cálculos estatísticos feitos neste trabalho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 COMPÓSITOS AVANÇADOS

Os compósitos avançados são largamente utilizados nas indústrias aeroespacial, automobilística, marítima, militar e de geração de energia, devido, principalmente, à sua elevada capacidade de absorção de energia, isolamento acústico efetivo, resistência ao fogo e flexibilidade de construção (SIKDAR; OSTACHOWICZ, 2019). O campo de aplicação destes compósitos avançados se expande à medida que métodos mais acessíveis, para sintetizar matérias-primas, são descobertos. Atualmente, os materiais compósitos, são encontrados em grande parte nos setores industriais, abrangendo uma grande porcentagem dos materiais fabricados, ou seja, diferentemente de algumas décadas atrás, quando sua aplicação encontrava-se limitada a pequenos artefatos, como por exemplo em capotas e cones dianteiros de foguetes, na década atual a fuselagem e as asas de aeronaves são completamente produzidas a partir de compósitos reforçados com fibras de alto desempenho (TAYNTON *et al*, 2016; OWUOR *et al*, 2018). Desta forma, a elevada resistência mecânica específica inerente, baixa densidade, assim como resistências química e a corrosão os tornam ideais para futuras aplicações (OWUOR *et al* 2018).

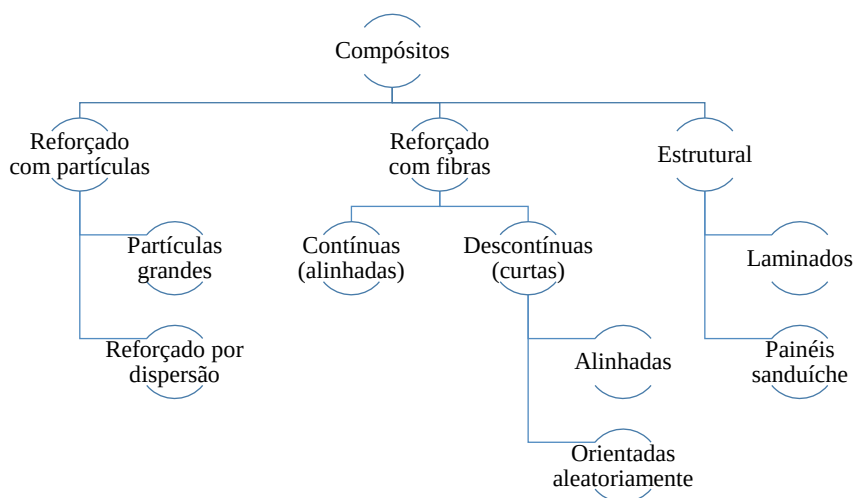
Materiais compósitos consistem de uma combinação favorável de dois ou mais materiais quimicamente distintos, os quais são separados por uma interface diferente (áreas delimitadas) entre estes, sendo um material multifásico produzido artificialmente, objetivando alcançar propriedades estruturais específicas, otimizando as propriedades dos componentes individuais em um único material (CALLISTER JR; RETHWISH, 2013; OWUOR *et al* 2018).

A maioria dos materiais compósitos são formados por apenas duas fases: uma contínua, chamada de matriz, a qual envolve a outra fase, denominada de reforço ou fase dispersa (CALLISTER JR; RETHWISH, 2013). Compósitos avançados consistem de um agente de reforço de alta resistência combinado com uma matriz de alto desempenho (PILATO; MICHNO, 1994). Dessa forma, tanto o reforço quanto a matriz retêm suas identidades físicas e químicas, mas produzem uma combinação de propriedades que não podem ser alcançadas com nenhum dos constituintes atuando isoladamente. Normalmente, a fase dispersa é o principal membro transportador de carga, enquanto a matriz circundante suporta o reforço, ajudando na transferência de carga, além de fornecer resistência contra abrasão e corrosão ambiental (PILATO; MICHNO, 1994; MALLICK, 2007).

Outro fator que deve ser levado em consideração consiste na adesão entre a matriz e o agente de reforço, pois o mesmo permite que haja uma distribuição uniforme de cargas entre as duas fases distintas. Esta região interfacial desempenha um papel crítico, em que a mesma determina a resistência final dos compósitos processados. A aderência nessa região pode determinar se a fase dispersa (fibra de carbono, fibra de vidro, nanotubos de carbono, dióxido de silício, óxido de grafeno, entre outros) complementarão as propriedades finais do material. Aumentar a afinidade entre a matriz e o reforço, melhorando a região interfacial é a principal razão pela qual o dimensionamento das fibras é realizado (MALLICK, 2007; OWUOR *et al* 2018).

Uma pequena representação para a diferenciação dos materiais compósitos encontra-se apresentada na Figura 1, o qual exhibe três divisões fundamentais: os compósitos reforçados com partículas, os com fibras e os estruturais, sendo que cada divisão possui, pelo menos, duas subdivisões (CALLISTER JR; RETHWISH, 2013).

Figura 1 – Classificação geral para diferentes tipos de compósitos.



Fonte: Callister Jr; Rethwish (2013).

As matrizes dos compósitos podem ser: metálicas, cerâmicas, poliméricas e carbonosas e os reforços, na forma de fibras, podem ser constituídos de fibras sintéticas (vidro, metal e carbono) ou fibras naturais (capim-sapê, sisal, celulose, entre outros). Compósitos formados a partir de matriz polimérica reforçados com fibras de carbono são cada vez mais utilizados em diversas áreas podendo-se destacar as indústrias aeroespacial, automotiva e ferroviária. As fibras de carbono são excelentes entre os reforços atualmente disponíveis, pois possuem elevada resistência mecânica, alto módulo de elasticidade, baixa densidade e ampla disponibilidade.

Além disso, estas fibras são atraentes devido a seu baixo coeficiente de expansão térmica, alta condutividades elétrica e térmica, resistência a altas temperaturas e biocompatibilidade. Estas propriedades, combinadas com a diminuição dos custos associados a materiais e de fabricação, contribuíram para a disseminação desse tipo de compósito. Portanto, as fibras de carbono e seus compósitos são utilizados em estruturas leves (particularmente em aeronaves), proteção contra raios, tecnologia *Stealth* (aeronaves furtivas), estruturas antiestáticas, próteses biomédicas, dissipadores de calor, eletrodos eletroquímicos (por exemplo, para baterias e supercapacitores), meios de filtração de fluidos (particularmente na forma de fibra de carbono ativado), entre outros (CHUANG *et al* 2017; LUTZ *et al* 2018; EDDIB; CHUNG, 2019; VEDRTNAM, 2019).

As fibras de carbono são geralmente produzidas a partir de celulose natural, poliacrilonitrila sintética (PAN), piche e rayon, por carbonização e/ou grafitização em altas temperaturas para eliminar outros elementos químicos e gerar estruturas gráficas policristalinas. O crescimento do mercado de fibra de carbono tem um impacto em diferentes indústrias, em que a eficiência energética pode ser aumentada (por exemplo, indústria de transporte) ou grandes estruturas podem ser construídas (por exemplo, pás de turbinas eólicas) com um material de baixa densidade e alta resistência mecânica (SMITH, 2018; FORINTOS; CZIGANY, 2019; LI *et al* 2019).

O formato mais frequente, na qual compósitos reforçados com fibras são usados em aplicações estruturais, é denominado de laminado, que é produzido empilhando-se várias camadas finas de fibras e matrizes e consolidando-as na espessura desejada. A orientação da fibra em cada camada, bem como a sequência de empilhamento de várias camadas em um laminado pode ser controlada para gerar uma grande variedade de propriedades físicas e mecânicas no material em questão (MALLICK, 2007; CALLISTER JR; RETHWISH, 2013).

No entanto, quando comparados a alguns materiais metálicos tais como o alumínio 2024-T3, os compósitos poliméricos ainda apresentam baixa resistência ao impacto e baixa tolerância a danos, resultando em baixas propriedades transversais e interlaminares. Para melhorar essas propriedades, a matriz polimérica pode ser combinada com compostos orgânicos ou inorgânicos para projetar matrizes multifásicas (CHUANG *et al* 2017; LUTZ *et al* 2018; EDDIB; CHUNG, 2019; VEDRTNAM, 2019).

A matriz de alto desempenho deve possuir um módulo de cisalhamento suficiente para evitar a flambagem da fibra sob carga de compressão, deve absorver energia e reduzir as concentrações de tensão, fornecendo tenacidade à fratura ou ductilidade para maximizar a resistência a danos e a durabilidade a longo prazo. Esta também precisa proporcionar desempenho em ambiente quente/úmido. A suscetibilidade da matriz à água e a correspondente

redução do desempenho quente/úmido em um ambiente adverso é uma preocupação. Ciclos contínuos de ambientes secos para úmidos podem propiciar um aumento no volume do polímero, inchando-o. O aumento/encolhimento reversível da matriz sob essas condições pode provocar microtrincas no compósito processado. Dessa maneira, espera-se que a matriz possua boas propriedades dentro de uma determinada faixa de temperatura, apesar dos problemas citados anteriormente, sendo que características de desempenho termomecânico dos compósitos são influenciadas pela resistência ao calor da matriz a ser utilizada (PILATO; MICHNO, 1994; LEVY NETO; PARDINI, 2006).

Contextualizando as matrizes poliméricas, as mesmas podem ser classificadas segundo seu comportamento viscoelástico, em matrizes termoplásticas, termorrígidas e elastoméricas (CANEVALORO JR, 2002; CALLISTER JR; RETHWISH, 2013).

2.1.1 Matrizes poliméricas

Os compósitos termoplásticos estão presentes, especialmente, nas peças estruturais das indústrias aeroespaciais devido às suas boas propriedades mecânicas, vida útil ilimitada, possibilidade de serem reciclados e boa resistência ao meio ambiente. Os componentes estruturais podem ser fabricados a partir de compósitos termoplásticos tendo um bom custo-benefício, graças à sua capacidade de serem prensados e unidos por soldagem. Já para peças com maiores complexidades geométricas, os compósitos termorrígidos oferecem métodos de fabricação mais flexíveis e mais baratos em comparação aos termoplásticos. Atualmente, a maioria das peças estruturais primárias é produzida a partir de compósitos termorrígidos (ABOUHAMZEH; SINKE, 2019).

O processamento de materiais compósitos utilizando matrizes termoplásticas, resultará na fabricação de compósitos, em grande escala, com um custo inferior aos produzidos a partir de matrizes termorrígidas. Os fatores que contribuem para a produção de baixo custo são: a estabilidade do *semipreg* (pré-impregnado formado de matriz termoplástica), não necessitando de refrigeração para sua conservação; a utilização de um ciclo de processamento relativamente rápido; fácil controle/garantia de qualidade e o potencial para reprocessar o componente moldado, podendo corrigir imperfeições obtidas durante o processamento do mesmo. Além disso, em comparação com os materiais termorrígidos, os termoplásticos apresentam maiores temperatura de serviço e resistência ao impacto, menor absorção de água, menores custos com transporte e estocagem e maiores possibilidades de integração e reciclagem (PILATO; MICHNO, 1994; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; KARGARZADEH *et al*, 2018).

Os materiais termoplásticos podem ser amorfos ou semicristalinos, e a morfologia do polímero resultante está relacionada à sensibilidade ou resistência a solventes. Os polímeros termoplásticos amorfos são sensíveis a solventes, enquanto que os polímeros termoplásticos semicristalinos são resistentes a solventes. As características adicionais dos termoplásticos que devem ser avaliadas são o desempenho em fadiga e o comportamento de fluência, sendo que os benefícios desses materiais são suficientemente atraentes para o financiamento de muitos programas militares (PILATO; MICHNO, 1994).

Vários polímeros termoplásticos estão sendo usados na confecção de compósitos poliméricos, entre eles pode-se destacar: as poliamidas, PEI (poli(éter-imida)), PPS (poli(sulfeto de fenileno)), PEEK (poli(éter-éter-cetona)), entre outros. O PEI é um polímero transparente e amorfo, e possui uma coloração âmbar. Tem a capacidade de combinar resistência e rigidez a impactos e à fluência. Possui boa resistência aos raios gama e a radiação ultravioleta, sendo muito usado no interior de aeronaves. O PPS é um polímero semicristalino, que possui boa resistência química e um excelente comportamento em temperaturas elevadas, com resistência inerente à chama. Em temperaturas de até 260°C, suporta bem o contato com metais, sendo frequentemente utilizado em aplicações eletroeletrônicas. O PEEK também é um polímero semicristalino que possui temperatura de serviço contínuo em 245°C. Tem a capacidade de ser auto-extinguível e apresenta pequena emissão de fumos no decorrer da queima. Possui boa resistência à maioria dos solventes e à radiação ultravioleta (PILATO; MICHNO, 1994; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Os polímeros termoplásticos podem ser conformados utilizando diferentes métodos, entre eles estão a conformação por autoclave, moldagem por compressão à quente, diagrama duplo, deposição de fibra e conformação a vácuo (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Já os polímeros termorrígidos se tornam sólidos e rígidos quando são submetidos a uma pressão e temperatura críticos, formando ligações cruzadas, as quais estão relacionadas com a interligação das cadeias poliméricas lineares ou ramificadas por ligações covalentes. Em consequência da formação de ligações cruzadas, a cadeia polimérica perde a sua fluidez e, como resultado, deixa de ser moldada, não amolecendo quando são aquecidas. Os materiais se degradam e se decompõem antes que eles atinjam temperaturas altas o suficiente para fluir (AMEND; FRICK; SCHMIDT, 2011; BONALUMI, 2016).

Um material termorrígido pode ser rígido e elástico à temperatura ambiente e ser aquecido acima da temperatura de transição vítrea para tornar-se mais "macio" e deformável. A deformação, no entanto, será transitória e não permanente: o material amolecido ainda será

totalmente elástico e se comportará como um material borrachoso (MEYER; KEURENTJES, 2005).

As principais vantagens da matriz termorrígida em comparação com a termoplástica são: melhor resistência à penetração indesejada de produtos químicos, como solventes, corantes, ácidos, bases e eletrólitos; boa estabilidade estrutural em altas temperaturas, pois mantém sua forma e suas propriedades em temperaturas elevadas. Estas matrizes possuem ainda, baixa temperatura de processamento, baixa viscosidade e boa resistência a fluência (MEYER; KEURENTJES, 2005; YADAV *et al*, 2020).

Algumas faixas de valores de diferentes propriedades térmicas e mecânicas de termoplásticos e termorrígidos são apresentadas na Tabela 1 (MEYER; KEURENTJES, 2005).

Tabela 1 – Comparação entre propriedades térmicas e mecânicas de termorrígidos e termoplásticos.

Propriedades	Termorrígidos	Termoplásticos
Temperatura máxima de serviço (°C)	50 – 300	25 – 230
Módulo de elasticidade (GPa)	1,3 – 6,0	1,0 – 4,8
Resistência a tração (GPa)	0,02 – 0,18	0,04 – 0,19

Fonte: Adaptado de Meyer; Keurentjes (2005).

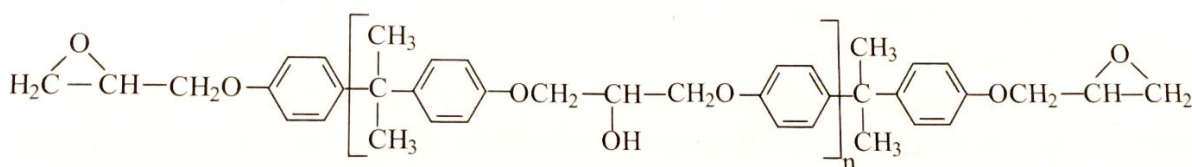
Os termorrígidos mais utilizados são as resinas epóxi, fenólicas, poliimidas, e poliéster, sendo essas três primeiras resinas citadas as principais a serem utilizadas na indústria aeroespacial. O poliéster possui baixa temperatura de cura e reduzido custo, sendo usado em aplicações industriais e de transporte em geral. As resinas epóxi demonstram um desempenho estrutural melhor. Já as poliimidas dispõem de uma melhor resistência a temperatura, e por fim as resinas fenólicas são muito indicadas como material ablativo (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

As resinas termorrígidas são oligômeros de baixo massa molecular, podendo ter baixa ou média viscosidade, e requerem um catalisador e/ou agente endurecedor ou condições de cura com temperatura elevada ($> 100^{\circ}\text{C}$). Sabe-se também, que a pós-cura é necessária para que o material obtenha propriedades mecânicas máximas. A resina rígida resultante é uma macromolécula de rede altamente reticulada, a qual exibe excelente resistência ambiental e a solventes, possuindo ainda, alta resistência mecânica. Diferentes eventos ocorrem quando o oligômero é curado, ou seja, o líquido fundido, é transformado através de vários estágios

intermediários, de líquido para gel e, finalmente, para um estado altamente curado, reticulado ou vitrificado (PILATO; MICHNO, 1994).

A resina epóxi consiste em uma das matrizes mais utilizadas para a produção de materiais compósitos termorrígidos, pois esta vem sendo amplamente utilizada nas indústrias de revestimentos, adesivos, aeroespacial, naval, esportiva e eletrônica, devido à sua excelente aderência, baixa densidade e encolhimento, boa durabilidade e isolamento elétrica e excelente resistência química e mecânica (JIANG *et al* 2019; WANG *et al* 2019). No entanto, sua elevada densidade de reticulação também resulta em um comportamento indesejável de fratura frágil e fraca resistência à propagação de trincas, além de possuir temperatura de trabalho limitada e ter baixa resistência química a cetonas, ácidos nítrico e sulfúrico e solventes clorados (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; WANG *et al* 2019). A maioria das resinas epóxi são produzidas a partir de recursos fósseis. Entre estes, pode-se citar a resina epóxi baseada no diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) (Figura 2), sendo esta uma das resinas mais utilizadas. A mesma é produzida a partir da reação de epicloridrina com bisfenol-A com a influência de um catalizador alcalino (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; JIANG *et al* 2019; WANG *et al* 2019).

Figura 2 – Representação da estrutura química da resina epóxi do tipo DGEBA.



Fonte: Rezende; Costa; Botelho (2011).

Recentemente, com o intuito de melhorar o desempenho de algumas propriedades mecânicas, as resinas epóxi utilizadas na indústria aeroespacial, tem sofrido modificações em sua cadeia polimérica com o incremento de termoplásticos e elastômeros, os quais propiciam uma tenacificação na mesma, proporcionando uma maior capacidade de deformação desse polímero (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). Os materiais elastoméricos possuem a capacidade de estiramento, ou seja, estes apresentam a habilidade de sofrer uma grande deformação, e então regressarem elasticamente aos seus formatos originais. Isso é resultado das ligações cruzadas presentes no polímero, às quais possibilitam que as cadeias poliméricas dos elastômeros retornem as suas disposições não deformadas. Desta forma, os elastômeros são utilizados em várias aplicações, como em filmes, amortecedores, adesivos, pneus de veículos, entre outras. A borracha natural é um dos elastômeros mais típicos preparados por reticulação

química. Entretanto, os elastômeros que possuem ligações cruzadas, as quais são formadas a partir de ligações covalentes e, desta forma, normalmente não podem ser reprocessados. Por outro lado, ligações cruzadas formadas por interações intermoleculares, tais como ligação de hidrogênio, ligação iônica, coordenação metal-ligante e assim por diante são reversíveis e, portanto, têm atraído a atenção dos pesquisadores nos últimos anos (CALLISTER JR; RETHWISH, 2013; KAJITA; NORO; MATSUSHITA, 2017; DROZDOV; CHRISTIANSEN, 2018).

Diversas características tornam os elastômeros materiais de grande interesse tecnológico, dentre estas destacam-se: são amorfos; possuem temperatura de transição vítrea (T_g) baixa (geralmente inferior a -40°C) e são formados por cadeias moleculares com ligações cruzadas, as quais são intensamente dobradas, torcidas e espiraladas. Quando se aplica uma tensão de tração no polímero elastomérico ocorre a deformação elástica, que nada mais é do que o desdobramento e alinhamento parcial de suas cadeias, resultando em um alongamento das cadeias na direção da tensão. Quando há a liberação da tensão, as cadeias voltam a se torcer, retornando à configuração inicial antes de serem submetidas a aplicação da tensão (CALLISTER JR; RETHWISH, 2013).

Parte da deformação elástica, sofrida pelo elastômero, pode ser explicada ou correlacionada com a entropia do sistema, o qual é um indicador do grau de desordem de um sistema, sendo que quando há um aumento da entropia ocorre um aumento na desordem. À medida que um polímero elastomérico é alongado, propiciando que suas cadeias fiquem mais alinhadas e retilíneas, o sistema se torna mais ordenado, diminuindo a entropia. E a partir do momento que o polímero retorna a sua configuração original, com suas cadeias dobradas e retorcidas, ocorre o aumento da entropia do sistema. Desta forma, pode-se observar dois fenômenos que ocorrem a partir do efeito da entropia: primeiramente, um elastômero, quando alongado, demonstra um aumento em sua temperatura e segundo que há uma elevação do módulo de elasticidade com o aumento da temperatura, sendo uma reação inversa ao observado em outros materiais (CALLISTER JR; RETHWISH, 2013).

Alguns fatores precisam ser atendidos para que um polímero seja considerado um elastômero:

- Os elastômeros são amorfos, possuindo cadeias moleculares naturalmente torcidas e espiraladas, portanto, eles não devem cristalizar com facilidade;
- Para que as cadeias dobradas e retorcidas dos polímeros possam reagir rapidamente à aplicação de uma força, as rotações das ligações das cadeias precisam estar parcialmente livres;

- Para que um elastômero demonstre, relativamente, uma elevada deformação elástica, o aparecimento de deformação plástica deve ser retardado, sendo que a presença de ligações cruzadas atende a esse requisito, uma vez que as mesmas, acabam por restringir os movimentos das cadeias umas em relação as outras;
- E por fim, o elastômero deve estar acima de sua temperatura de transição vítrea, pois abaixo de sua T_g , um elastômero converte-se em um material frágil (CALLISTER JR; RETHWISH, 2013; KAJITA; NORO; MATSUSHITA, 2017).

Dentre os elastômeros comerciais utilizados destacam-se o poli(isopreno) natural (borracha natural), o polissiloxano (silicone), o cloropreno (neoprene), o poli(butadieno) (neodene), dentre outros. A borracha natural possui um estiramento de 500 a 760% do seu tamanho original, apresentando excelentes propriedades físicas, boas propriedades elétricas, boa resistência ao corte, entalhe e abrasão e baixas resistências ao calor, a óleos e ao ozônio, sendo utilizados em pneus, tubos, solas, juntas e outros (KAJITA; NORO; MATSUSHITA, 2017). O silicone apresenta alongamento de 100 a 800% da sua configuração inicial, possuindo ótimas propriedades elétricas, exibindo alta resistividade elétrica à temperatura ambiente de $10^3 \Omega m$, excelente resistência a altas e baixas temperaturas, porém apresenta baixa resistência mecânica, apresentando por exemplo, baixo valor de resistência à tração de 10 MPa (CALLISTER JR; RETHWISH, 2013). É normalmente usado em vedações, tubos para aplicações médicas e com alimentos e isolamento para altas e baixas temperaturas. O neoprene também possui um estiramento de 100 a 800% com relação ao seu tamanho de origem e apresenta como principais características ótimas resistências a chamas, ozônio, calor e intempéries, boa resistência a óleos, entretanto, não é tão bom em aplicações elétricas quanto a borracha natural. Já o neodene, o qual é um dos materiais utilizados nesse trabalho de pesquisa, será detalhado na próxima seção (CALLISTER JR; RETHWISH, 2013).

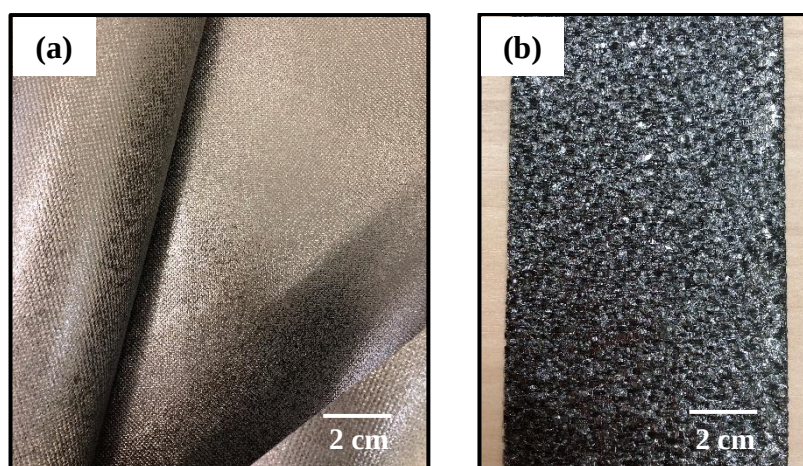
2.1.2 Pré-impregnados

A produção de materiais compósitos pode ser efetuada com base na impregnação e na junção das fibras com a matriz polimérica, a qual pode ser um termoplástico ou um termorrígido, ou utilizando laminados sólidos ou materiais pré-impregnados, já consolidados. Os pré-impregnados são comercialmente apresentados de duas formas: *semipregs* (quando se utilizam matrizes termoplásticas) e *prepregs* (quando são utilizadas matrizes termorrígidas) (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; JIANG *et al* 2015).

Os pré-impregnados são distribuídos para os consumidores na forma de fita ou tecido, os quais podem ser processados sem a necessidade de adição de material polimérico. Possuem ainda, a possibilidade de controle com relação a espessura final do compósito fabricado, sendo muito utilizados em aplicações estruturais, principalmente na indústria aeronáutica (FERRARI *et al* 2011; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; CALLISTER JR; RETHWISH, 2013).

Os denominados *semipregs* (Figura 3) são formados a partir da combinação de fibras com filmes termoplásticos, os quais são laminados de ambos os lados do reforço, sem impregná-lo efetivamente. Dentre as principais vantagens da utilização dos *semipregs*, está a sua fácil manipulação, já que não necessitam de baixa temperatura para sua conservação, podendo ser armazenados em temperatura ambiente, diferente dos *prepregs* termorrígidos (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Figura 3 – *Semipreg*: (a) PPS (sulfeto de poli(fenileno)) com tecido de fibra de carbono; (b) PEI (poli(éter-imida) com tecido de fibra de carbono.



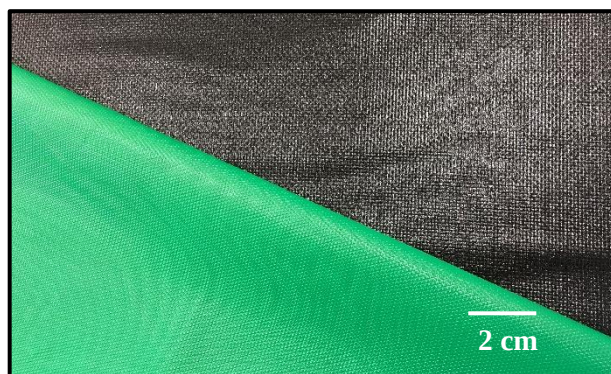
Fonte: autoria própria.

Os *semipregs* podem ser produzidos com o número de camadas e orientação desejados, formando, dessa maneira, os compósitos laminados, os quais podem ser conformados via moldagem por compressão a quente, por exemplo (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Já o termo *prepreg* (Figura 4) é utilizado para identificar compósitos reforçados com fibras pré-impregnadas com resinas termorrígidas, as quais se apresentam parcialmente curadas (estágio B), exigindo armazenamento a -18°C ou menos, para a desaceleração do processo de polimerização da matriz polimérica. Esse material pode se apresentar na forma de fita unidirecional (fibras do reforço direcionadas em um único sentido) ou de tecido (fibras do reforço direcionadas a 0° e 90°). Os *prepregs* destacam-se por possuírem impregnação

homogênea em todo o reforço, com um severo controle da relação reforço/matriz, geralmente apresentando teor de resina entre aproximadamente 35%v e 45%v (COSTA; REZENDE; BOTELHO, 2005; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; FERRARI *et al* 2011; ALLISTER JR; RETHWISH, 2013).

Figura 4 – *Prepreg* de resina epóxi com tecido de fibra de carbono do tipo *plain weave*.



Fonte: autoria própria.

A produção dos compósitos formados por *prepregs* normalmente ocorre empilhando-se várias camadas da fita ou do tecido de *prepreg*, até alcançar a espessura desejada para o material. As camadas podem ser dispostas de forma unidirecional ou alternada, de maneira a fabricar um laminado com camadas cruzadas ou em ângulos. A cura final ocorre quando há a aplicação simultânea de pressão e calor (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; CALLISTER JR; RETHWISH, 2013; ZHANG *et al* 2019).

As principais vantagens do uso de pré-impregnados para a confecção de compósitos laminados são:

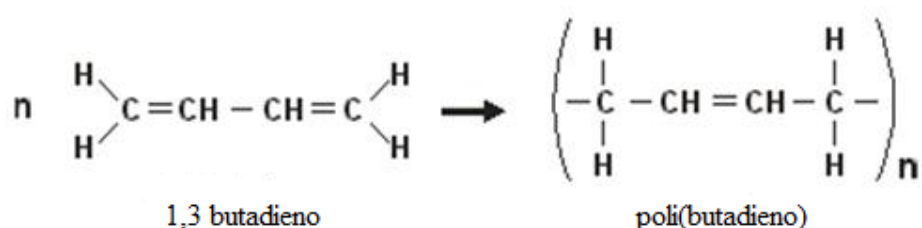
- Fácil manuseio, pois o material já se encontra em um estado semiacabado, faltando, basicamente, o empilhamento das camadas do laminado na espessura desejada;
- Possui melhor conformidade e qualidade dos produtos finais, apresentando baixa quantidade de vazios em sua estrutura;
- Quando da utilização de matrizes termorrígidas, apresenta menor consumo de energia em sua laminação, já que a matriz polimérica se encontra parcialmente curada (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; ZHANG *et al* 2019).

2.2 POLI(BUTADIENO) (BR)

A borracha natural (NR) é composta pelo látex, líquido branco e espesso proveniente de uma árvore nativa da Amazônia: a seringueira (*Hevea brasiliensis*). Esta apresenta uma estrutura mais estável em comparação com a estrutura das borrachas sintéticas, pois as mesmas possuem em sua composição moléculas maiores e mais pesadas, as quais conferem menor desgaste ao atrito e maior elasticidade, não se rompendo com facilidade. A partir da borracha natural podem ser produzidos: luvas cirúrgicas; pneus de avião e preservativos. No entanto, esta se torna permeável a gases e pouco resistente ao contato com solventes fortes, devido ao tamanho de suas moléculas e baixa massa molar, não podendo, por exemplo, ser utilizada em mangueiras de postos de combustíveis (FORENS *et al*, 2018).

A borracha de poli(butadieno) (BR), comercialmente conhecida como neodene, é um elastômero, constituído de um homopolímero do 1,3 butadieno (Figura 5). Este material pertence ao grupo das borrachas sintéticas, as quais são derivadas do petróleo, sendo obtidas a partir de processos industriais, possuindo um custo três vezes menor em relação a obtenção das borrachas naturais. O poli(butadieno) apresenta ainda, a capacidade de retornar ao formato inicial quando sujeito a esforços ou deformações externas, ou seja, possui uma elevada elasticidade, apresentando alongamento de 400 a 600% com relação ao seu tamanho original (GARBIM, 2011; CALLISTER JR; RETHWISH, 2013; FORENS *et al*, 2018).

Figura 5 – Reação de polimerização do poli(butadieno).

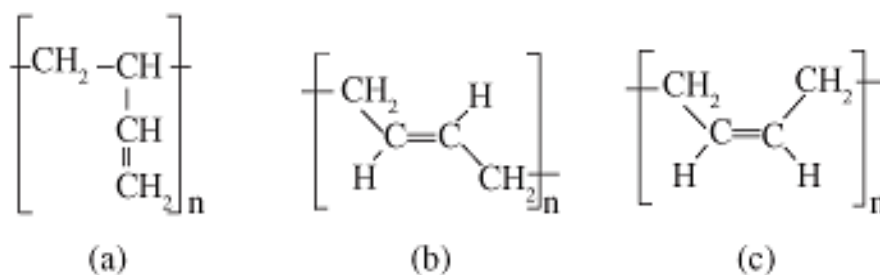


Fonte: Garbim (2011).

O poli(butadieno) possui uma boa resistência ao envelhecimento e à reversão, tem uma ótima resistência à abrasão, uma elevada resiliência, e apresenta ainda, uma excelente flexibilidade a baixas temperaturas. Este material possui uma moderada resistência química a ácidos orgânicos, cetonas, aldeídos e álcoois (NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005; COUTINHO *et al*, 2007; CAETANO, 2012; ZHANG *et al*, 2014; GARRAZA *et al*, 2016).

A grande maioria dos poli(butadienos) comerciais são processados a partir da polimerização por coordenação-adição, a partir da utilização de catalisadores Ziegler-Natta à base de lantanídeos, ou por polimerização aniônica usando catalisadores alquil-lítio, o qual é um composto organometálico que possui uma ligação direta entre átomos de carbono e lítio (WELLER, OVERTON, ROURKE, ARMSTRONG, 2017). Também é possível a fabricação de polímeros de BR via radicais livres em emulsão, usando catalisadores à base de neodímio, quando se deseja poli(butadienos) de alto *cis*. A formação estrutural do polímero de BR, tanto em microestrutura quanto em macroestrutura, está relacionada diretamente com o tipo de catalisador usado para a polimerização. A Figura 6 apresenta as estruturas isoméricas que podem ser formadas com base na polimerização do butadieno (MELLO *et al*, 2004; GARBIM, 2011; FORENS *et al*, 2018).

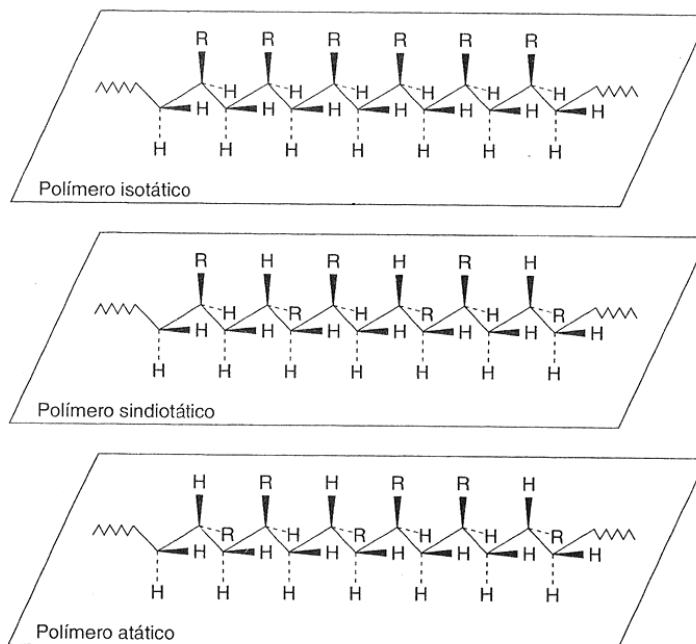
Figura 6 – Representação das insaturações: (a) 1,2-*vinil*; (b) 1,4-*trans*; (c) 1,4 *cis*, em variadas configurações nas moléculas de BR.



Fonte: Rovere *et al* (2008).

A presença das duplas ligações no processo de polimerização propicia a produção para 1,4 poliadição, a qual pode ser de 1,4 *trans* (Figura 6 (b) ou 1,4 *cis* (Figura 6 (c)), de acordo com o arranjo dos grupos compreendendo as duplas ligações. A ação de uma dupla ligação resulta na formação de 1,2 poliadição ou *vinil* (Figura 6 (a)), podendo exibir estruturas com três coordenações possíveis: isotático, sindiotático e atático; 1,2 ou 3,4 poli(butadieno) (Figura 7) (MELLO *et al*, 2004; MELLO *et al*, 2006; GARBIM, 2011; FORENS *et al*, 2018).

Figura 7 – Representação esquemática de polímeros: isotático, sindiotático e atático.



Fonte: Garbim (2011).

Portanto, cinco diferentes estruturas isoméricas podem ser produzidas a partir da polimerização do 1,3-butadieno: 1,4 *cis*, 1,4 *trans*, 1,2-*vinil*-isotático, 1,2-*vinil*-sindiotático e 1,2-*vinil*-atático. As variadas estruturas isoméricas apresentadas pelo poli(butadieno) estão relacionadas com as características físicas, as propriedades mecânicas e as aplicações de cada tipo de BR. O isômero que possui a maior importância entre os citados, é o 1,4-*cis* que é um elastômero a temperatura ambiente, e que após a aditivização (quando há a adição de aditivos ao polímero) em pequenas quantidades, tem a capacidade de modificar as propriedades do polímero original, proporcionando características similares às da borracha natural (COUTINHO *et al*, 2007). Esse poli(butadieno) pode ainda ser classificado, de acordo com o teor de unidades repetitivas, em: baixo 1,4-*cis* (< 91% de unidades 1,4 *cis*), médio 1,4-*cis* (92 a 96% de unidades 1,4 *cis*) e alto 1,4-*cis* (> 97% de unidades 1,4 *cis*). Esse material se tornou de elevada importância econômica e estratégica, devido as suas excelentes propriedades elastoméricas. Dessa forma, há na literatura, uma grande quantidade de trabalhos acadêmicos e de patentes que descrevem diferentes trajetos para a síntese de catalisadores Ziegler-Natta à base de variados metais de transição para a fabricação de 1,4-*cis*-polibutadieno. Há também, um elevado número de trabalhos e patentes relacionados com os copolímeros butadiênicos objetivando o desenvolvimento de materiais com propriedades mecânicas e físicas superiores

aos tipos de poli(butadienos) existentes atualmente (NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005; GARBIM, 2011; FORENS *et al*, 2018).

As aplicações e as propriedades dos diferentes isômeros do poli(butadieno) são:

- Baixo 1,4 *cis*, médio 1,4 *cis* e alto 1,4 *cis*: possuem temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente -110°C e são amorfos (NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005; FORENS *et al*, 2018). Após a aditivação tem emprego semelhante à da borracha natural, principalmente na produção de pneus (com boa performance em baixas temperaturas). Este material vem sendo utilizado, ainda, em solados para calçados, correias transportadoras, fios, brinquedos, isolante para cabos, bolas de golfe, entre outros. O poli(butadieno) de alto *cis*, identifica-se como um polímero macio e de fácil solubilidade, apresentando excelente resistência elétrica, de $10^5 \Omega/\text{cm}^2$, elevada resiliência e boa resistência a abrasão (NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005; COUTINHO *et al*, 2007; GARBIM, 2011).
- 1,4-*trans*: são pouco solúveis e exibem temperaturas de transição vítrea próximas a -100°C (GARBIM, 2011; FORENS *et al*, 2018). Apresentam, ainda, estruturas do tipo alto 1,4-*trans* ($> 94\%$ de unidades 1,4 *trans*) e médio 1,4 *trans* (87% a 94% de unidades 1,4 *trans*) ((NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005). O do tipo alto é usado somente em reforços de pneus, e o de tipo médio é um elastômero usado em mistura com outras borrachas sintéticas ou com a borracha natural, possuindo aplicações em: banda de rodagem de pneus, toner e cintos de segurança (NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005).
- Poli(butadienos) vinílicos 1,2 isotático e 1,2 sindiotático: apresentam-se rígidos, possuem alta cristalinidade e baixa solubilidade; a temperatura de transição vítrea de ambos encontra-se próxima a -10°C (NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005; GARBIM, 2011). O 1,2-*vinil*-isotático tem uma temperatura de fusão cristalina (T_m) na faixa de 120 a 128°C e não possui aplicação comercial relevante (NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005). Já o 1,2-*vinil*-sindiotático, combina as propriedades de plástico e borracha, possuindo uma T_m entre 154 a 156°C , sendo utilizado na produção de fibras de carbono ou grafite (NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005). O 1,2-*vinil*-atático é um elastômero amorfo e macio, o qual possui uma T_g em torno de -10°C , e é utilizado, principalmente, em formulações para pneus (GARBIM, 2011; NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005).

A maior aplicação de polímeros de poli(butadieno), certamente, é em componentes pneumáticos (GARBIM, 2011; FORENS, 2018).

Também, o BR de alto *cis*, é geralmente utilizado como modificador de impacto para poliestireno, produzindo, dessa maneira, o poliestireno de alto impacto (HIPS). Assim, o

estireno é polimerizado na presença de 3 a 12 %, em massa, de BR de alto *cis*, o qual apresentam a forma de partículas dispersas e distribuem-se homogeneamente em toda matriz do poliestireno (GARBIM, 2011).

Como um dos intuitos desse trabalho de pesquisa é a solubilização do poli(butadieno) e sua posterior eletrofiação, tem-se que alguns solventes podem ser empregados nesse processo, entre estes pode-se citar: clorofórmio (CHCl_3), tetrahidrofurano ou THF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), diclorometano (CH_2Cl_2), ciclo hexano (C_6H_{12}), tetracloreto de carbono (CCl_4), e o dissulfeto de carbono (CS_2), os quais garantem um comportamento reológico adequado da solução para posterior processo de fiação (MELLO *et al*, 2006; WU *et al*, 2012; ZHOU *et al*, 2016; FORENS *et al*, 2018).

2.3 MICRO E NANOFIBRAS

A tecnologia de micro e nanofibras é um ramo cujo objetivo principal é criar materiais na forma de fibras em micro e nanoescala, a fim de alcançar funções superiores. A combinação única de elevada área de superfície específica, flexibilidade e melhor resistência direcional, tornam esses tipos de fibras, as mais requisitadas para diferentes aplicações, desde roupas a reforços para estruturas aeroespaciais. Embora o efeito do diâmetro das fibras, no desempenho e na processabilidade de estruturas fibrosas, tenha sido reconhecido há muito tempo, a geração prática de mantas constituídas por fibras em escala micro, e principalmente, em escala nanométrica não foi realizada até a redescoberta e popularização da tecnologia de eletrofiação, há quase duas décadas, a partir de uma ampla gama de materiais poliméricos, devido, em grande parte, à simplicidade do processo (GOGOTSI, 2006; LIEBOLD; MÜLLER, 2016).

Esses materiais possuem reconhecido aumento em sua superfície específica, bioatividade, eletroatividade e aprimoramento das propriedades mecânicas, apresentando, dessa maneira, inúmeras aplicações identificadas, incluindo biomedicina, capacitores, transistores, armazenamento de energia, filtração, eletrônica e compósitos estruturais multifuncionais (GOGOTSI, 2006; LIEBOLD; MÜLLER, 2016).

Nanomateriais possuem em sua composição uma microestrutura ultrafina tendo uma fase média ou tamanho de grão na ordem de um nanômetro. Atualmente, em um significado mais amplo do termo, qualquer material que contenha grãos ou aglomerados abaixo de 100 nm, ou camadas ou filamentos dessa dimensão, pode ser considerado um nanomaterial (NALWA, 2002; RAMACHANDRAIAH; CHOI; HONG, 2018).

As propriedades de materiais nanoestruturados dependem de quatro características comuns: tamanho de grão fino e distribuição de tamanho (<100 nm); a composição química das fases constituintes; a presença de interfaces, mais especificamente, limites de grãos, interfaces heterofásicas ou a superfície livre; e interações entre os domínios constituintes. A presença e a interação desses quatro recursos determinam, em grande parte, as propriedades exclusivas dos nanomateriais (NALWA, 2002).

Os micromateriais são importantes na tecnologia de micro e nanossistemas e denotam materiais básicos cujas propriedades são dependentes do modelo microscópico de sua estrutura interna. Os efeitos de tamanho no comportamento elástico dos materiais se manifestam em uma resposta elástica mais rígida ou mais suave às forças externas aplicadas em pequenas estruturas obtidas a partir desses micromateriais. Este comportamento foi observado em vários experimentos conduzidos em materiais constituídos de metais e de polímeros. A simulação do comportamento estrutural cresce em importância desde a fase de projeto até a avaliação da confiabilidade e é impulsionada pela miniaturização, economia de materiais e metas de desempenho superior (LIEBOLD; MÜLLER, 2016).

Com o intuito de se causar um impacto na sociedade moderna, os compósitos formados a partir de micro e nanoestruturas têm se apresentado em uma área, em que se verificou uma intensa atividade nos últimos anos. Desta maneira, inúmeras vertentes de pesquisas foram desenvolvidas com o objetivo de se incorporar micro e nanopartículas ou micro e nanoreforços em matrizes poliméricas com o intuito de melhorar as propriedades específicas de compósitos com aplicações avançadas. Esses tipos de compósitos acabam exibindo consideráveis melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, sendo difíceis de serem alcançadas quando se utiliza somente reforços convencionais como as fibras de vidro, carbono e aramida (MARTINS; TRINDADE, 2012; ALVES, 2013; SANTOS, 2014).

Na última década, pesquisas revelam que a inclusão de micro e nanofibras como reforços em compósitos avançados, vêm contribuindo para o aumento das propriedades mecânicas desses materiais, ou seja, por meio da incorporação de uma segunda fase particulada de tamanho micro ou nano, ou até mesmo apresentando a combinação das duas, pode-se melhorar a resistência mecânica final de um compósito (SANTOS *et al*, 2011; SANTOS *et al*, 2014).

2.4 ELETROFIAÇÃO

Na última década o processo de eletrofiação de polímeros tornou-se um método internacionalmente reconhecido para a preparação de fibras com diâmetros de alguns

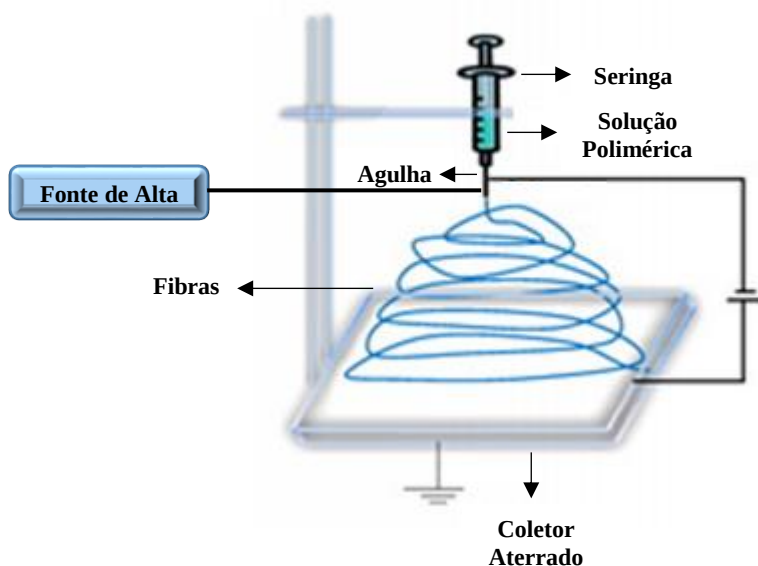
nanômetros até vários micrômetros. Isso pode ser observado a partir do crescente número de artigos publicados nos últimos dez anos, sendo esse valor maior do que 2500 publicações (AGARWAL, GREINER, WENDORFF, 2013; PERSANO *et al*, 2013; KUCINSKA-LIPKA, 2014). Estes trabalhos refletem um progresso significativo que tem ocorrido nos últimos anos, relacionados a uma variedade de assuntos estudados (AGARWAL, GREINER, WENDORFF, 2013) tais como: modelagem dos processos de eletrofiação; otimização dos parâmetros operacionais para formação de fibras, melhorias e aperfeiçoamentos do processo e a produção de fibras com base não só em materiais poliméricos de natureza sintética, natural e biológica, mas também em materiais metálicos, óxidos metálicos, materiais cerâmicos, entre outros (AGARWAL, GREINER, WENDORFF, 2013).

A tecnologia de eletrofiação possui uma simplicidade operacional, é um método relativamente de baixo custo e versátil, além de apresentar um processo promissor na produção de micro e nanofibras contínuas a partir de polímeros sintéticos e naturais devido a manutenção da integridade estrutural dos materiais utilizados (PERSANO *et al*, 2013; OKUTAN, TERZI, ALTAY, 2014). Tem-se que esse processo, além de ser utilizado em pequena escala em laboratórios, por exemplo, pode ser efetivamente utilizado em escala piloto, abrindo perspectivas reais para a produção industrial (PERSANO *et al*, 2013).

As fibras eletrofiadas poliméricas têm sido estudadas para diversas aplicações, entre elas, pode-se citar: biossensores, membranas de filtração, imobilização enzimática, vestuários de proteção, nanofibras catalíticas, sendo que o maior interesse pelo processo de eletrofiação foi observado em engenharia de tecidos e entrega de medicamentos, devido a utilização de polímeros naturais e biodegradáveis (ROGINA, 2014; OKUTAN, TERZI, ALTAY, 2014).

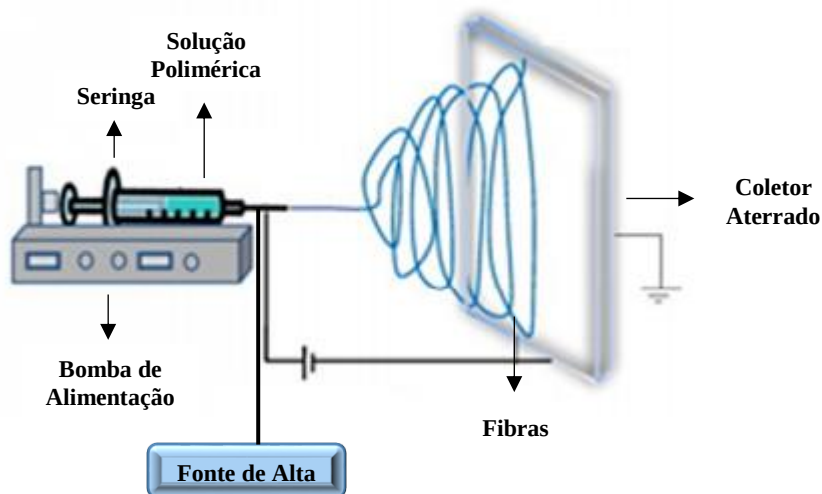
Uma das características mais atraentes no processo de eletrofiação, é a configuração simples e econômica do equipamento utilizado, sendo composto basicamente por uma seringa, a qual pode conter ou não um controlador de vazão da solução polimérica, uma fonte de alta tensão e um coletor para as fibras fabricadas, sendo o mesmo aterrado e que, normalmente, possui uma forma de uma placa de metal ou mandril rotativo. Esse processo pode ocorrer a temperatura ambiente ou em maiores temperaturas e a pressão atmosférica, podendo apresentar duas configurações: uma vertical (Figura 8) e outra horizontal (Figura 9) (ROGINA, 2014).

Figura 8- Configuração na vertical do equipamento de eletrofiação.



Fonte: Adaptado de Rogina (2014).

Figura 9 - Configuração na horizontal do equipamento de eletrofiação.

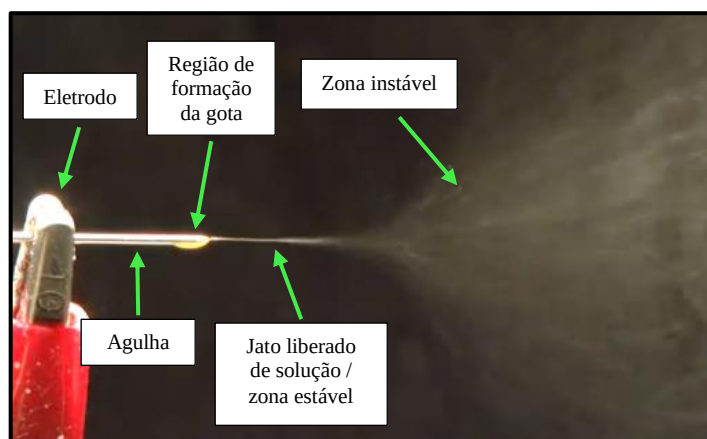


Fonte: Adaptado de Rogina (2014).

Na técnica de eletrofiação via solução polimérica existe a influência de forças de arraste e eletrostáticas para a produção de fibras. Nesse processo, um eletrodo é conectado a uma fonte de alta tensão positiva (ou negativa), o qual é unido a um tubo capilar que contém a solução polimérica que será eletrofiada. A princípio, a solução exibe um formato de gota na extremidade do capilar que é mantida pela sua tensão superficial. No decorrer do processo, a superfície da gota se alonga para formação de um cone, em consequência do aumento da tensão elétrica, sendo o mesmo denominado de cone de Taylor. Quando o campo elétrico aplicado supera a

tensão superficial da gota, um jato da solução é liberado (Figura 10), o solvente evapora e o polímero solidifica-se, produzindo, dessa maneira, uma manta constituída por fibras interconectadas (AGARWAL, GREINER, WENDORFF, 2013; JIN, SHI, WANG, 2014; ROGINA, 2014; OKUTAN, TERZI, ALTAY, 2014; MONDAL *et al*, 2016).

Figura 10 – Eletrofiação da poliacrilonitrila (PAN).



Fonte: Adaptado de Cameron; Pescatone; Weiss (2012).

Durante a formação das mantas, alguns parâmetros podem influenciar na morfologia das fibras fabricadas, entre estes pode-se citar:

- Parâmetros da solução: concentração polímero/solvente, viscosidade, tensão superficial;
- Parâmetros de processamento: vazão de saída da solução do capilar, intensidade do campo elétrico aplicado (associado a tensão elétrica), distância entre a extremidade do capilar até o coletor (distância de trabalho), formato e o diâmetro da agulha (ponta), composição do coletor e sua geometria;
- Parâmetros ambientais: temperatura, umidade, fluxo de ar (ROGINA 2014; OKUTAN, TERZI, ALTAY, 2014).

Os parâmetros de processamento e os ambientais podem ser controlados, porém os parâmetros da solução são interdependentes e seu impacto na morfologia da fibra não pode ser individualmente separado (ROGINA, 2014; OKUTAN, TERZI, ALTAY, 2014).

Um dos efeitos mais importantes sobre a morfologia das fibras é a concentração da solução polimérica. Sabe-se que uma concentração baixa de polímero na solução leva à ruptura de jato contínuo, formando defeito do tipo conta (gota) nas fibras produzidas. Além disso, uma quantidade maior de solvente pode causar formação de fibras não secas e pegajosas. De outro modo, uma maior concentração de polímero na solução aumenta o diâmetro da fibra fabricada, ou pode impedir a ejeção do jato, devido à maior tensão superficial do polímero. Viscosidade,

tensão superficial e reologia da solução polimérica estão intimamente ligados ao efeito de concentração; portanto, uma concentração adequada deve ser aplicada para se obter fibras uniformes (ZHU *et al*, 2008; ROGINA, 2014; OKUTAN, TERZI, ALTAY, 2014).

Juntamente com a concentração da solução polimérica, a viscosidade desempenha um papel importante no tamanho das fibras e na determinação da morfologia durante o processo de eletrofiação. O efeito da viscosidade ocorre da mesma maneira que a concentração, ou seja, baixa viscosidade não possibilita que as gotas se alonguem e formem fibras e causa a formação de gotículas, enquanto a alta viscosidade pode acarretar na secagem da solução polimérica na ponta da agulha. Além disso, diferentes tipos de polímeros e sistemas de polímeros/solventes apresentam diferentes faixas de viscosidade (TIWARI, VENKATRAMAN, 2012; ROGINA, 2014; OKUTAN, TERZI, ALTAY, 2014).

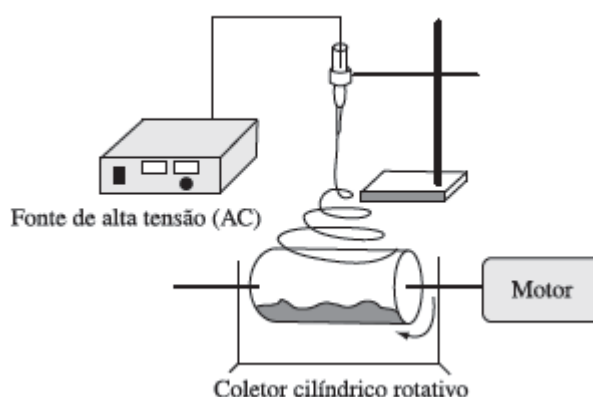
Já a tensão superficial está mais relacionada à natureza do solvente do que a do polímero. Dependendo das interações polímero/solvente e da quantidade de solvente, a tensão superficial da solução polimérica pode variar. A formação de gotículas e incapacidade de formar o cone de Taylor pode ser evitado ajustando a concentração da solução, adicionando solvente ou mistura de solventes. A diminuição da tensão superficial permite aplicar um campo elétrico mais baixo, no entanto, adicionando solvente, há a alteração da viscosidade da solução que pode causar fibras não contínuas com formação de gotículas ao longo das mesmas (ROGINA, 2014; OKUTAN, TERZI, ALTAY, 2014).

A vazão da solução do capilar encontra-se correlacionada com o valor da tensão aplicada, o qual possui uma relação direta com sistema polímero-solvente. A utilização de uma vazão elevada, pode resultar na formação de fibras com grandes diâmetros e contendo defeitos do tipo contas ou gotas, os quais acontecem devido à indisponibilidade de tempo hábil para que ocorra o alongamento das gotas e também a evaporação do solvente antes do mesmo atingir o coletor. Menores valores de vazão são desejáveis ao processo, pois, dessa forma, há tempo suficiente para a evaporação do solvente e pode-se obter fibras com diâmetros reduzidos, porém, se essa taxa for muito baixa, o processo de eletrofiação não ocorrerá devido a secagem do polímero na ponta da agulha. Tem-se que a aplicação de uma tensão mais elevada pode impedir a formação dos grânulos e fabricar fibras com diâmetros menores, no entanto, tensões muito elevadas podem causar a dispersão da fibra principal e produzir fibras com diâmetros maiores, em decorrência do aumento da ejeção do polímero. Além disso, uma maior tensão empregada ao sistema acelera as forças eletrostáticas da solução carregada, e impede que o processo completo de evaporação do solvente aconteça (ROGINA, 2014; OKUTAN, TERZI, ALTAY, 2014).

Além do mais, é necessária uma distância mínima da ponta da agulha ao coletor para que, dessa forma, as fibras eletrofiadas tenham tempo suficiente para secarem antes das mesmas alcançarem o coletor, caso contrário, com distâncias muito próximas ou bem afastadas, haverá a produção não uniforme de fibras. Naturalmente, a distância de trabalho depende da concentração da solução de polimérica e da tensão aplicada. Portanto, o campo elétrico aplicado determina o diâmetro da fibra, mas em nível de significância varia com a concentração da solução de polimérica e com a distância da ponta da agulha ao coletor (ROGINA, 2014).

A composição e a geometria do coletor são parâmetros importantes que afetam a morfologia das fibras eletrofiadas. Coletores como folha de alumínio, papel condutivo, tela metálica, barras paralelas, haste rotativa, não solvente líquido como metanol, hidróxido de amônio e outros são usados. O alinhamento das fibras produzidas pode ser obtido usando uma barra paralela ou um cilindro rotativo (mandril) (Figura 11) como coletor. A utilização do cilindro rotativo também requer alta velocidade de rotação (acima de 1000 rpm) para se obter o alinhamento desejado das fibras fabricadas (ROGINA, 2014; OKUTAN, TERZI, ALTAY, 2014).

Figura 11 – Diagrama esquemático do sistema de eletrofiação com cilindro rotativo.



Fonte: Costa; Bretas; Gregorio Filho (2009).

Os parâmetros ambientais como temperatura e umidade relativa do ar, também podem influenciar na morfologia e na formação das fibras produzidas. Temperaturas mais elevadas (acima de 30 °C) podem induzir os solventes utilizados no processo a volatilizar com uma maior rapidez, aumentando a concentração do soluto na solução, afetando o processo de eletrofiação. Já a umidade relativa do ar pode interferir no diâmetro e morfologia das fibras formadas, sendo que esse comportamento é atribuído à natureza química de cada polímero. Por exemplo, um polímero hidrofóbico, quando é eletrofiado, pode formar velozmente na interface ar-jato

polimérico uma pele graças a presença de água no ar. De acordo com a literatura disponível, foi observado que em um ambiente contendo a partir de 30% de umidade no ar ocorre a formação de fibras porosas em determinados polímeros, como: poli(metilmetacrilato), poli(cloreto de vinila), poli(ácido láctico) e poliestireno, enquanto este tipo de organização não foi verificado em fibras de polímeros hidrofílicos como o poli(álcool vinílico). Em condições em que a umidade relativa do ar é alta, constata-se uma acelerada estruturação de uma pele na superfície do jato eletrofiado, a qual possui contornos bem definidos, em oposição, em uma condição inversa, uma fina camada é formada ao redor do jato, permitindo uma rápida evaporação do solvente (COSTA *et al*, 2011).

Ainda que se utilize parâmetros adequados, no processo de eletrofiação, diferentes tipos de defeitos podem ser verificados após a produção de mantas de determinados materiais. Entre estes pode-se citar:

- Presença de material seco, em meio as fibras eletrofiadas, o que pode estar correlacionado, em particular, com a volatilização do solvente;
- Defeito do tipo fusão ou junção de fibras. Isso ocorre devido a presença de solvente no momento que as fibras são depositadas no coletor, as quais entram em contato umas com as outras e acabam se unindo ou coalescendo entre si;
- Aparecimento de contas ou gotas e a formação de “gota explodida” que podem decorrer, principalmente, devido à baixa concentração do polímero na solução e à baixa viscosidade. Entretanto, o defeito de “gota explodida” é mais danoso ao material fabricado, uma vez que, afeta a morfologia da manta polimérica como um todo, pois a solução ao ser expelida da agulha na forma de gota, ao se encontrar com o coletor, acaba rompendo e encobrendo diversas fibras. Porém, normalmente, o defeito mais observado na técnica de eletrofiação é a formação de contas ou *beads* (SILVA, 2013).

Materiais como polímeros, proteínas, polissacarídeos e cerâmicas (todos solubilizados em seus respectivos solventes) podem produzir mantas por este método. Entre os materiais poliméricos, que podem ser eletrofiados, podem ser citados: o poli(cloreto de de vinila) (PVC), a poli(acrilonitrila) (PAN), o poli(acetado de vinila) PVA, o poli(butadieno) (BR) entre outros (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015; YUAN *et al*, 2018). Poucos trabalhos vêm sendo desenvolvidos sobre eletrofiação do poli(butadieno).

Tian *et al* (2011) processou mantas de poli(butadieno) a partir de soluções BR/THF nas concentrações de 4%, 8%, 10% e 12% em massa, agulhas de aço inoxidável com diâmetro interno de 0,3 mm, distância de trabalho de 20 cm, tensão elétrica de 10 kV e vazão da solução de 1,5 mL/h. Todo o processamento foi exposto a uma lâmpada de halogênio de 100 W, pois o

objetivo foi combinar as técnicas de eletrofiação com a de foto-reticulação *in situ*, com o intuito de melhorar as propriedades das fibras produzidas. Os autores verificaram que para a concentração de 4% foi grande a quantidade de defeitos do tipo contas ou gotas, não havendo quase a formação de fibras. Quando a concentração foi aumentada para 8% foram observadas fibras contendo contas. Com a concentração de 10% da solução foram obtidas fibras uniformes com diâmetros variando entre 5 a 10 μm . Já com o aumento contínuo da concentração (12%), não verificou-se mudança significativa da morfologia das mantas. Portanto, os autores concluíram que a melhor concentração foi 10% de BR, visando posterior utilização no desenvolvimento de compósitos inovadores.

Hao e Zhang (2007) produziram mantas de 1,2 polibutadieno sindiotático (s-PB) a partir de soluções de s-PB em diclorometano (CH_2Cl_2) nas concentrações de 1% a 6% em massa (24 h, à temperatura ambiente). Utilizou-se papel alumínio para coletar as fibras fabricadas, sendo as mesmas processadas com uma tensão de 11 kV, agulha com diâmetro de 1 mm e distância de trabalho de 15 cm. Utilizando a solução na concentração de 1%, foi observada uma estrutura de meia esfera porosa com um diâmetro de 15 μm , com poros no interior das esferas inferiores a 100 nm. Em concentrações maiores (2% e 3% em massa), observou-se presença de defeitos do tipo contas. Foram obtidas fibras homogêneas e cilíndricas empregando-se a solução de concentração superior a 4%, de diâmetros variando de 90 nm a 190 nm. Desta forma, as concentrações acima de 4% foram as mais adequadas para a obtenção de mantas com fibras sem defeitos.

Nanofibras provenientes de outros polímeros produzidas por eletrofiação têm sido utilizadas em processamento de compósitos. Aljarrah e Abdelal (2019) verificaram a confecção de quatro tipos de compósitos formados por fibra de carbono, resina epóxi e mantas eletrofiadas de náilon 6,6, com dimensões de fibras de (106 ± 9) nm, utilizando-se do sistema de moldagem por transferência de resina assistida a vácuo. Nesse trabalho, com o intuito de se realizar o ensaio de DCB (para avaliar o modo I de fratura), fabricou-se compósitos contendo:

- Somente 10 camadas de fibra de carbono e resina epóxi em estado líquido (configuração 1);
- 10 camadas de fibra de carbono, resina epóxi líquida e uma camada da manta eletrofiada de náilon 6,6, com espessura de 30 μm , localizada na parte central do compósito processado (configuração 2);
- 10 camadas de fibra de carbono, resina epóxi em estado líquido e duas camadas da manta eletrofiada de náilon 6,6, com espessura total de 50 μm , as quais se localizaram na parte central do compósito fabricado (configuração 3);

- 10 camadas de fibra de carbono, resina epóxi líquida e duas camadas da manta eletrofiada de náilon 6,6, com espessura total de 80 μm , ambas localizadas na parte central do compósito produzido (configuração 4).

A camada de nanofibra de náilon foi eletrofiada diretamente no tecido de fibra de carbono antes da produção do laminado, o que resultou em melhor adesão entre as fibras produzidas por eletrofição e o tecido de fibra de carbono. Os resultados mostraram melhora na tenacidade à fratura interlaminar durante o estágio inicial de propagação de trinca para as três configurações dos compósitos contendo as nanofibras de náilon, até 25%. O compósito de configuração 3 apresentou melhores resultados quando comparado com a amostra original (configuração 1), exibindo resistência à tenacidade média à fratura de aproximadamente 0,8 kJ/m^2 , enquanto que a amostra com configuração 1 apresentou um valor próximo a 0,7 kJ/m^2 . Após a delaminação inicial, a amostra de configuração 4 mostrou uma falha catastrófica, em que a carga diminuiu consideravelmente à medida que o comprimento da trinca aumentava. Observou-se, ainda, que a tenacidade à fratura interlaminar média tem relação com a espessura da nanofibra de náilon utilizada, pois o aumento na espessura da camada intercalada de náilon resultou na redução da tenacidade à fratura do compósito processado, devido à formação de uma nova interface, evidenciada pela análise de imagem da superfície da trinca (ALJARRAH; ABDELAL 2019).

Yademellat *et al* (2018), produziram compósitos para a realização de ensaios de DCB (avaliação do modo I de fratura) e ENF (avaliação do modo II de fratura), sendo os mesmos constituídos de fibra de vidro e resina epóxi somente (material de referência) e outro contendo fibra de vidro, resina epóxi e uma camada central da manta de náilon 6,6 (material modificado), com dimensões de fibras de (200 ± 40) nm e espessura de (40 ± 5) μm . O processo de infusão a vácuo (VIP) foi utilizado para a confecção dos compósitos. Desta forma, 10 camadas de fibras de vidro unidirecionais foram empilhadas umas sobre as outras e a manta de nanofibra e uma folha de Teflon de 30 μm (para produzir a trinca inicial) foram colocadas entre as camadas intermediárias. Em seguida, então, a resina epóxi foi transferida para o sistema. As amostras preparadas foram curadas em autoclave a 120°C durante 4 h sob pressão de 3,5 Bar. Verificou-se que o compósito modificado obteve aumentos na tenacidade à fratura nos modos I e II de 112% e 25%, respectivamente, e sua área delaminada apresentou uma redução de 34% em relação ao laminado de referência (YADEMELLAT *et al*, 2018).

Desta forma, de acordo com esta revisão bibliográfica pode ser verificado que existem poucos trabalhos concernentes a eletrofição do poli(butadieno) e que não tem sido reportado na literatura a utilização desta manta (com a função de tenacificante) junto com epóxi e fibras de carbono para a formação de compósitos estruturais. Portanto, este trabalho apresenta de

forma inédita resultados que vão contribuir de forma significativa para a área de compósitos estruturais.

3.1 MATERIAIS

Para a realização do processo de eletrofiação, como material de partida para a produção de fibras elastoméricas, utilizou-se o poli(butadieno) de alto *cis* (com um teor de *cis* superior a 97%), obtido por meio de polimerização em solução, usando um catalisador à base de neodímio em um solvente alifático fornecido pela empresa Auriquímica. Este material é comercialmente conhecido por Neodene 40, em uma forma sólida e de cor branca a mel, com densidade relativa de 0,89 g/cm³.

A Tabela 2 apresenta os solventes utilizados para a solubilização do BR, assim como seus fornecedores e algumas propriedades físico-químicas dos mesmos.

Tabela 2 – Solventes utilizados neste trabalho, onde C = concentração, ρ = densidade relativa e T = temperatura.

Solventes	C (%)	Aparência	ρ (g/cm³)	T ebulição (°C)	pH	Empresa
Tetrahidrofurano (THF)	99,0	Líquida e incolor	0,89	66°C	7,0	Dinâmica
Diclorometano (DCM)	99,9	Líquida e incolor	1,32	40°C	7,0	Neon
Clorofórmio (CLF)	99,8	Líquida e incolor	1,50	61,2°C	7,0	Neon

Fonte: autoria própria.

Já os pré-impregnados de fibra de carbono e resina epóxi, utilizados na confecção dos compósitos laminados de resina epóxi, fibras de carbono e mantas de poli(butadieno) possuem configuração do tipo *plain weave* e espessura nominal de 0,22 mm.

3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO

Primeiramente, foram realizados testes preliminares envolvendo a tentativa de se solubilizar o poli(butadieno) nos três solventes envolvidos neste trabalho, visando verificar a eficiência destas soluções no processo de eletrofiação. Todas as soluções foram realizadas em béqueres vedados com parafilme, em banho-maria contendo gelo, sob agitação magnética na temperatura de $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Em uma primeira etapa, foram preparadas soluções de poli(butadieno) com tetrahidrofurano nas concentrações de 4%, 5% e 6% m/m de BR que permaneceram em solubilização por 5 h.

Como segunda etapa, testou-se a solubilização de BR em diclorometano, (durante 4 h), nas concentrações de 4%, 5% e 6% m/m de poli(butadieno).

E por fim, a solução de BR em clorofórmio foi preparada dissolvendo-se 4%, 5%, 6% e 8% m/m de BR, sendo a preparação realizada de 4 h para as concentrações de 4% e 5% e 5 h para as concentrações de 6% e 8%.

O preparo das soluções utilizadas baseou-se na literatura, de acordo com os trabalhos de Tian *et al* (2011), o qual processou mantas de BR a partir de soluções de poli(butadieno)/THF nas concentrações de 4%, 8%, 10% e 12%, e Hao e Zhang (2007) que fabricaram mantas de 1,2 poli(butadieno) sindiotático solubilizadas em diclorometano nas concentrações de 1% a 6%.

3.3 ELETROFIAÇÃO

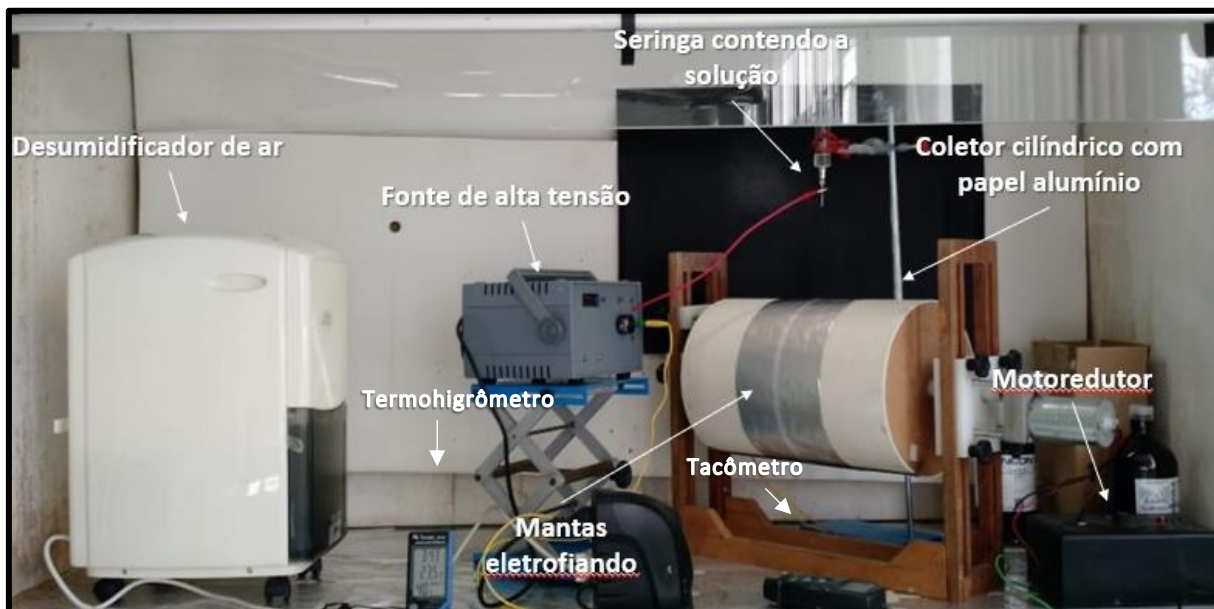
Dois sistemas de eletrofiação foram utilizados neste trabalho. O primeiro se encontra disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista (FEG/UNESP), campus de Guaratinguetá (Figura 13) e o segundo pertence a Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), campus de São José dos Campos (Figura 14).

O equipamento apresentado na Figura 13 é formado de uma fonte de alta tensão (0 a 30 kV), com corrente contínua, da marca Faísca, um cilindro sob aterramento (coletor), que é rotacionado por um motoredutor da marca Tekno, modelo MRT910 (0 a 300 rpm) e por um controlador da marca Tekno modelo CVET2002, uma seringa de vidro de 20 mL com encaixe de aço inox e agulha de inox tipo Hamilton. Para o controle da umidade do ar foi utilizado um desumidificador da marca Thermomatic, modelo Desidrat Plus e um relógio termohigrômetro da marca Minipa, modelo MT-241. Para quantificar as rotações do cilindro foi utilizado um tacômetro da marca Minipa modelo MDT2238A. Esse equipamento não possui controle de vazão, portanto, tem influência da aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m/s}^2$) para a saída da solução polimérica.

O sistema utilizado em São José dos Campos (Figura 14) é constituído de uma fonte de alta tensão de corrente contínua, da marca Bertan, de um cilindro sob aterramento, o qual é rotacionado por um motoredutor da marca Tekno, modelo MRT910 (0 a 300 rpm) e por um controlador da marca Tekno modelo CVET2002, de uma seringa de vidro de 20 mL com encaixe de aço inox e agulha de inox tipo Hamilton, e por uma bomba dosadora (controladora de vazão da solução) da marca Kd Scientific com suporte para duas seringas. Também foram utilizados um desumidificador da marca Thermomatic, modelo Desidrat Plus e um relógio

termohigrômetro da marca Minipa, modelo MT-241. Para quantificar as rotações do cilindro foi utilizado um tacômetro da marca Minipa modelo MDT2238A.

Figura 13 – Equipamento de eletrofiação localizado na UNESP (Guaratinguetá).



Fonte: autoria própria.

Figura 14 – Equipamento de eletrofiação localizado na UNIFESP (São José dos Campos).



Fonte: autoria própria.

Na primeira etapa, as eletrofiações ocorreram na UNESP, em Guaratinguetá, para a definição de alguns parâmetros (Tabela 3) do processamento, depois com diferentes padrões pré-estabelecidos, como etapa seguinte, iniciou-se o processo de eletrofiação na UNIFESP

(Tabela 4), em São José dos Campos. Os parâmetros que constam nestas tabelas são: concentração (C), tensão elétrica (TE), rotação do cilindro (R), distância de trabalho (DT), comprimento/diâmetro da agulha (L/D), umidade do ar relativa (UR), temperatura do ambiente (T), vazão de saída da solução (V) e tempo de processamento (t).

Tabela 3 – Parâmetros operacionais utilizados no sistema de eletrofiação da UNESP.

Solvente	C (%)	TE (kV)	R (rpm)	DT (cm)	L/D (mm)	UR (%)	T (°C)	t (min)
THF	4	10,3	30-35	13,5	30/1,2	40-50	24-26	60
	5							
	6							
DCM	4	10,5	30-35	13,5	30/1,2	40-50	24-26	60
	5							
	6							
CLF	4	15,5	35-40	15	30/1,2	40-50	24-26	90
	5							
	6							
	8							

Fonte: autoria própria.

Tabela 4 – Parâmetros operacionais utilizados no sistema de eletrofiação da UNIFESP.

Solvente	C (%)	V (mL/min)	TE (kV)	R (rpm)	DT (cm)	L/D (mm)	UR (%)	T (°C)	t (min)
CLF	6	0,010	15	50-60	13,0	25/1,0	40-50	22-27	30
			18						
			21						
	8	0,025	15	50-60	13,0	25/1,0	40-50	22-27	30
			18						
			21						
			24						

Fonte: autoria própria.

Os parâmetros utilizados nos processos de eletrofiação foram previamente obtidos a partir dos trabalhos de Tian *et al* (2011) e Hao e Zhang (2007). Todas as fibras produzidas foram depositadas primeiramente sobre papel alumínio e posteriormente sobre o pré-impregnado de carbono/resina epóxi.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MANTAS DE POLI(BUTADIENO) E DO PRÉ-IMPREGNADO DE FIBRA DE CARBONO E RESINA EPÓXI

3.4.1 Análise térmica

A análise térmica tem por objetivo relacionar as propriedades da amostra com a alteração da temperatura, havendo um controle no aquecimento ou no resfriamento da mesma (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Nesta parte do trabalho, foram empregados dois métodos de análise térmica: termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Essas técnicas foram empregadas com o intuito de identificar os melhores parâmetros para o processamento dos compósitos.

3.4.1.1 Termogravimetria e termogravimetria derivada (TGA/DTG)

Para a verificação da temperatura de degradação da manta de BR, realizou-se a análise de TGA em um equipamento da *SEIKO SII Nanotechnology*, modelo EXSTAR 6000 (TG/DTG6200), utilizando-se aproximadamente 5,7 mg de manta de poli(butadieno), a qual foi inserida em um cadinho de platina, com razão de aquecimento de 10°C/min, fluxo de nitrogênio de 100 mL/min e faixa de temperatura compreendida entre 25°C até 600 °C. Já para a verificação da degradação do *prepreg*, realizou-se duas análises de TGA isotérmicas em uma temperatura de 150°C, por 3 h, sendo um ensaio feito em atmosfera de nitrogênio e o outro em atmosfera contendo ar sintético. Para ambas análises citadas anteriormente utilizou-se, aproximadamente, 3 mg do pré-impregnado, cadinho de platina e fluxo de nitrogênio de 100 mL/min. Esses ensaios foram realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia da UNESP (FEG/UNESP), Campus de Guaratinguetá.

3.4.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC foi realizada para a obtenção da temperatura de cura da resina epóxi presente no pré-impregnado utilizado para o processamento dos compósitos. Essa técnica foi executada em um equipamento da *TA Instruments*, série Q20, com fluxo de nitrogênio controlado de 40 mL/min, utilizando-se aproximadamente 2,3 mg da amostra do *prepreg* de fibra de carbono e resina epóxi, em um porta-amostra hermético de alumínio, na razão de

aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de 25°C até 240°C, para o ensaio dinâmico. Para a obtenção das isotérmicas, em temperaturas de 125°C e 150°C, primeiramente, utilizou-se uma massa da amostra do *prepreg* de 1,9 mg aproximadamente, para o ensaio a 125°C, e uma massa de 2,3 mg aproximadamente, para o ensaio a 150°C. Em ambas análises o fluxo de nitrogênio foi de 40 mL/min, em porta-amostras herméticos de alumínio, permanecendo 120 min em cada análise. Estas análises foram realizadas no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia da UNESP (FEG/UNESP), Campus de Guaratinguetá.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica da superfície das fibras eletrofiadas foi obtida através da utilização de um microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS, modelo EVO | LS15, equipado com link OXFORD para a microanálise e filamento de tungstênio, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia da UNESP (FEG/UNESP), Campus de Guaratinguetá. As condições de análise destas amostras foram: tensão de 10 kV e vácuo na análise da ordem de 10^{-3} Pa. As mantas foram cortadas, coladas em uma fita dupla face de carbono e metalizadas com ouro, usando-se uma corrente de 30 mA. Utilizou-se o programa Image J para análise das imagens e mensuração dos diâmetros das fibras processadas com diferentes parâmetros (Tabelas 3 e 4).

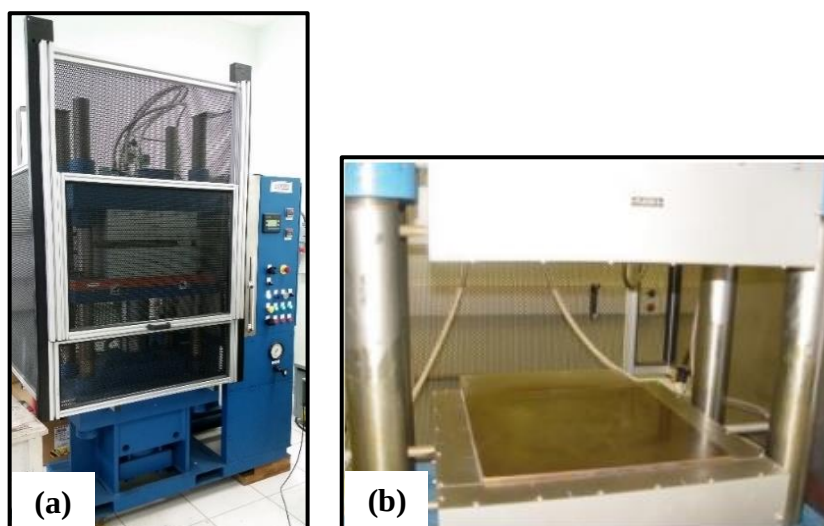
3.5 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS

Durante o processamento dos compósitos termorrígidos, primeiramente realizou-se a laminação manual, envolvendo camadas do material pré-impregnado alternadas com algumas camadas da manta eletrofiada. Após a realização desta primeira etapa, os laminados foram processados via moldagem por compressão a quente, utilizando-se uma pressão constante de 0,44 MPa e uma temperatura máxima de 150°C, mantendo o laminado no interior do equipamento utilizado, o qual recebeu três camadas de desmoldante Polidesmo. A consolidação do laminado ocorreu a partir de um ciclo de aquecimento/resfriamento, previamente definido a partir de análises térmicas de DSC, assim como, a partir da utilização de uma pressão adequada. As espessuras dos materiais resultantes foram entre 3 e 4 mm aproximadamente, sendo processados compósitos com 18 camadas de *prepregs* na disposição de [0], resultando em compósitos com espessura aproximada de 3 mm, e 24 camadas de pré-impregnados na

disposição de [0], originando compósitos com espessuras em torno de 4 mm. Desta forma, foram processados laminados com espessuras específicas para os diferentes ensaios. A prensa utilizada neste trabalho foi a Carver modelo CMG100H-15-X (Figura 15). Todo o processamento do compósito foi realizado no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, Campus de Guaratinguetá.

Foram processados três tipos de compósitos: um contendo somente o material pré-impregnado de fibra de carbono e resina epóxi (condição 1), e os outros dois formados pelo *prepreg* adicionados das mantas de poli(butadieno) eletrofiadas sobre o tecido pré-impregnado. Foram selecionados dois parâmetros de processo na confecção das mantas para o processamento dos compósitos: uma manta com menores valores de diâmetro (condição 2) e outra manta que possui maior diâmetro de fibras (condição 3). A Tabela 5 apresenta as mantas selecionadas com os seguintes parâmetros de eletrofiação: vazão de saída da solução (V), concentração (C), temperatura e umidade relativa do ambiente (T e UR), distância de trabalho (DT), rotação do cilindro (R), tensão elétrica (TE) e comprimento/diâmetro da agulha (L/D). E a Tabela 6 exibe as configurações de todos laminados processados, dependendo de cada ensaio a ser realizado.

Figura 15 - Prensa de moldagem por compressão a quente com aquecimento/resfriamento controlado: (a) Vista geral e (b) Placas abertas.



Fonte: autoria própria.

Tabela 5 – Parâmetros operacionais utilizados para obtenção de fibras com menor e maior diâmetro.

Solvente	Diâmetros (μm)	C (%)	V (mL/min)	TE (kV)	R (rpm)	DT (cm)	L/D (mm)	UR (%)	T (°C)
CLF	5,66 $\pm$ 1,53	6	0,010	15	60-70	13,0	25/1,0	40-50	22-27
	21,57 $\pm$ 2,26	8							

Fonte: autoria própria.

Tabela 6 – Configurações dos compósitos processados, dependendo de cada ensaio realizado.

Configurações (CF)		Ensaio
CF1 [0] ₁₈	Compósito formado de 18 camadas de <i>prepreg</i> de resina epóxi e fibras de carbono.	Digestão ácida, DMA, excitação por impulso, ILSS e ENF
CF2 [0 ₉ /BRd/0 ₉]	Compósito formado de 18 camadas de <i>prepreg</i> de resina epóxi, fibras de carbono e uma camada da manta de BR confeccionada com os parâmetros para obtenção de fibras com menor tamanho de diâmetros, localizada na região central do compósito produzido.	
CF3 [0 ₉ /BRD/0 ₉]	Compósito formado de 18 camadas de <i>prepreg</i> de resina epóxi, fibras de carbono e uma camada da manta de BR confeccionada com os parâmetros para obtenção de fibras com maior tamanho de diâmetros, localizada na região central do compósito produzido.	
CF4 [0 ₆ /BRd/0 ₆]	Compósito formado de 18 camadas de <i>prepreg</i> de resina epóxi, fibras de carbono e 6 camadas da manta de BR, as quais estão intercaladas entre os pré-impregnados, se localizando na parte central do compósito confeccionado, possuindo menor tamanho de diâmetros.	Digestão ácida, DMA, excitação por impulso e ILSS
CF5 [0 ₆ /BRD/0 ₆]	Compósito formado de 18 camadas de <i>prepreg</i> de resina epóxi, fibras de carbono e 6 camadas da manta de BR, as quais estão intercaladas entre os pré-impregnados, se localizando na parte central do compósito confeccionado, possuindo maior tamanho de diâmetros.	
CF6 [0] ₂₄	Compósito formado por 24 camadas de <i>prepreg</i> de resina epóxi e fibras de carbono.	Inspeção acústica por ultrassom e impacto
CF7 BRd[0] ₂₄	Compósito formado de 24 camadas de <i>prepreg</i> de resina epóxi, fibras de carbono e uma camada da manta de BR confeccionada com parâmetros para obtenção de fibras com menores diâmetros, localizada na primeira camada do compósito produzido.	
CF8 BRD[0] ₂₄	Compósito formado de 24 camadas de <i>prepreg</i> de resina epóxi, fibras de carbono e uma camada da manta de BR confeccionada com parâmetros para obtenção de fibras com maiores diâmetros, localizada na primeira camada do compósito produzido.	

Fonte: autoria própria.

3.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS

3.6.1 Digestão (decomposição por via úmida)

A decomposição dos compósitos por via úmida é conhecida como digestão e algumas vezes denominada de decomposição oxidativa. A Digestão compreende na dissolução de compostos que podem ser orgânicos e/ou inorgânicos, utilizando para tal finalidade ácidos minerais e aquecimento. Os ácidos minerais exercem a função da digestão da fração orgânica da matriz da amostra e apresentam poder de oxidação, a qual pode possuir intensidade que vai de moderado a forte, dependendo do ácido (SOUSA, CAMPOS, ORLANDO, 2015).

Com o objetivo de se determinar o conteúdo de reforço e o volume de vazios nos laminados processados nesse trabalho, seguindo a norma ASTM D3171-15, realizou-se a digestão ácida da matriz polimérica dos compósitos confeccionados, conforme as configurações expostas na Tabela 6.

Para a realização desta análise, utilizou-se três amostras de cada configuração indicada na Tabela 6, as quais continham dimensões de aproximadamente 3 mm de espessura, 6 mm de largura e 18 mm de comprimento. Cada corpo de prova utilizado foi pesado previamente, em uma balança analítica, com desvio padrão de $\pm 0,0001$ g, como apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Amostras previamente pesadas.

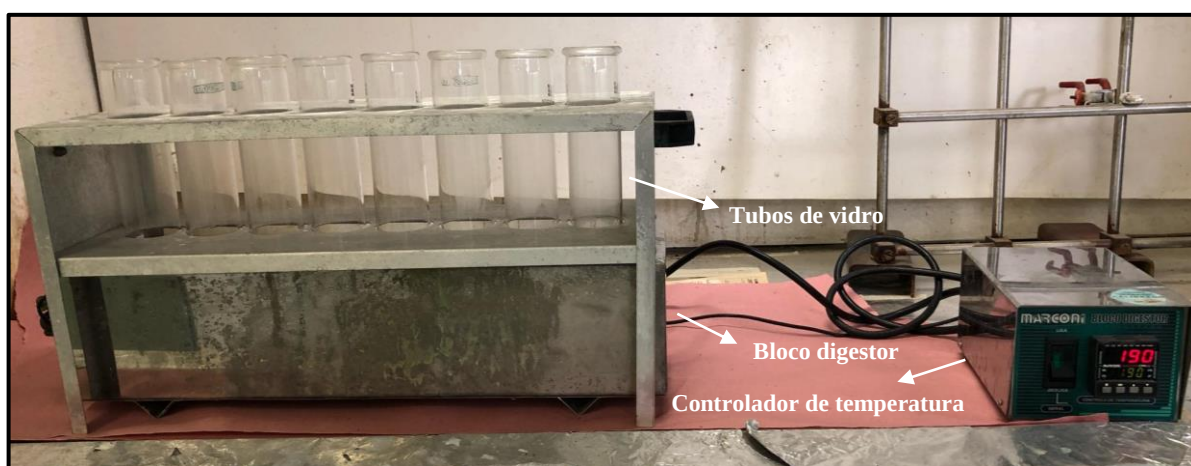
Configurações (CF)	Amostra 1 (g)	Amostra 2 (g)	Amostra 3 (g)
CF1 [0] ₁₈	0,5664	0,5272	0,5834
CF2 [0 ₉ /BRd/0 ₉]	0,5934	0,5677	0,5901
CF3 [0 ₉ /BRD/0 ₉]	0,5856	0,5696	0,5878
CF4 [0 ₆ /BRd/0 ₆]	0,5672	0,5433	0,5902
CF5 [0 ₆ /BRD/0 ₆]	0,5852	0,5773	0,5763

Fonte: autoria própria.

A digestão dos compósitos ocorreu, primeiramente, em presença de 30 mL de ácido sulfúrico, da marca Dinâmica, com concentração de 98%, a uma temperatura constante de 190°C, por 3 h e, em seguida a esse processo, foi adicionada a solução de peróxido de hidrogênio, 30 volumes, da marca Dinâmica. Todo o procedimento ocorreu no digestor da marca Marconi (Figura 16), o qual contém um controlador de temperatura, um bloco de

aquecimento ou bloco digestor e 8 tubos de vidro de 250 mL cada, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, Campus de Guaratinguetá. Após a digestão dos compósitos, houve a filtração da solução, com a utilização de um funil Buchner de porcelana, para a coleta do material residual, ou seja, a parte do reforço do compósito em questão, e subsequentemente, os materiais residuais foram colocados em placas de petri (Figura 17), as quais permaneceram em estufa por 48 h, em temperatura de 80°C, sendo posteriormente pesados.

Figura 16 – Equipamento utilizado para a realização da digestão ácida.



Fonte: autoria própria.

Figura 17 – Material residual da digestão ácida.



Fonte: autoria própria.

Para o cálculo do teor de reforço (T_R) presente nos compósitos analisados, em percentual em massa, utilizou-se a Equação (1), seguindo a norma ASTM D3171-15.

$$T_R = \left(\frac{M_f}{M_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde M_i é a massa inicial do compósito, em gramas, e M_f é a massa final de material após a digestão, em gramas.

Já para o cálculo do teor de reforço, em porcentagem de volume (V_R), utilizou-se a Equação (2).

$$V_R = \left(\frac{M_f}{M_i} \right) \times \left(\frac{\rho_{MR}}{\rho_R} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde ρ_R = valor da densidade do reforço utilizado no compósito, em g/cm³ e igual a 1,77 g/cm³ e ρ_{MR} = valor da densidade do material residual após a digestão ácida, em g/cm³. Sendo que ρ_{MR} é expressa pela Equação (3), segundo a norma ASTM D792-13 Método A – Deslocamento em água, em que ρ_a é a densidade relativa da água, 0,9975 g/cm³, e M_d é a massa deslocada de água após a imersão de cada amostra de compósito em 100 mL da mesma, antes da realização da digestão ácida.

$$\rho_{MR} = \rho_a \times \frac{M_f}{M_d} \quad (3)$$

Para o cálculo do conteúdo de matriz, em porcentagem de volume (V_m), obtido para posterior cálculo do volume de vazio (V_v) dos compósitos analisados, utilizam-se, respectivamente as Equações (4) e (5), em que ρ_m é o valor da densidade da matriz, igual a 1,20 g/cm³.

$$V_m = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times \left(\frac{\rho_{MR}}{\rho_m} \right) \times 100 \quad (4)$$

$$V_v = 100 - (V_R + V_m) \quad (5)$$

3.6.2 Microscopia

Objetivando a avaliação da qualidade da interface entre as camadas de fibra de carbono, resina epóxi e mantas de poli(butadieno), realizou-se a análise morfológica dos compósitos

produzidos, antes e após os ensaios de ENF e ILSS, em um microscópio motorizado da marca ZEISS, modelo Imager.Z2m, o qual está conectado a uma câmera da marca ZEISS, modelo AxioCam ICc 3. Essa análise foi realizada na FEG/UNESP, com a utilização do programa Axiovision 4.8.2 para a aquisição e avaliação das imagens obtidas.

3.6.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise por DMA foi realizada utilizando-se o equipamento DMA 6100 da *SII-Nanotechnology Exstar 6000*, série DMS 6100, sendo usado o suporte de solicitação mecânica de flexão, com frequência de 1 Hz; amplitude de 10 μm ; força aplicada de 2000 mN; aquecimento de 30°C até 200°C, com taxa de 3°C/min; em atmosfera inerte de N_2 com fluxo de 100 mL/min. As dimensões dos corpos de prova analisados foram de 3 mm de espessura, 50 mm de comprimento e 10 mm de largura. Uma amostra de cada configuração indicada na Tabela 6 foi utilizada para a realização dessa análise. Esse ensaio foi realizado no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, Campus de Guaratinguetá, e teve como intuito avaliar as mudanças viscoelásticas das amostras produzidas.

3.6.4 Excitação por impulso

O método de excitação por impulso é um ensaio não-destrutivo, o qual realiza a caracterização das propriedades elásticas dos materiais. Esta técnica é padronizada segundo a norma ASTM E1876, onde as frequências de vibração das amostras são atingidas a partir de uma excitação mecânica do corpo de prova, sendo a captação da resposta acústica obtida por um sensor. Um software especializado capta os dados do espectro de frequência do ensaio e realiza o processamento dos mesmos, calculando os módulos elásticos das amostras a partir das frequências presentes. Materiais retangulares e cilíndricos são os formatos mais frequentes para o emprego desse método, sendo que as principais formas de vibração destas geometrias são: flexional, torcional e longitudinal. A norma utilizada não impõe restrições ao tamanho do corpo de prova para a aplicação do método (OTANI, PEREIRA, 2014).

O ensaio de vibração foi realizado utilizando o equipamento da marca Sonelastic® (ATCP Engenharia Física), em formato flexional de vibração, e os dados captados foram coletados pelo software da Sonelastic. As dimensões da amostra foram de 50 mm de comprimento, 10 mm de largura e 3 mm de espessura. Duas amostras de cada configuração

indicadas na Tabela 6 foram utilizadas para a realização desse ensaio, sendo que cada amostra foi impulsionada por 10 (dez) vezes. Essa análise foi realizada no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, Campus de Guaratinguetá.

3.6.4.1 Análise estatística dos dados: comparação entre médias

Devido a variabilidade dos resultados apresentados no ensaio de excitação por impulso, foi realizado o teste de comparação de médias, em que é feito o quadro da ANOVA, utilizando o programa do Excel para tal procedimento e a Tabela de distribuição de F (5%) apresentada no ANEXO A. Essa análise tem por objetivo avaliar a efetividade da contribuição da incorporação das mantas de poli(butadieno) nos *prepregs* de fibra de carbono e resina epóxi.

Para a realização do teste de hipóteses foram utilizadas cinco médias, referentes as cinco configurações dos compósitos (Tabela 6), sendo consideradas uma hipótese nula (H_0) e uma hipótese alternativa (H_1):

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = 0$$

$$H_1: \mu_i \neq 0 \text{ para ao menos um } i \in \{1, 2, 3, 4, 5\}$$

A hipótese nula é predeterminada e elaborada sobre o parâmetro estudado, com o intuito de ser rejeitada ou invalidada, sendo representada por H_0 . Já a hipótese alternativa, é diferente da hipótese nula e é identificada por H_1 . A hipótese H_0 será rejeitada sempre que $F_0 > F_{\text{crítico}}$ (v_1, v_2), como demonstrado no quadro da ANOVA, no item 4.4.4 (COSTA NETO, 2002; COSTA, MACHADO, 2015). Tem-se que μ_1 a μ_5 correspondem as médias de valores dos módulos de elasticidade dos compósitos exibidos na Tabela 17. Neste trabalho foi utilizado nível de significância (α) de 5%, ou seja, há uma probabilidade de apenas 5% de que a diferença encontrada entre as médias das amostras no estudo não seja verdadeira.

Quando a hipótese H_0 é rejeitada, necessita-se distinguir os pares (i, j), para os quais $\mu_i \neq \mu_j$ com i e j $\in \{1, 2, 3, 4, 5\}$, em que a diferença das médias amostrais ($\mu_i - \mu_j$) supera o valor de Zeta (Equação (6)) (COSTA, MACHADO, 2015):

$$Zeta = q_{\alpha}(a, v) \sqrt{\frac{S_E^2}{n}} \quad (6)$$

O valor do $q_\alpha(a,v)$ é obtido da Tabela da Amplitude Studentizada no ANEXO B, em que, a partir no quadro da ANOVA, projetado pelo Excel, a é o número de níveis das amostras, neste caso é igual a 5, visto que há cinco configurações de laminados; v corresponde aos graus de liberdade do erro; S_E^2 é o quadrado médio do erro; e n é o número de amostras de uma mesma configuração, ou seja, é o número de réplicas, apresentado o valor igual a 2.

3.6.5 Inspeção acústica por ultrassom

Com o intuito de se avaliar a qualidade dos compósitos processados, verificando presenças de vazios, falhas, descontinuidades, entre outros, nos laminados, realizou-se a inspeção acústica por ultrassom em um equipamento da marca OLYMPUS, modelo OMNI SCAN SX (Figura 18), com *software* do fabricante versão MXU 4.4R3, parametrizado para análise do tipo *phased-array*, com sonda (*probe*) de 64 elementos, 5 MHz de frequência de operação, passo de 0,60 mm, abertura ativa de 38,4 mm e elevação de 10 mm (número da peça 5L64-A12). A *probe* foi indexada a uma sapata acrílica de ângulo nominal de refração de 0° modelo SNW1-0L-IHC-C. Para a análise de varredura e obtenção das imagens no modo C-Scan, a qual exibe uma representação bidimensional dos dados apresentados com a visualização superior ou planar da amostra, semelhante em sua perspectiva gráfica a uma imagem de raios X, em que as cores representam a amplitude ou a profundidade do sinal de cada ponto mapeado da amostra em relação à sua posição. Para a realização desta análise foi utilizado como acessório de posicionamento XY, o GLIDER SCANNER, o qual é um scanner de codificação de dois eixos para inspeção manual de superfícies curvas ou planas. A análise foi realizada no IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), em São José dos Campos, nos laminados confeccionadas para a realização do ensaio de impacto (Tabela 6)

Figura 18 - Equipamento de ultrassom



Fonte: autoria própria.

3.6.6 Ensaio de resistência ao impacto

Os ensaios de impacto foram realizados com o intuito de se avaliar a tenacidade à fratura do compósito. Essa análise foi feita no IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), em São José dos Campos, em um equipamento da marca Instron (Figura 19), com um impactador do tipo dardo, com um penetrador esférico, o qual foi deixado cair sobre os corpos de prova, posteriormente as energias absorvidas foram registradas em um sistema de aquisição de dados. De acordo com a norma ASTM D7136/D7136M-15, para a realização dos ensaios de impacto, utilizou-se amostras com dimensões de 150 mm x 100 mm x 4-5 mm de espessura e a Equação (7) para o cálculo da energia potencial do pêndulo (E) utilizado no ensaio, o qual foi de 30 J.

$$E = CE \times h_I \quad (7)$$

Em que:

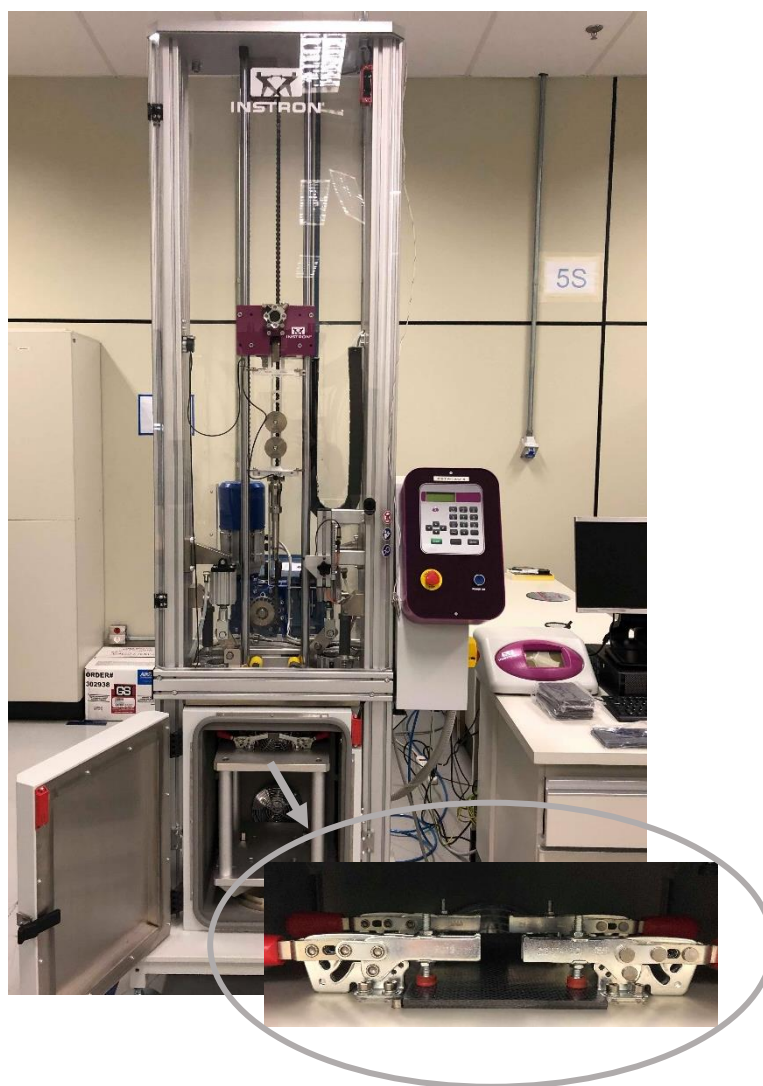
CE : Razão especificada, pela norma ASTM D7136, da energia de impacto em relação à espessura da amostra, que é igual a 6,7 J/mm;

h_I : Espessura média das amostras utilizadas, igual a 4,4 mm.

Desta forma, foram ensaiados três corpos de provas na condição 1 e seis amostras cada nas condições 2 (com uma camada da manta de BR localizada na primeira camada do compósito) e 3 (com uma camada da manta de BR localizada na primeira camada do compósito) dos compósitos processados. Não se utilizou mais corpos de prova na condição 1, pois não

havia quantidade de material suficiente para o mesmo. Após cada ensaio, a profundidade do dano foi medida por um relógio comparador da marca Mitutoyo, sendo posteriormente examinados por análises de ultrassom citadas anteriormente.

Figura 19 – Equipamento utilizado no ensaio de impacto e o posicionamento da amostra no mesmo.



Fonte: autoria própria.

3.6.7 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

O ensaio de ILSS (*Interlaminar Short Beam*) foi realizado neste trabalho com o intuito de se avaliar a resistência ao cisalhamento interlaminar. O ensaio seguiu a norma ASTM D2344, a qual prevê amostras com dimensões pequenas e padronizadas, sendo submetidas ao ensaio de flexão em três pontos. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios

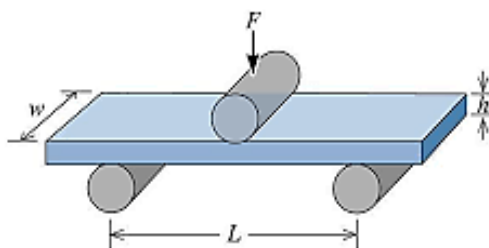
mecânicos da *Shimadzu*, modelo AG-X. Com este propósito, 10 (dez) corpos de prova foram ensaiados para cada caso estudado, conforme as configurações dos compósitos, indicados na Tabela 6.

As dimensões das amostras, conforme a norma ASTM D2344, devem estar correlacionadas com o tamanho da espessura do material, que nesse caso é de 3 mm aproximadamente. Dessa maneira, as dimensões dos corpos de prova devem ser: seis vezes o comprimento em relação à espessura, ou seja, 18 mm, enquanto que a largura deve ser de duas vezes o tamanho da espessura, sendo igual a 6 mm. O ensaio de ILSS foi realizado na FEG/UNESP, no campus em Guaratinguetá.

A Equação (8) mostra o cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar (σ) do material a ser avaliado, em que a largura (w) e espessura (h) do mesmo estão ilustrados na Figura 20, onde os dois cilindros de apoio se localizam na parte inferior da amostra e um cilindro de carga aplica uma força F no centro superior do corpo de prova.

$$\sigma = \frac{0,75 \times F}{w \times h} \text{ (MPa)} \quad (8)$$

Figura 20 – Esquema do ensaio de ILSS com a representação das dimensões de largura (w), espessura (h) e comprimento L , sendo o mesmo, igual a quatro vezes a espessura dos corpos de prova.



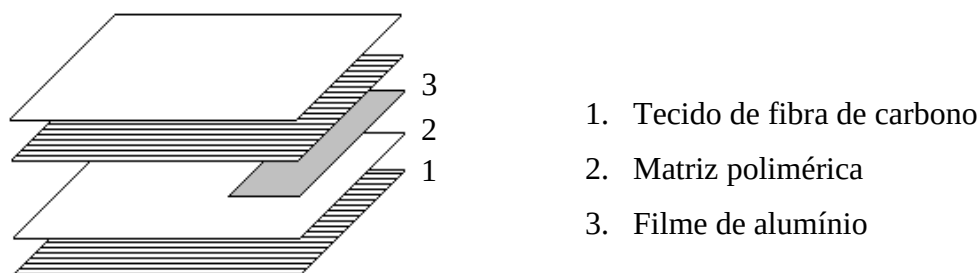
Fonte: Garcia; Spim; Santos (2000).

3.6.8 Ensaio de *End-Notched Flexure* (ENF)

O ensaio de ENF avalia o cisalhamento em modo II que pode ocorrer no compósito processado.

As amostras utilizadas no ensaio em microescala de ENF foram processadas com uma folha de alumínio entre as camadas centrais visando direcionar a propagação da trinca. A Figura 21 apresenta o esquema da laminação dos compósitos.

Figura 21 – Laminação dos compósitos submetidos ao processo de moldagem por compressão a quente.

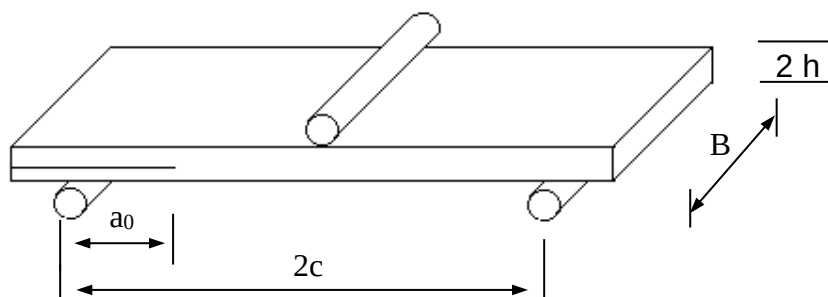


Fonte: Botelho; Rezende (2002).

Durante este ensaio, as amostras foram carregadas continuamente, a uma velocidade de 1 mm/min, com uma célula de carga de 5 kN, em um equipamento *Shimadzu*, modelo AG-X. A propagação de trincas foi monitorada por uma câmara de vídeo acoplada ao equipamento de ensaio mecânico.

O ensaio para a obtenção do modo II de fratura interlaminar é realizado à temperatura ambiente por ENF (*End-Notched Flexure*), de acordo com a norma ASTM D7905 (Figura 22). As amostras devem ter 160 mm de comprimento, entre 20 a 25 mm de largura e espessura entre 3 e 5 mm. A pré-trinca deve possuir 45 mm de comprimento.

Figura 22 - Geometria da amostra submetida ao ensaio de ENF: distância entre o apoio até o final da pré-trinca: a_0 , largura: B , espessura: $2h$ e distância entre os apoios: $2c = 120$ mm, em que $c = 60$ mm.



Fonte: Botelho; Rezende (2002).

Para o cálculo do G_{II} (*critical strain energy release rate*), foi utilizada a Equação (9) (YOSHIHARA, 2010; JUMEL, 2013):

$$G_{II} = \frac{9a^2 P \delta_d}{2B(2c^3 + 3a_0^2)} \quad (9)$$

Em que P é a carga máxima suportada; δ_d é o deslocamento no ponto de carregamento; a_0 é a distância entre o apoio até o final da pré-trinca; B a largura do corpo de prova; e c é o espaçamento entre o apoio e o centro do corpo de prova.

Para este ensaio, foram utilizados 8 (oito) corpos de prova para cada família de compósitos com configurações CF1[0]₁₈, CF2[0₉/BRd/0₉] e CF3[0₉/BRD/0₉], conforme apresentado na Tabela 6. Não realizou-se ensaios de ENF nos laminados de configuração CF4[0₆/BRd/0₆] e 5[0₆/BRD/0₆], pois não havia quantidade de material suficiente para o processamento desses compósitos em questão. Os ensaios de ENF foram realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista campus de Guaratinguetá (FEG/UNESP).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados mais relevantes obtidos neste trabalho de pesquisa.

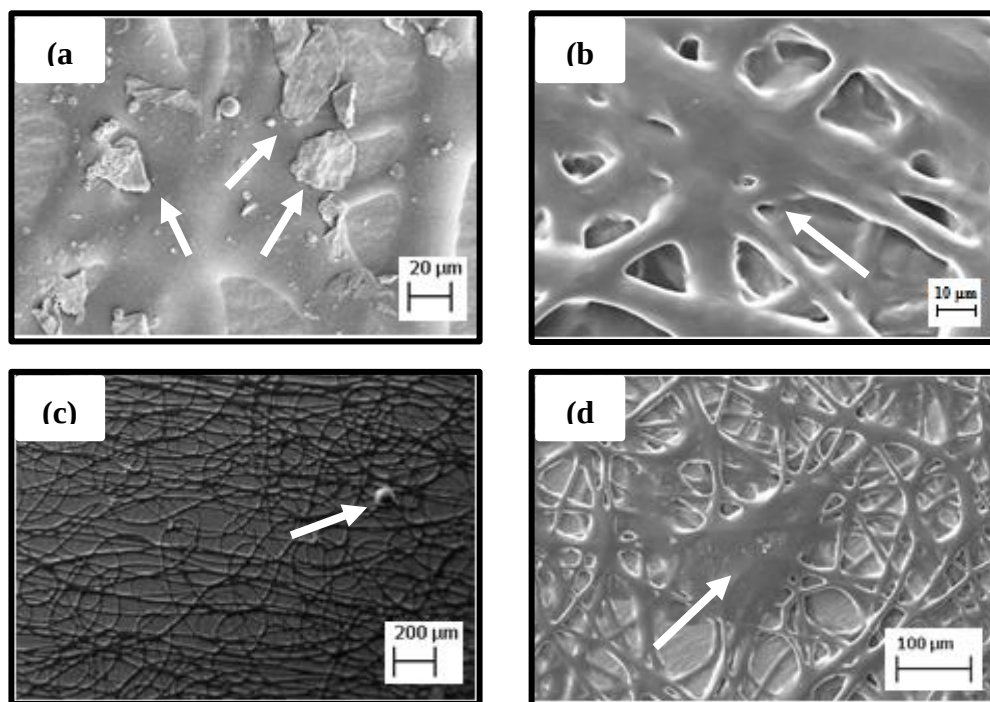
4.1 OBTENÇÃO DE MANTAS DE POLI(BUTADIENO) PROCESSADAS VIA ELETROFIAÇÃO

Inicialmente, mantas de poli(butadieno) foram eletrofiadas com a utilização de diferentes parâmetros, sendo que os principais foram: avaliação de três solventes distintos (tetrahidrofurano, diclorometano e clorofórmio); processamento em diferentes concentrações das soluções (4%, 5%, 6% e 8% m/m); modificação das tensões elétricas aplicadas (10, 15, 18, 21 e 24 kV) e variação na vazão de saída da solução (0,010 e 0,025 mL/min).

4.1.1 Avaliação dos principais tipos de defeitos que podem ocorrer nas fibras produzidas por eletrofiação

A partir dos resultados encontrados neste trabalho, foi verificado que diferentes defeitos podem ocorrer como consequência do processamento utilizado para a obtenção das fibras de poli(butadieno). A Figura 23 apresenta os defeitos mais comuns observados neste estudo.

Figura 23 – Defeitos observados na formação de fibras de poli(butadieno) (a) material seco, (b) fusão ou junção de fibras, (c) conta, gota ou "beads", (d) gota explodida "splash".



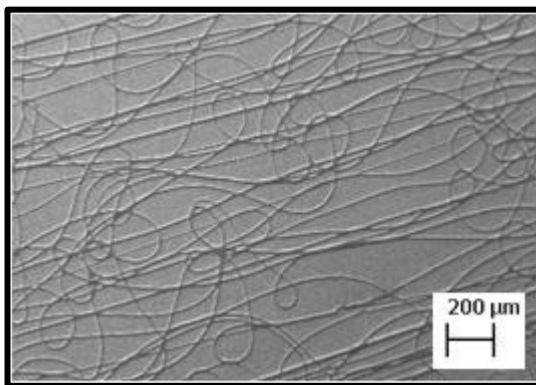
Fonte: autoria própria.

Na Figura 23 (a) pode-se verificar a existência de material seco (indicado pelas setas brancas) nas fibras de BR eletrofiadas, podendo estar relacionado, principalmente, com a volatilização do solvente utilizado. Neste caso, os parâmetros utilizados para a confecção dessa manta foram: 8% m/m de BR solubilizado em clorofórmio, tensão de 21 kV, distância de trabalho de 13 cm e vazão de 0,025 mL/min. Na Figura 23 (b) (parâmetros de eletrofiação: 5% m/m de BR solubilizado em diclorometano, com tensão de 10,5 kV, distância de trabalho de 13,5 cm, sem controle de vazão) é possível observar o defeito do tipo junção ou fusão de fibras, ocorrendo provavelmente devido a presença de solvente nas fibras depositadas no coletor, as quais entram em contato entre si, unindo-se ou coalescendo-se. Este mesmo comportamento foi relatado no trabalho de Silva (2013), onde se solubilizou poli(vinil pirrolidona) (PVP) em álcool isopropílico. A presença de contas ou gotas (Figura 23(c)) (parâmetros de eletrofiação: 6% m/m de BR solubilizado em clorofórmio, tensão de 15 kV, vazão de 0,025 mL/min e distância de trabalho de 13 cm) e a geração de “gota explodida” (Figura 23 (d)) (parâmetros de eletrofiação: 6% m/m de BR solubilizado em diclorometano, com tensão de 10,5 kV, sem controle de vazão e distância de trabalho de 13,5 cm) podem ocorrer, basicamente, devido à maior vazão de saída do material, tensão reduzida e a baixa viscosidade da solução. O defeito mais prejudicial é o da “gota explodida”, pois o mesmo acaba englobando diversas fibras, afetando a morfologia da

manta polimérica fabricada como um todo. Comportamento análogo a este também foi reportando em literatura (SILVA, 2013).

Um exemplo de morfologia com fibras praticamente sem defeitos de mantas produzidas por eletrofiação do poli(butadieno) eletrofiado é apresentado na Figura 24, sendo que, neste caso, os parâmetros utilizados para a produção foram: 6% m/m de BR solubilizado em clorofórmio, tensão de 18 kV, distância de trabalho de 13 cm e vazão de 0,025 mL/min.

Figura 24 – Micrografia da manta de poli(butadieno).



Fonte: autoria própria.

A Figura 24 apresentou produção de fibras mais homogêneas, com pouco defeitos do tipo fusão de fibras, além de exibir uma melhor dispersão do material fabricado em comparação com as imagens apresentadas na Figura 23.

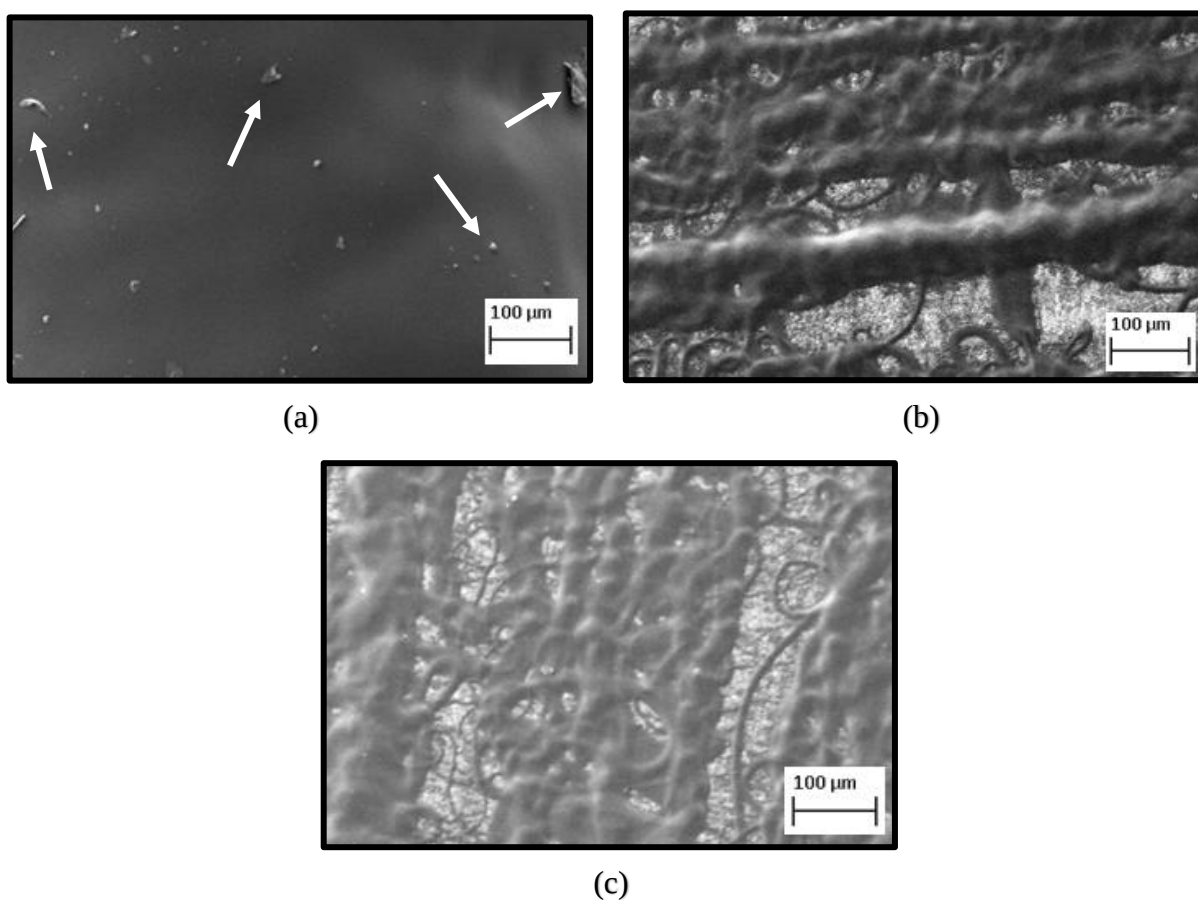
4.1.2 Influência de diferentes solventes no processo de eletrofiação

Como primeira etapa, solubilizou-se o elastômero em tetrahidrofurano, conforme verificado no trabalho de Tian *et al* (2011). As soluções foram preparadas com três diferentes concentrações: 4%, 5% e 6% m/m de BR em THF.

A Figura 25 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das mantas de poli(butadieno) eletrofiadas com estas três soluções de BR em THF. A partir deste estudo pode ser observado que a manta processada na concentração de 4% m/m (Figura 25 (a)), não apresentou a formação de fibras. Este comportamento, provavelmente, pode ter ocorrido devido a presença de grandes quantidades de solvente, ainda presentes nas fibras após serem depositadas sobre o coletor, fazendo com que as mesmas se unissem ou coalescessem entre si. Ainda é possível identificar nessa figura, a existência de defeitos do tipo “material seco”, os

quais estão indicados pelas setas. Já nas Figura 25 (b) e Figura 25 (c), em que as mantas foram produzidas a partir de soluções preparadas com 5% e 6% m/m de BR, verifica-se a formação de fibras grosseiras e em formatos não homogêneos. Dessa forma, este solvente não é recomendando para a fabricação dessas mantas.

Figura 25 – Morfologia das mantas de poli(butadieno) obtidas a partir de soluções de BR/THF nas concentrações de (a) 4%, (b) 5%, (c) 6% m/m.



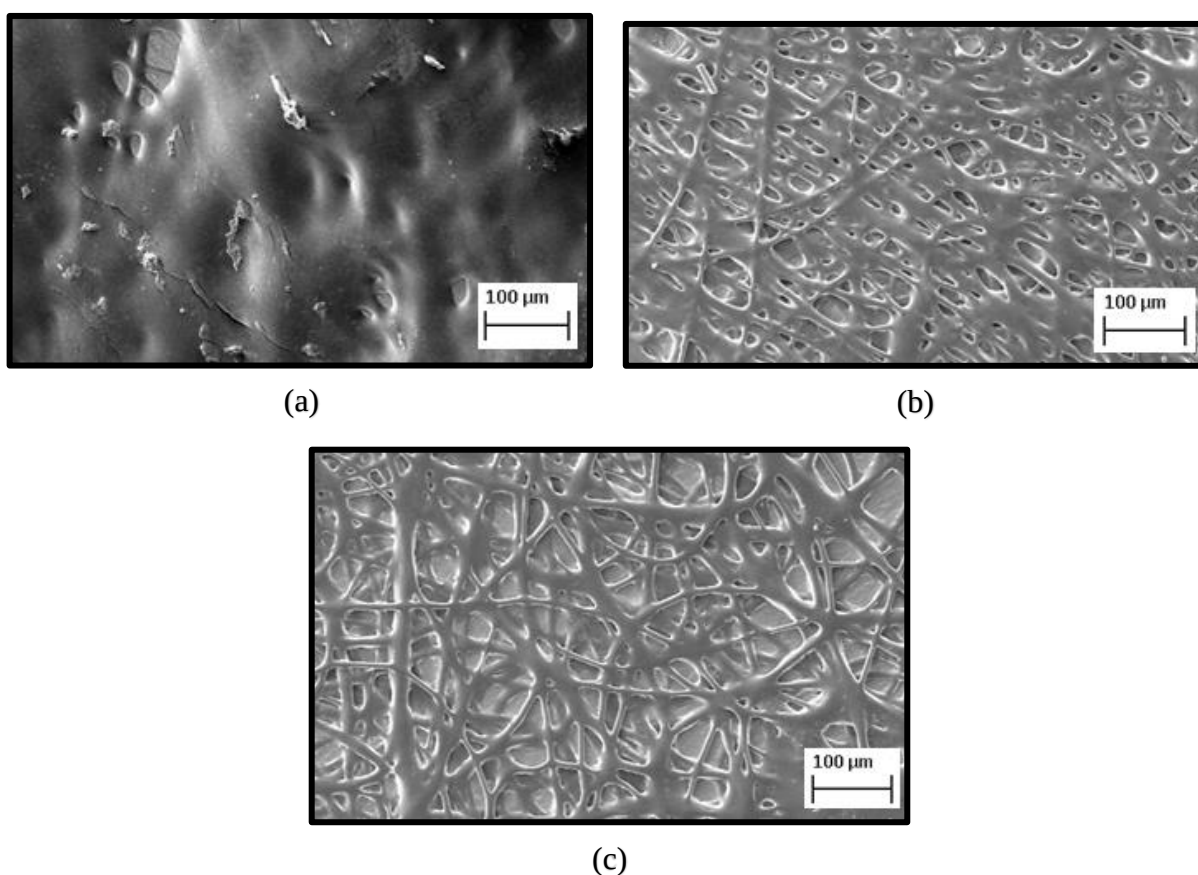
Fonte: autoria própria.

Além disso, as mantas fabricadas a partir da utilização de THF, nas concentrações de 4%, 5% e 6% m/m, exibiram forte aderência com o material utilizado para coletar as fibras (papel alumínio), e o material eletrofiado se mostrou pegajoso. Observou-se, ainda, que quanto maior era a concentração da solução, devido a maior viscosidade da mesma, maior era a dificuldade para a realização do processo de eletrofiação, ocasionando, em muitos casos, a obstrução da agulha utilizada no processamento, devido a formação de material seco na ponta da mesma.

Como segunda etapa, conforme verificado no trabalho de Hao e Zhang (2007), utilizou-se como solvente das soluções contendo 4%, 5% e 6% m/m de poli(butadieno) o diclorometano. A Figura 26, obtida por SEM, mostra a morfologia das mantas processadas.

Na Figura 26 (a), observa-se que, basicamente, não houve a produção de fibras eletrofiadas, utilizando-se a solução de 4% m/m, visto que, pode ter ocorrido elevada presença de solvente nas fibras que foram depositadas no coletor, causando a junção das mesmas. Já a morfologia das soluções contendo 5% e 6% m/m de poli(butadieno), Figura 26 (b) e Figura 26 (c) respectivamente, apresentou uma estrutura de fibras repletas de defeitos do tipo “junção”, provavelmente provocada pela existência de solvente após a deposição das mesmas em papel alumínio. Portanto, os resultados obtidos, neste estudo, mostraram que o diclorometano também não foi um solvente adequado para obtenção de mantas de BR.

Figura 26 - Morfologia das mantas de poli(butadieno) obtidas a partir de soluções de BR/diclorometano nas concentrações de (a) 4%, (b) 5%, (c) 6% m/m de BR.



Fonte: autoria própria.

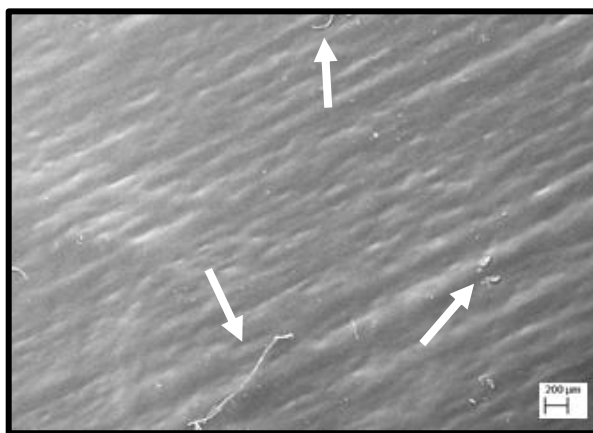
As mantas de poli(butadieno) produzidas por eletrofiação, usando-se as concentrações de 4%, 5% e 6% m/m de BR, solubilizadas em diclorometano, também se apresentaram fortemente

aderidas no papel alumínio (coletor) e se mostraram pegajosas. Porém, as soluções preparadas com diclorometano obstruíram com menor frequência a agulha utilizada no processo, devido à menor viscosidade, e apresentaram menor volatilidade quando comparadas com as soluções preparadas com tetrahidrofurano.

E finalmente, testou-se o clorofórmio como solvente do poli(butadieno), conforme verificado nos trabalhos de Zhou *et al* (2016) e Forens *et al* (2018). Desta forma, soluções nas concentrações de 4%, 5%, 6% e 8% m/m de BR foram produzidas.

A Figura 27 apresenta resultados provenientes da microscopia eletrônica de varredura da manta de poli(butadieno) processada na concentração de 4% m/m de BR. A partir destes resultados, verificou-se que não houve a produção de fibras, o que pode ser consequência da baixa concentração de poli(butadieno) utilizado, além da presença de grandes quantidades de solvente nas fibras fabricadas, após as mesmas serem depositadas no papel alumínio. Observou-se, ainda, a presença de defeitos do tipo “material seco”, os quais estão indicados pelas setas.

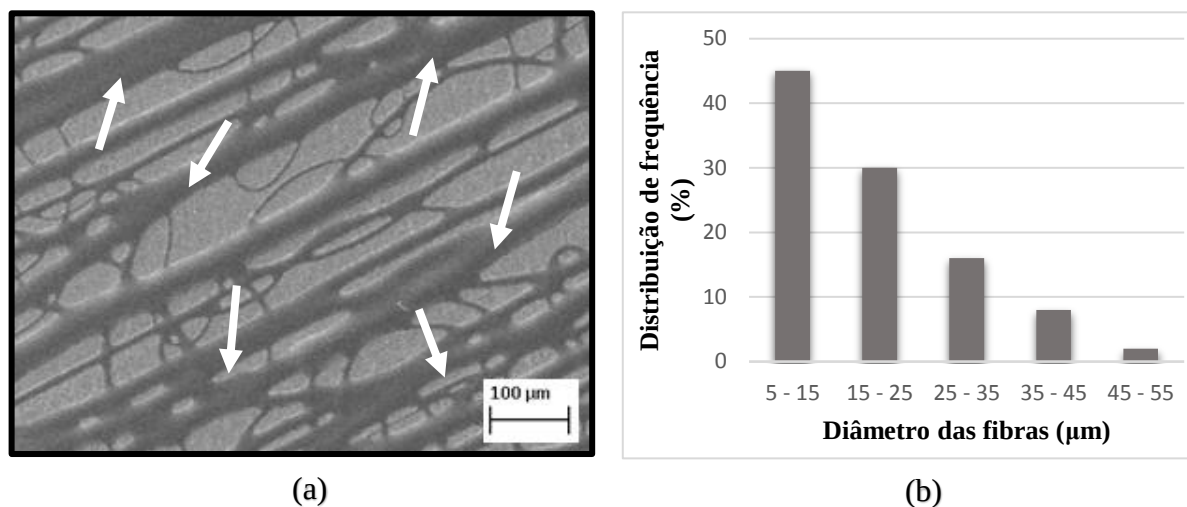
Figura 27 - Manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução de BR/clorofórmio na concentração de 4% m/m.



Fonte: autoria própria.

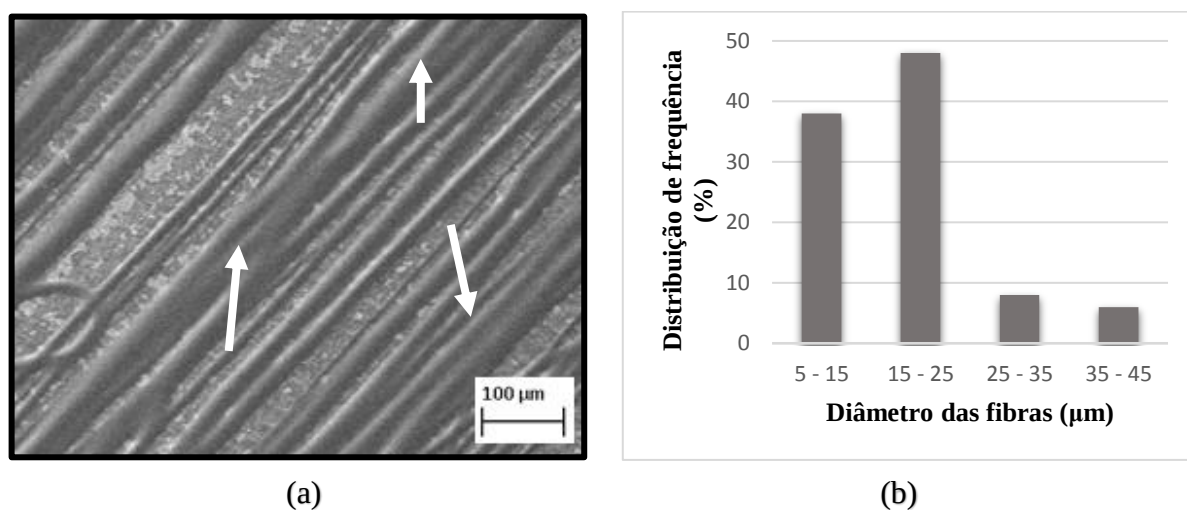
As Figuras 28, 29 e 30 exibem morfologias e histogramas das fibras eletrofiadas a partir das soluções contendo 5%, 6% e 8% m/m de BR/clorofórmio, respectivamente. Observou-se, a partir destas imagens, que ocorreu a formação de fibras com diâmetros entre 12 e 19 μm . Entretanto, na Figura 28 (a) pode ser verificada grande quantidade de defeitos do tipo junção e nas Figuras 29 (a) e 30 (a) também podem ser verificados defeitos de fibras unidas (indicado por setas), porém, em menores proporções.

Figura 28 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 5% m/m e (b) histograma de distribuição de frequência.



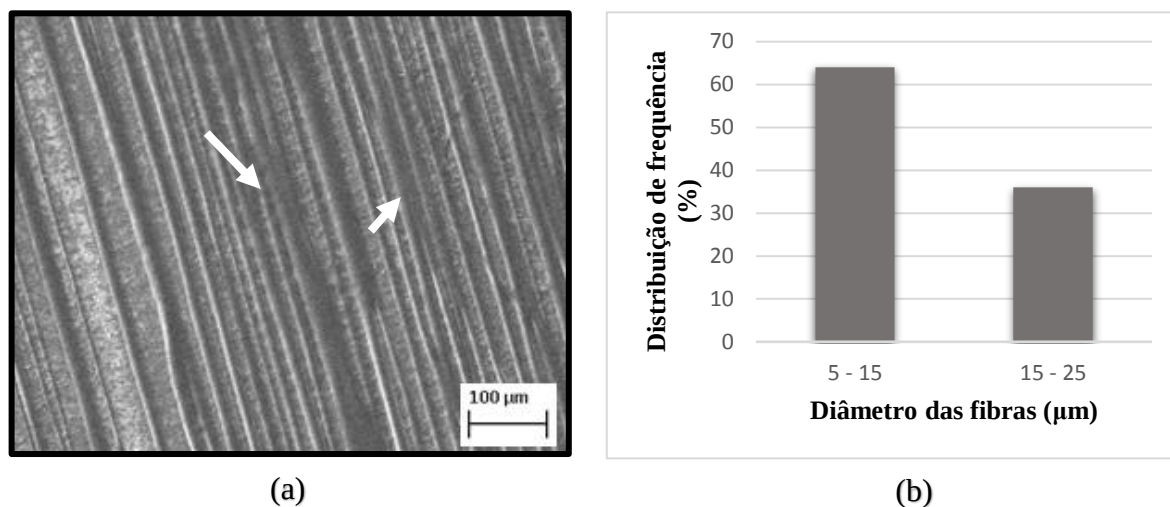
Fonte: autoria própria.

Figura 29 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m e (b) histograma de distribuição de frequência.



Fonte: autoria própria.

Figura 30 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m e (b) histograma de distribuição de frequência.



Fonte: autoria própria.

As mantas produzidas, utilizando-se das soluções preparadas com clorofórmio, apresentaram forte aderência com papel alumínio, entretanto, essas soluções obstruíram com menor frequência a agulha utilizada no processo apresentando, visivelmente, uma menor viscosidade e baixa volatilidade, quando comparadas com as soluções obtidas com tetrahydrofurano e diclorometano.

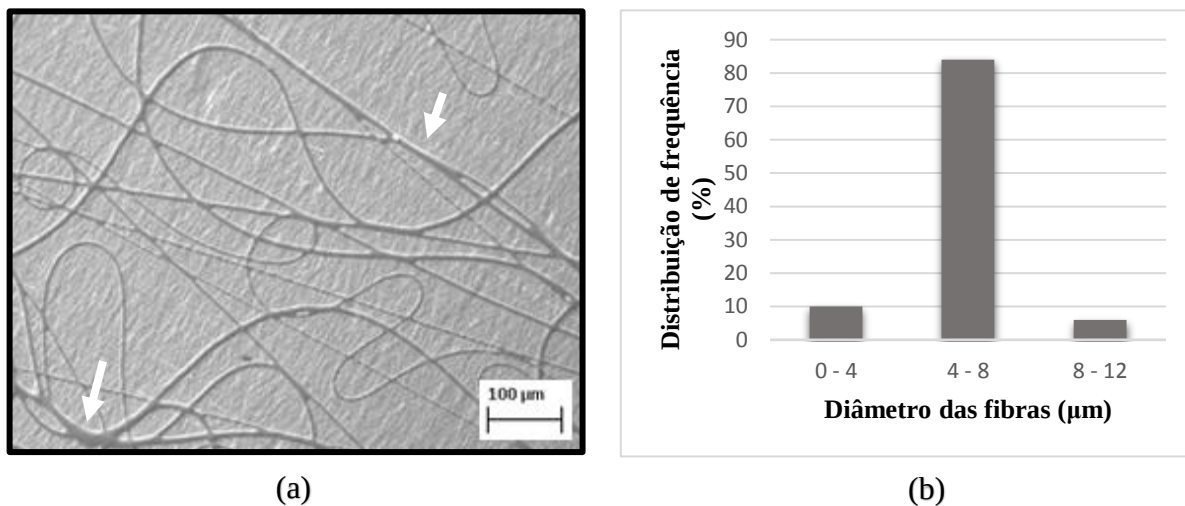
Nas Figuras 28 (b) e 30 (b) observa-se que a maior frequência de diâmetros encontra-se na faixa de 5 μm a 15 μm. Os diâmetros médios medidos das fibras foram de $(12,93 \pm 6,17)$ μm e $(13,79 \pm 3,89)$ μm nas mantas processadas, nas concentrações de 5% e 8% m/m, respectivamente. Já na Figura 29 (b) verifica-se que a maior frequência de diâmetros das fibras produzidas encontra-se na faixa de 15 μm a 25 μm, apresentando diâmetro médio de $(18,22 \pm 8,60)$ μm. Analisando-se as morfologias das fibras obtidas, observa-se que as mantas processadas a partir das soluções de 5% e 6% m/m mostram um valor de desvio padrão elevado, se comparadas com a solução de 8% m/m, indicando que as fibras produzidas não apresentam uma homogeneidade em suas configurações, e que as soluções de 6% e 8% m/m de poli(butadieno), exibiram menor quantidade de defeitos do tipo “junção”. Desta forma, optou-se pela utilização do clorofórmio como solvente e as soluções com concentrações de 6% e 8% para o estudo de diferentes valores de vazão e tensão.

4.1.3 Influência das variações da vazão e da tensão

A vazão e a tensão aplicados durante o processo de eletrofiação podem modificar significativamente a morfologia e o diâmetro das fibras obtidas. Dessa forma, avaliou-se, utilizando as soluções com concentrações de 6% e 8% m/m de BR, dois diferentes valores de vazão: 0,010 mL/min e 0,025 mL/min, sendo esse segundo valor observado no trabalho de Tian *et al* (2011); e quatro diferentes tensões: 15 kV, 18 kV, 21 kV e 24 kV.

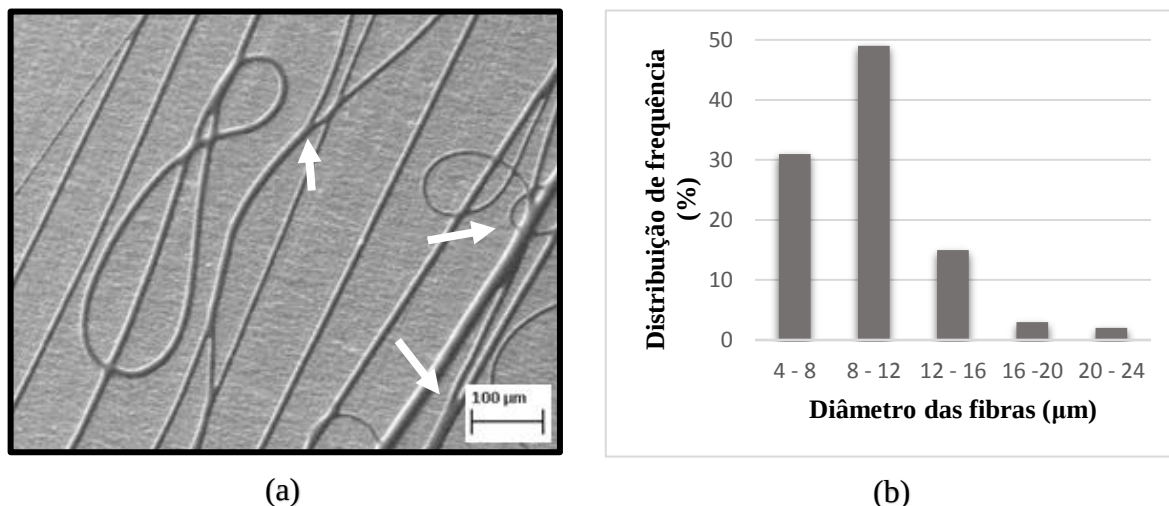
As Figuras 31, 32, 33 apresentam morfologias das mantas de poli(butadieno) obtidas a partir de soluções contendo 6% m/m de BR, vazão de 0,010 mL/min e tensões de 15 kV, 18 kV e 21 kV, respectivamente; e um histograma de distribuição de frequência em função do diâmetro das fibras. Nesse valor de vazão citado anteriormente, não se aplicou a tensão de 24 kV, pois quanto maior era a tensão aplicada no processo, mais a fibras produzidas se dispersavam, se depositando em localidades fora do coletor rotativo.

Figura 31 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,010 mL/min e tensão de 15 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.



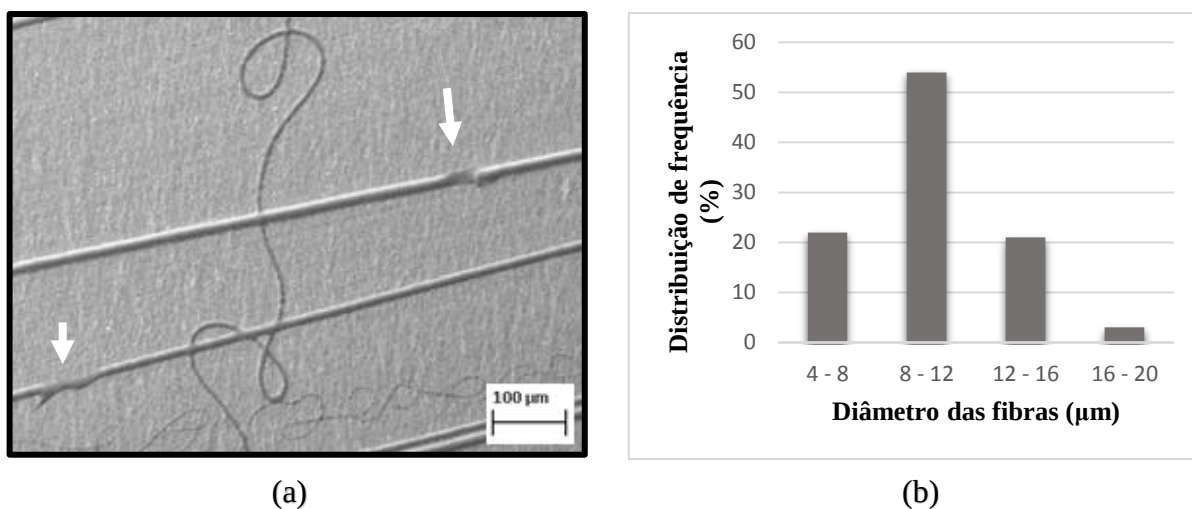
Fonte: autoria própria.

Figura 32 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,010 mL/min e tensão de 18 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.



Fonte: autoria própria.

Figura 33 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,010 mL/min e tensão de 21 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.



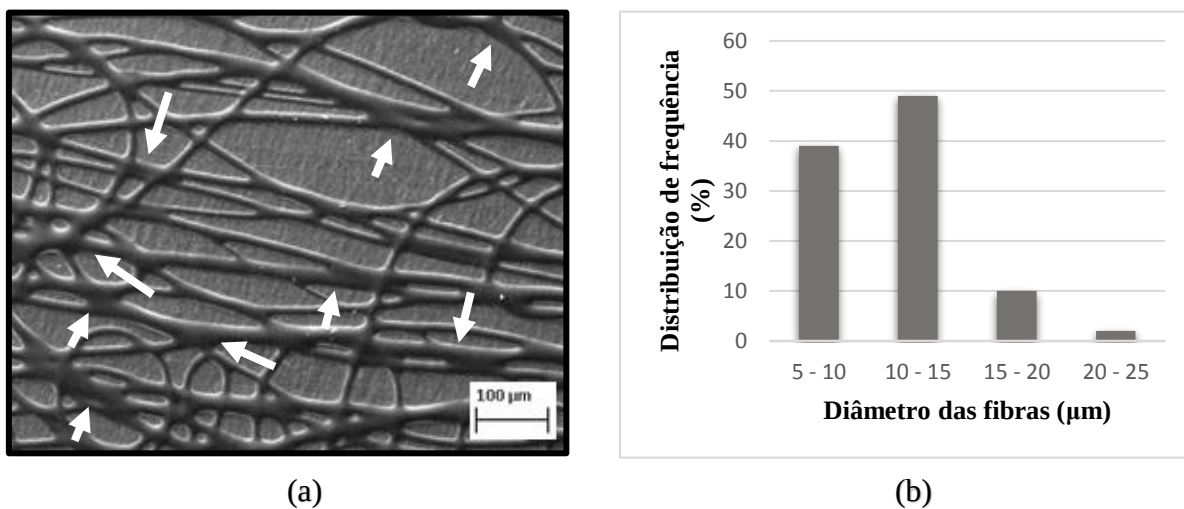
Fonte: autoria própria.

Nas Figuras 31 (a) e 32 (a), constatou-se que a morfologia das mantas exibiu pouca quantidade de defeito do tipo “junção de fibras” (assinalado pelas setas), sendo que na Figura 33 (a) esse defeito não ocorreu, porém observou-se que algumas fibras estão se rompendo, como indicado pelas setas.

A partir dos resultados obtidos neste estudo verificou-se, também, que a maior frequência de diâmetros, na Figura 31 (b), encontra-se na faixa entre 4 μm a 8 μm , enquanto que nas Figuras 32 (b) e 33 (b) a frequência de diâmetros está na faixa de 8 μm a 12 μm (considerando as tensões aplicadas de 18 kV e 21 kV, respectivamente). Pode também ser observado, de acordo com a Tabela 8, que aumentando a tensão houve aumento do diâmetro das fibras. Este comportamento não foi verificado por outros autores que eletrofiaram BR. Os trabalhos encontrados na literatura estudaram somente a influência da variação da concentração da solução no diâmetro das fibras (HAO, ZHANG, 2007; TIAN *et al*, 2011; ZHOU *et al*, 2016; FORENS *et al*, 2018).

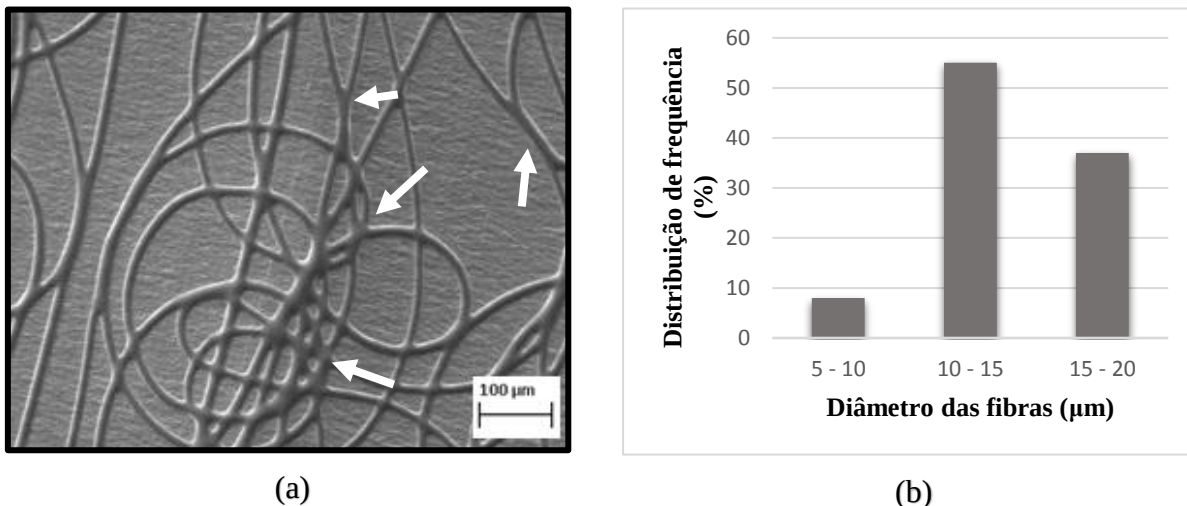
As Figuras 34, 35, 36 e 37 apresentam morfologias das mantas de BR obtidas a partir de soluções contendo 6% m/m de BR, vazão de 0,025 mL/min e tensões de 15 kV, 18 kV, 21 kV e 24 kV, respectivamente; e um histograma de distribuição de frequência em função do diâmetro das fibras.

Figura 34 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 15 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.



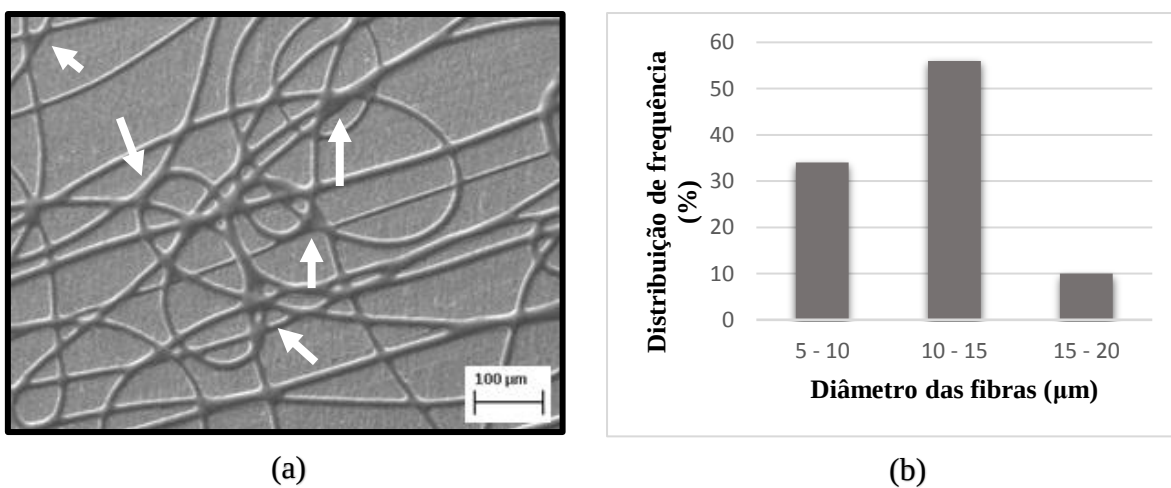
Fonte: autoria própria.

Figura 35 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 18 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.



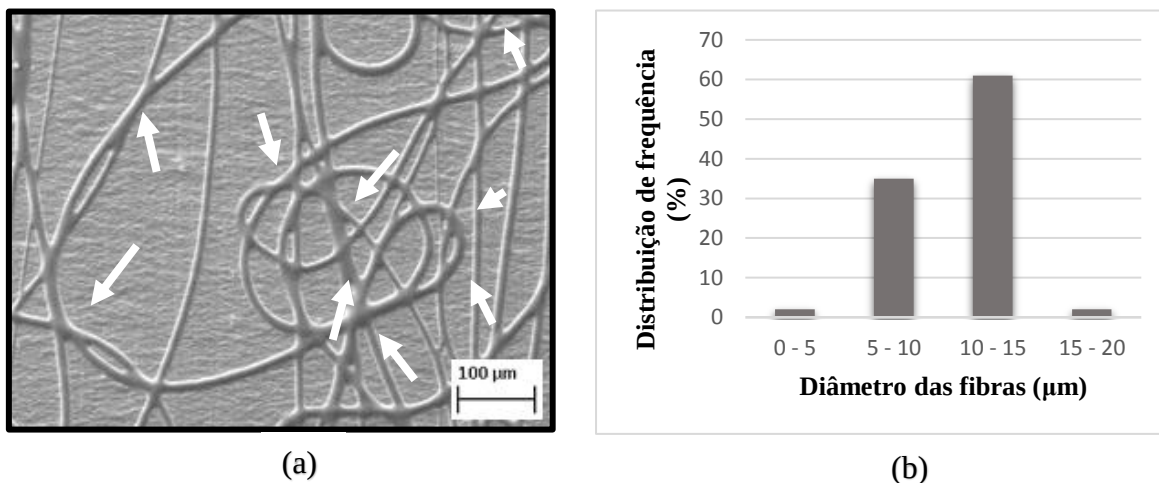
Fonte: autoria própria.

Figura 36 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 21 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.



Fonte: autoria própria.

Figura 37 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 6% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 24 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.



Fonte: autoria própria.

Verificou-se, a partir da Figura 34 (a), que a manta de poli(butadieno) produzida com a utilização da solução de 6% m/m, vazão de 0,025 mL/min e 15 kV apresentou grandes quantidades de defeitos do tipo “junção de fibras”, enquanto as mantas das Figuras 33 a 35 (a) exibiram esse defeito em menor quantidade.

Nas Figuras 34 até a 37 (b) observa-se que a maior frequência de diâmetros, para a vazão de 0,025 mL/min e para as quatro tensões utilizadas, encontra-se na faixa de 10 µm a 15 µm. A partir deste estudo foi também verificado que, quanto maior a tensão aplicada, o diâmetro da fibra aumentava muito pouco e, posteriormente, apresentava uma pequena diminuição (Tabela 8). Ou seja, a variação da tensão aplicada, utilizando-se esta vazão, 0,025 mL/min, não influenciou significativamente no diâmetro médio das fibras.

A Tabela 8 apresenta os valores de diâmetros médios (D_m) e desvios padrões (SD) obtidos para as mantas processadas com soluções de 6% m/m, nas vazões (Q) de 0,010 e 0,025 mL/min e diferentes tensões aplicadas (T).

Tabela 8 - Diâmetros médios (Dm) e desvios padrões (SD) das mantas processadas a 6% m/m de BR/clorofórmio variando-se a tensão e a vazão.

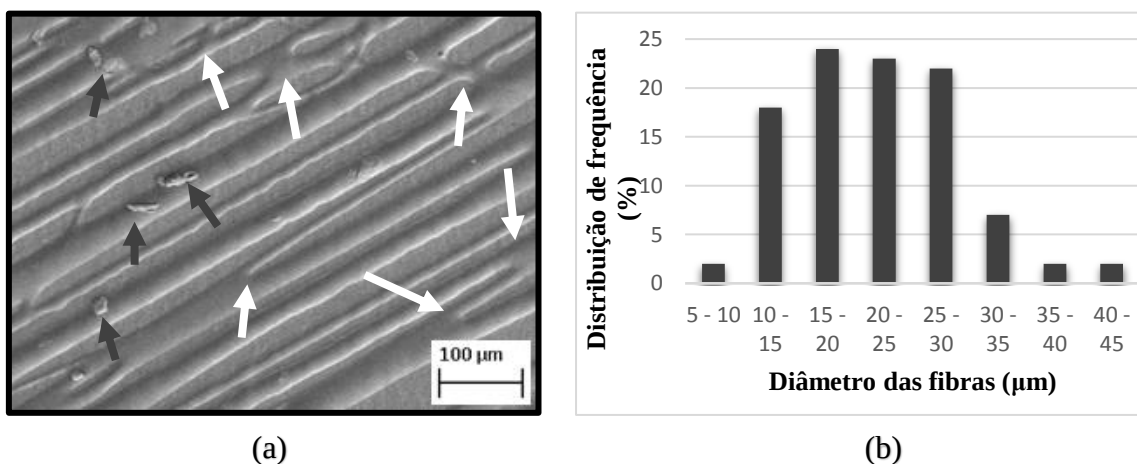
Amostra	Q (mL/min)	TE (kV)	Dm (μm)	SD (μm)
1	0,010	15	5,66	$\pm 1,53$
2		18	9,70	$\pm 3,44$
3		21	10,52	$\pm 2,87$
4	0,025	15	11,41	$\pm 3,39$
5		18	13,79	$\pm 2,12$
6		21	11,19	$\pm 2,25$
7		24	10,83	$\pm 2,38$

Fonte: autoria própria.

Também pode ser observado, a partir da Tabela 8, que quanto maior a vazão aplicada ao sistema, maior o diâmetro das fibras obtidas, aumentando também a presença de defeitos do tipo fusão de fibras. Ou seja, quanto maior a vazão, maior quantidade de solução que é ejetada da agulha que como consequência aumenta o diâmetro das fibras e modifica também o comportamento do jato, gerando alguns defeitos.

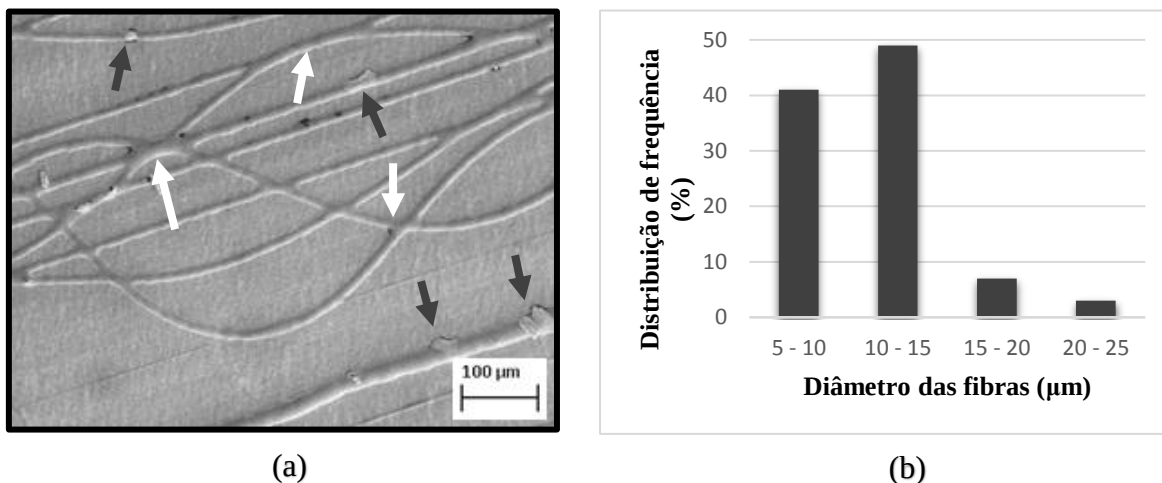
As Figuras 38, 39 e 40 exibem morfologias das mantas de BR processadas a partir de soluções contendo 8% m/m de poli(butadieno), vazão de 0,010 mL/min e tensões de 15 kV, 18 kV e 21 kV, respectivamente; e um histograma de distribuição de frequência em função do diâmetro das fibras. No valor de vazão citado anteriormente, não se empregou a tensão de 24 kV, visto que, quanto maior era a tensão aplicada no processo, mais as fibras obtidas se depositavam em localidades metálicas fora da direção do coletor.

Figura 38 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,010 mL/min e tensão de 15 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.



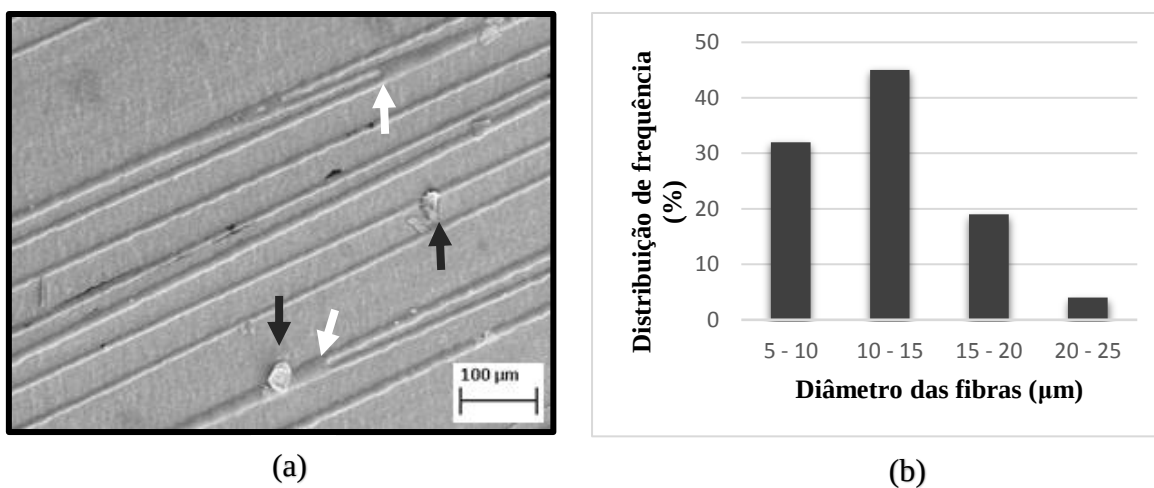
Fonte: autoria própria.

Figura 39 - (a) Morfologia de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,010 mL/min e tensão de 18 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.



Fonte: autoria própria.

Figura 40 - (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,010 mL/min e tensão de 21 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.



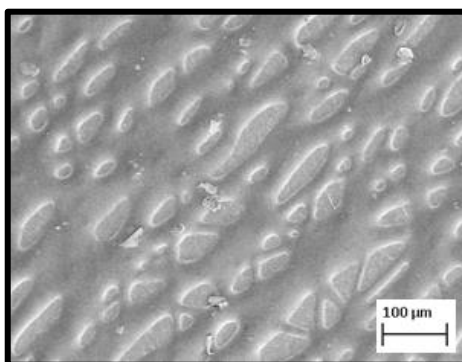
Fonte: autoria própria.

A partir das Figuras 38 a 40 (a) foi possível observar a existência de defeitos dos tipos “junções de fibras” (indicados pelas setas brancas) e “material seco” (referentes as setas pretas). Na Figura 38 (b) notou-se que a maior frequência de diâmetros, para a vazão de 0,010 mL/min e tensão aplicada de 15 kV, é encontrada na faixa de 15 µm a 20 µm. Já nas Figuras 37 (b) e 38 (b) a mais elevada frequência de diâmetros, para a vazão de 0,010 mL/min e as tensões de 18 kV e 21 kV, respectivamente, esta faixa encontra-se de 10 µm a 15 µm. Verificou-se também,

segundo a Tabela 9, utilizando a concentração de 8% m/m do elastômero, para as mantas obtidas na vazão de 0,010 mL/min, que com o aumento da tensão aplicada houve um decréscimo no diâmetro das fibras de até 48,6%.

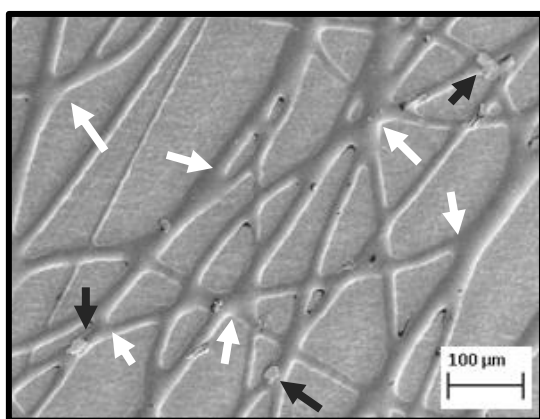
As Figuras 41 a 44 estão relacionadas com a morfologia das mantas obtidas a partir das soluções de 8% m/m de BR, vazão de 0,025 mL/min e tensões aplicadas de 15 kV, 18 kV, 21 kV e 24 kV, respectivamente; e um histograma de distribuição de frequência em função do diâmetro das fibras. Para a morfologia obtida a partir da amostra eletrofiada com a tensão de 15 kV (Figura 41), não foi possível realizar a medida dos diâmetros das fibras, pois a manta neste caso, apresentou morfologia sem fibras definidas, com muitas junções das mesmas em toda sua extensão.

Figura 41 – Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 15 kV.

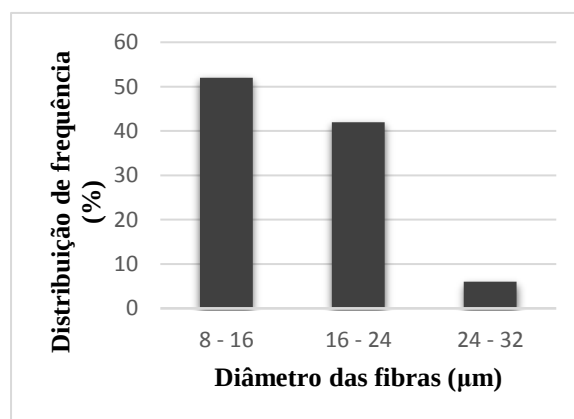


Fonte: autoria própria.

Figura 42 – (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 18 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.



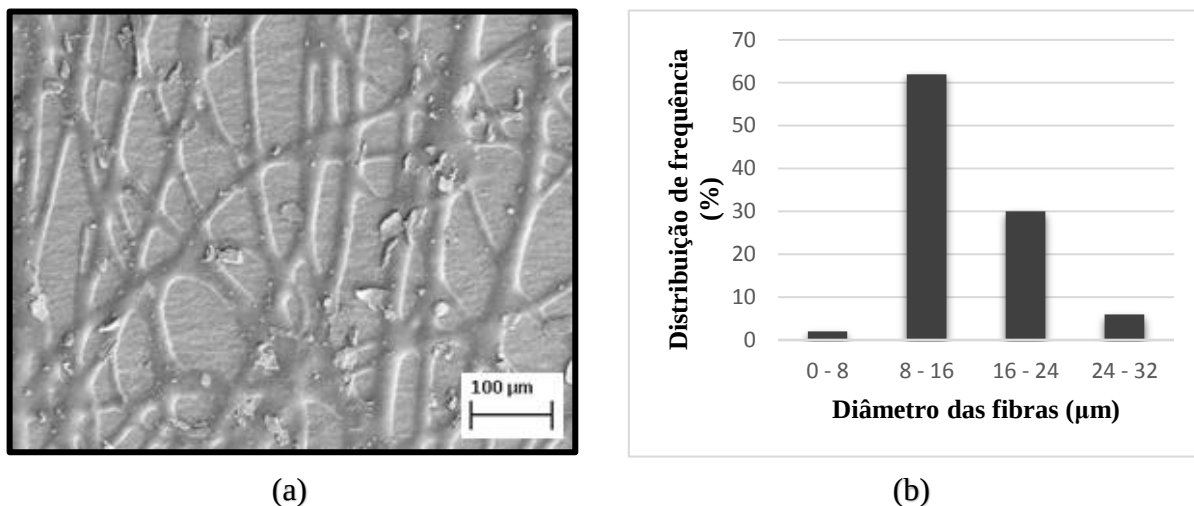
(a)



(b)

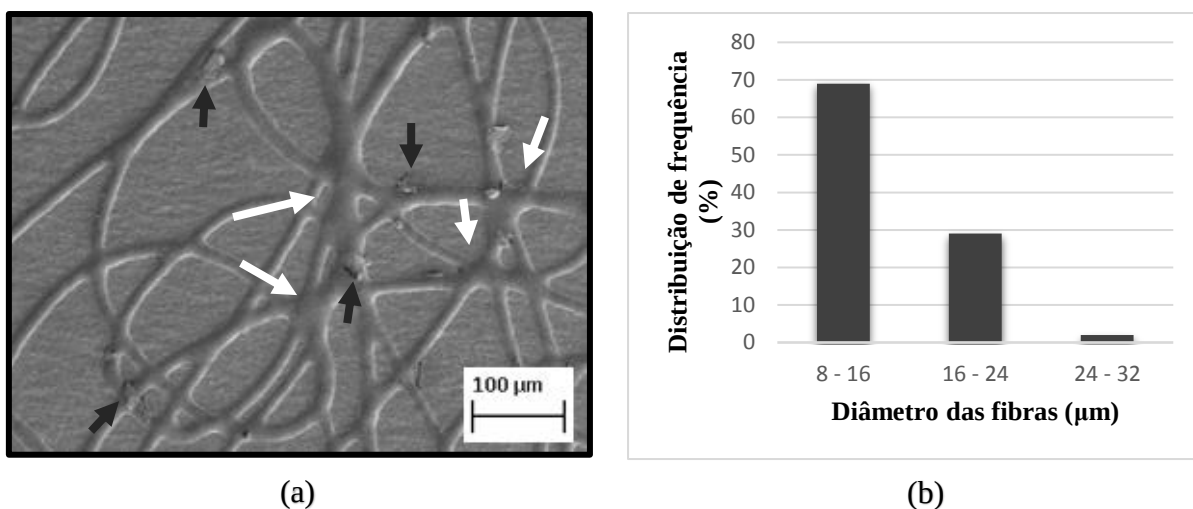
Fonte: autoria própria.

Figura 43 – (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 21 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.



Fonte: autoria própria.

Figura 44 – (a) Morfologia da manta de poli(butadieno) obtida a partir da solução BR/clorofórmio na concentração de 8% m/m, vazão de 0,025 mL/min e tensão de 24 kV e (b) histograma de distribuição de frequência.



Fonte: autoria própria.

Nas Figuras 42 (a) e 44 (a), constatou-se a existência de defeitos dos tipos “junções de fibras” (setas brancas) e “material seco” (setas pretas), porém na Figura 43 (a) esses dois tipos de defeitos apareceram em toda a extensão da manta e em grande quantidade. Verificou-se nas Figuras 42 (b), 43 (b) e 44 (b) que a maior frequência de diâmetros, para essas três tensões utilizadas, encontra-se na faixa de 8 μm a 16 μm . Foi também observado que utilizando-se a

vazão de 0,010 mL, e aumentando a tensão aplicada no sistema, o diâmetro da fibra diminuía, porém, de forma pouco significativa. Desta forma, também neste caso, a tensão não influenciou significativamente no diâmetro médio das fibras.

A Tabela 9 exibe os valores de diâmetros médios (Dm) e desvios padrões (SD) obtidos para as mantas processadas com soluções de 8% m/m, nas vazões (Q) de 0,010 e 0,025 mL/min e diferentes tensões (T).

Tabela 9 - Diâmetros médios (Dm) e desvios padrões (SD) das mantas processadas a 8% m/m de poli(butadieno)/clorofórmio variando-se a tensão e a vazão.

Amostra	Q (mL/min)	TE (kV)	Dm (µm)	SD (µm)
1	0,010	15	21,57	± 2,26
2		18	11,09	± 2,49
3		21	12,06	± 3,71
4	0,025	18	16,33	± 3,99
5		21	15,32	± 4,92
6		24	14,54	± 3,32

Fonte: autoria própria.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 9, foi observado que quanto maior a tensão aplicada ao sistema, comparando-se os mesmos valores de vazões estudados, menor o diâmetro das fibras obtidas, porém, maior a quantidade de defeitos do tipo fusão de fibras, como verificado nas Figuras 42 a 44.

Comparando-se as Tabelas 5 e 6, para as diferentes concentrações de soluções avaliadas, para os mesmos valores de vazão e tensão aplicados, observou-se que quanto maior a concentração utilizada, maior média de diâmetro de fibras as mantas processadas apresentavam.

Tian *et al* (2011) produziram mantas de BR a partir de soluções BR/THF nas concentrações de 4%, 8%, 10% e 12% em massa. Os autores verificaram que para a concentração de 4% quase não houve a formação de fibras. Quando a concentração foi aumentada para 8% as fibras produzidas apresentaram muitos defeitos do tipo contos. Ainda neste estudo, com a concentração de 10% da solução foram obtidas fibras de poli(butadieno) uniformes com diâmetros entre 5 e 10 µm. Já com o aumento da concentração para 12%, não se observou alteração relevante da morfologia das fibras eletrofiadas. Neste projeto de pesquisa, também foi verificado que se aumentando a concentração, os defeitos diminuía. No entanto, diferente do comportamento observado por Tian *et al*, foi verificado aumento significativo no diâmetro das fibras com o aumento da concentração.

Hao e Zhang (2007) que processaram mantas de 1,2 polibutadieno sindiotático (s-PB) a partir de soluções de s-PB em diclorometano nas concentrações de 1% até 6% em massa, verificaram que a solução na concentração de 1% não produziu fibras e sim estruturas de meia esfera porosa no processo de eletrofiação. Nas concentrações de 2% e 3% em massa, observou-se a presença de defeitos do tipo gotas, sendo obtidas fibras homogêneas e cilíndricas utilizando soluções com concentrações superiores a 4%, apresentando diâmetros de fibras variando entre 90 nm a 190 nm. Portanto, soluções com concentrações acima 4%, foram verificadas pelos autores como sendo as melhores para obtenção de mantas com fibras sem defeitos.

Desta forma, a partir dos resultados obtidos neste trabalho optou-se em processar compósitos utilizando duas condições extremas de processamento das mantas. Uma condição considerando a obtenção de fibras com menores diâmetros possíveis e outra condição que resultou na obtenção de fibras com maiores diâmetros. Para ambos os casos, foram utilizadas as seguintes condições: vazão de 0,010 mL/min; tensão aplicada de 15 kV; distância de trabalho de 13 cm; duas seringas com agulhas de L/D = 25/1,0 mm, rotação do cilindro de 65 rpm; umidade do ar entre 40% a 50%; e tempo de coleta de 6 h 30 min. Porém, foram utilizadas duas concentrações diferentes: 6% m/m (condição 2), que produziu fibras com diâmetros de $(5,66 \pm 1,53) \mu\text{m}$ e de 8% m/m (condição 3), que obteve fibras com diâmetros de $(21,57 \pm 2,26) \mu\text{m}$.

4.2 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS ESTRUTURAIS

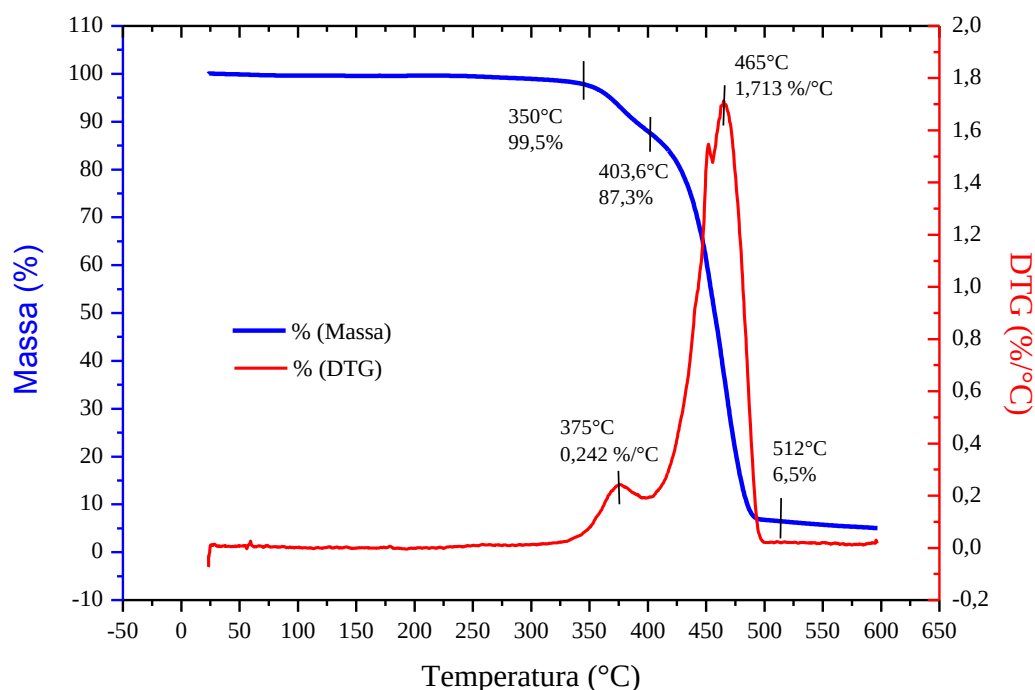
O processamento dos compósitos estruturais, a partir da utilização de sistemas pré-impregnados de resina epóxi e fibra de carbono com a introdução de mantas de poli(butadieno) eletrofiadas, foi realizado via moldagem por compressão a quente. Essa etapa do trabalho abrangeu primeiramente, a avaliação por análises térmicas (DSC e TGA) das melhores condições de processamento para o levantamento de um ciclo de cura adequado, a confecção de corpos de provas com diferentes dimensões e composições de camadas da manta eletrofiada (provenientes para cada ensaio a ser realizado durante o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa), assim como, da avaliação da qualidade do laminado processado a partir de ensaios por digestão ácida, microscopia e ultrassom.

4.2.1 Levantamento do ciclo de cura apropriado

Para um estudo mais sistemático abordando o levantamento do ciclo de cura a ser utilizado neste trabalho, análises de TGA e DSC foram realizadas em amostras de mantas de poli(butadieno) eletrofiadas e nos pré-impregnados de resina epóxi/fibras de carbono.

A Figura 45 apresenta os principais resultados provenientes da degradação térmica da manta de poli(butadieno) produzida via processo de eletrofiação, obtidos a partir da análise termogravimétrica (TGA), sob atmosfera de nitrogênio.

Figura 45 – Curva de TGA/DTG da manta de poli(butadieno).



Fonte: autoria própria.

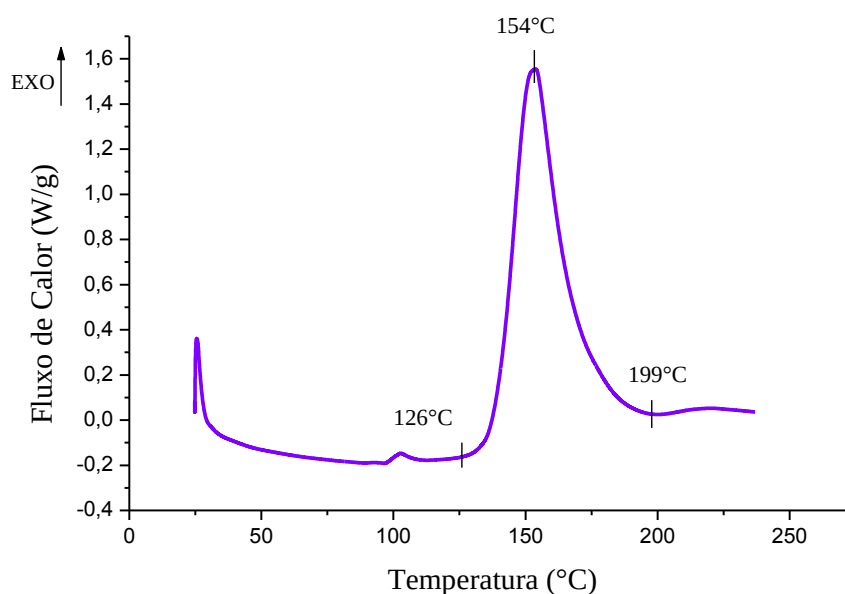
De acordo com os dados apresentados na Figura 45, a degradação térmica do poli(butadieno) ocorre em pelo menos 3 estágios, sendo estes: 1º estágio - presença do solvente; 2º estágio - degradação do poli(butadieno) com a formação de voláteis, e 3º estágio - degradação do poli(butadieno) com formação de gases, como identificados segundo os resultados da DTG. Inicialmente, verifica-se, uma perda de massa de 0,5% na curva TGA até a temperatura de 350°C. Esta variação ocorre, possivelmente, devido à presença do clorofórmio (solvente utilizado durante o processo de eletrofiação), pois, de acordo com a literatura, a

temperatura de ebulição do mesmo é de 61°C (PORTANTIOLO, 2011). Na temperatura de 350°C, tem-se o início da primeira etapa da degradação do poli(butadieno), como constatado pela curva da DTG, a qual foi finalizada a uma temperatura de 404°C, com perda de massa de cerca de 12,2%, indicando a formação de compostos voláteis como o xileno, segundo o trabalho de Gupte e Madras (2004). E após essa primeira degradação, observada a partir da curva de TGA, tem-se uma perda de massa gradual do elastômero até a temperatura de 512°C, indicando a formação de gases como o metano (GUPTE, MADRAS, 2004). A perda de massa do poli(butadieno) se inicia na temperatura de 404°C e vai até aproximadamente 512°C, conforme também relatado em outros trabalhos. (GUPTE; MADRAS, 2004; SANGLAR; QUOC; GRENIER-LOUSTALOT, 2010).

A partir deste estudo inicial, envolvendo a análise por TGA da manta de poli(butadieno), produzida via processo de eletrofiação, pode-se concluir que durante o processamento via moldagem por compressão a quente, temperaturas de até 300°C não irão ocasionar problemas de degradação deste material, o que comprometeria a qualidade do laminado a ser avaliado.

As Figuras 46, 47 e 48 apresentam as curvas de DSC (dinâmica e isotérmicas, respectivamente), do *prepreg* utilizado para o processamento dos compósitos laminados.

Figura 46 – Curva de DSC no modo dinâmico do pré-impregnado de fibra de carbono e resina epóxi.



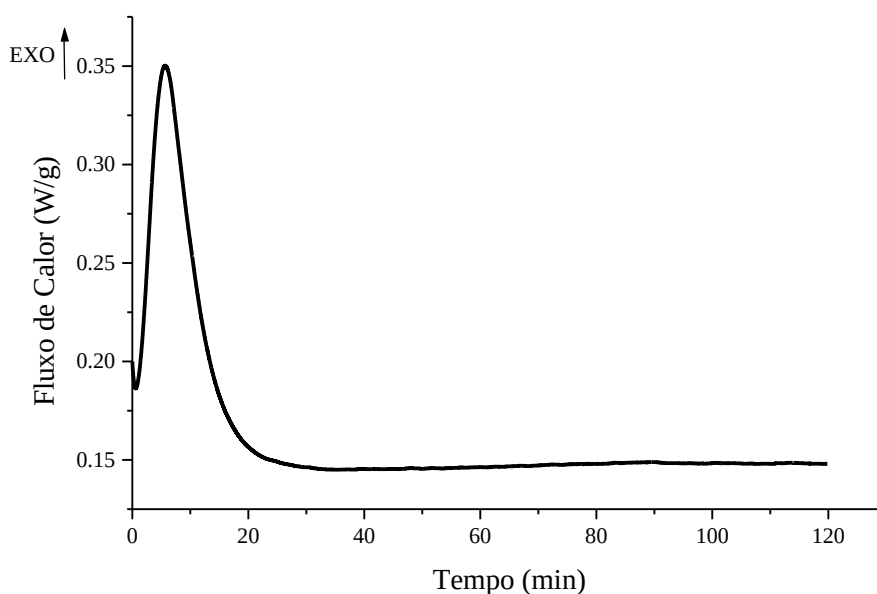
Fonte: autoria própria.

A partir dos resultados provenientes da Figura 46 é possível observar que a cura da resina epóxi se inicia a aproximadamente 126°C, e atinge seu pico máximo em 154°C.

Desta forma, visando estabelecer um ciclo de cura adequado para a laminação dos compósitos estruturais, dois patamares foram utilizados: um primeiro envolvendo a cura inicial do material a 125°C e outro envolvendo a finalização da cura do compósito a 150°C.

A Figura 47 apresenta o resultado da curva de DSC no modo isotérmico do pré-impregnado a 125°C. Como pode ser observado, considerando esta temperatura, a cura completa do material ocorreu em aproximadamente 30 min, indicando que o tempo de 2 h para o processamento do material na prensa seria suficiente para garantir esta cura, já que para a produção dos compósitos há uma maior quantidade de *prepreg* utilizado em comparação com a quantidade de material utilizado para a realização da análise de DSC.

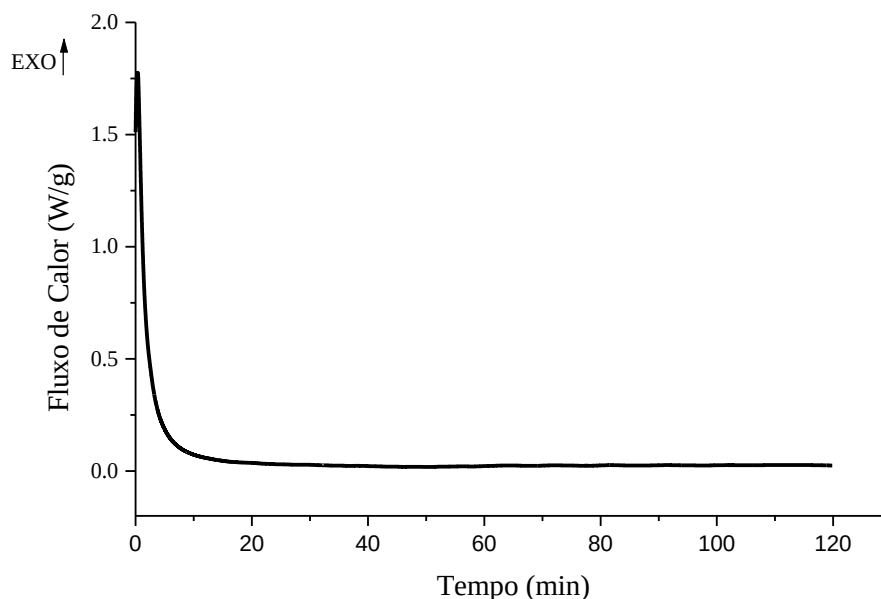
Figura 47 – Curva de DSC no modo isotérmico obtida a 125°C do *prepreg* de fibra de carbono e resina epóxi.



Fonte: autoria própria.

Já a Figura 48 exibe a curva de DSC no modo isotérmico do pré-impregnado a 150°C, apresentando que a esta temperatura todo o material já se apresentava curado.

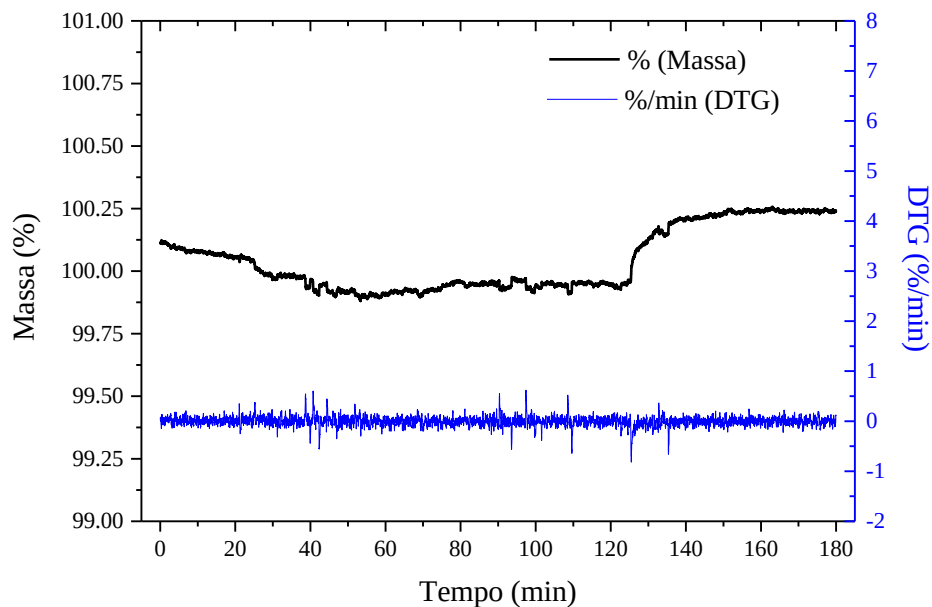
Figura 48 – Curva isotérmica a 150°C do *prepreg* de fibra de carbono e resina epóxi.



Fonte: autoria própria.

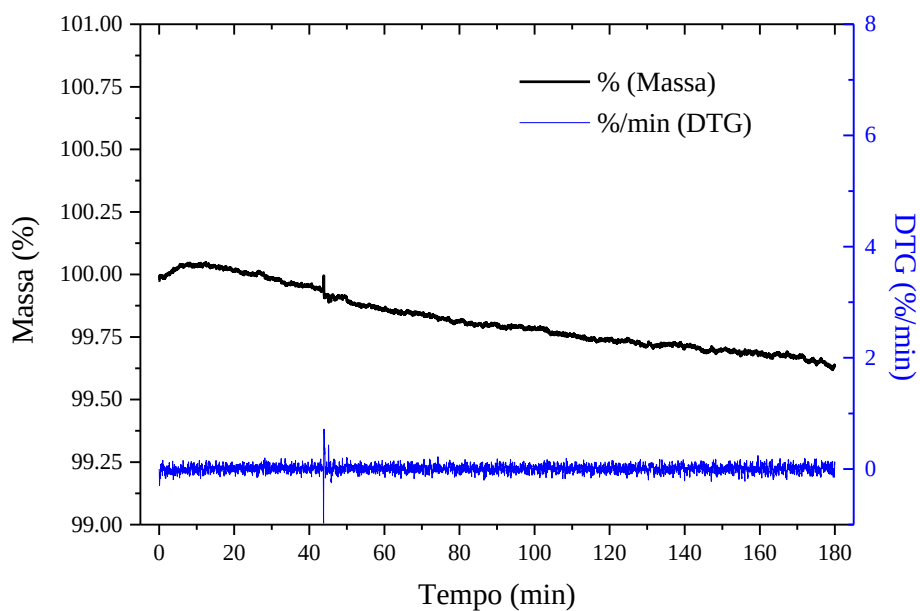
Nas Figuras 49 e 50 são apresentados os resultados do TGA no modo isotérmico do *prepreg* a 150°C, por 3 horas, em atmosfera de nitrogênio e de ar sintético, respectivamente. A partir desses resultados foi possível verificar que ocorreram perdas e absorções de umidade no material, porém demonstrando valores insignificantes, durante as 3 h de análise. Como pode ser observado, na Figura 49, análise feita em presença de nitrogênio, não há a degradação do pré-impregnado. Primeiramente ocorre uma perda de umidade de 0,12% e depois uma absorção da mesma de 0,26%, com relação a massa de 100% analisada. Na Figura 50, a análise realizada em presença de ar sintético, também não ocorre a degradação do *prepreg*, primeiro ocorre uma absorção de umidade de 0,05% e depois uma perda da mesma de 0,38%.

Figura 49 – Curva de TGA da amostra de *prepreg* em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: autoria própria.

Figura 50 – Curva de TGA da amostra de *prepreg* em atmosfera de ar.



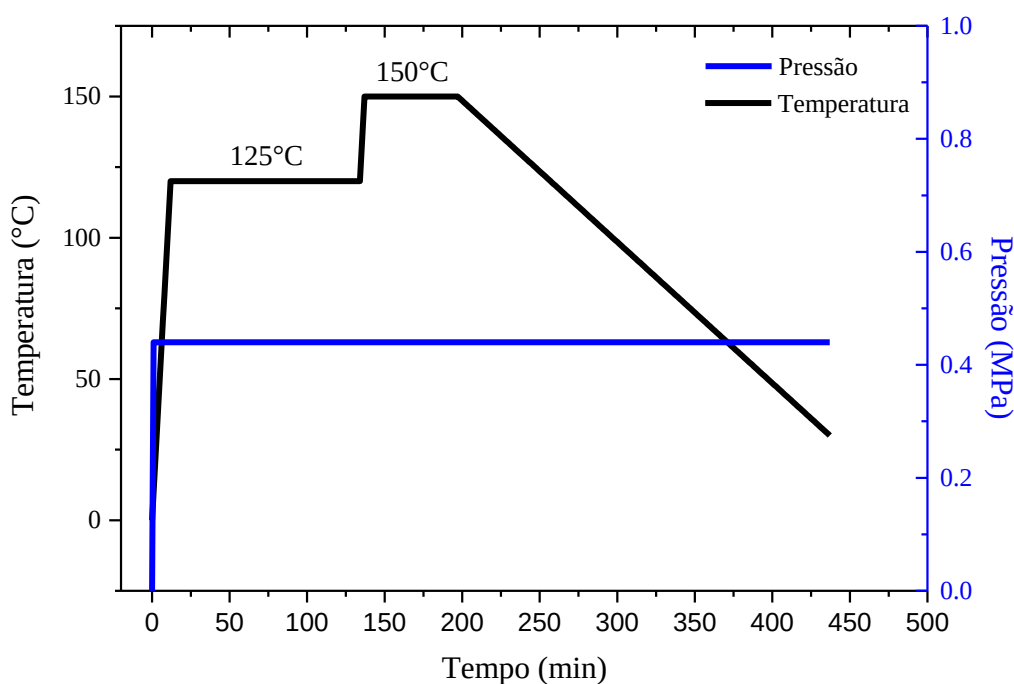
Fonte: autoria própria.

Portanto, a partir das análises de TGA do pré-impregnado, pode ser concluído que o processamento dos compósitos, via moldagem por compressão a quente, pode ser realizado com

a utilização de um primeiro patamar a uma temperatura de 125°C, por 2 h, em que a taxa de aquecimento foi de 10°C/min, e um segundo patamar a 150°C, por 1 h, sendo a taxa de resfriamento de 2°C/min.

Baseando-se nos dados levantados a partir das análises térmicas anteriormente apresentadas, foi obtido e utilizado o ciclo de cura da Figura 51, onde o laminado foi submetido constantemente a pressão de 0,44 MPa (valor baseado em trabalhos disponíveis na literatura) (SILVEIRA *et al*, 2017; CONEJO, 2019).

Figura 51 – Ciclo de cura utilizado para a obtenção dos compósitos de fibra de carbono/resina epóxi/microfibras.



Fonte: autoria própria.

O posicionamento das camadas da manta eletrofiada durante a laminação do compósito foi realizado de forma diferenciada, dependendo de cada ensaio a ser realizado. A Tabela 10 apresenta esta diferenciação.

Tabela 10 – Posicionamento das camadas da manta de BR, dependendo que cada ensaio realizado.

Ensaio	Digestão ácida, DMA, excitação por impulso e ILSS	ENF	Inspeção acústica por ultrassom e impacto
Configurações (CF)	CF1 [0] ₁₈ , CF2 [0 ₉ /BRd/0 ₉], CF3 [0 ₉ /BRD/0 ₉], CF4 [0 ₆ /BRd/0 ₆] e CF5 [0 ₆ /BRD/0 ₆] (Tabela 6)	CF1 [0] ₁₈ , CF2 [0 ₉ /BRd/0 ₉] e CF3 [0 ₉ /BRD/0 ₉] (Tabela 6), as quais foram processadas com uma folha de alumínio entre as camadas centrais, objetivando direcionar a propagação da trinca	CF6 [0] ₂₄ CF7 BRd [0] ₂₄ e CF8 BRD[0] ₂₄ (Tabela 6)

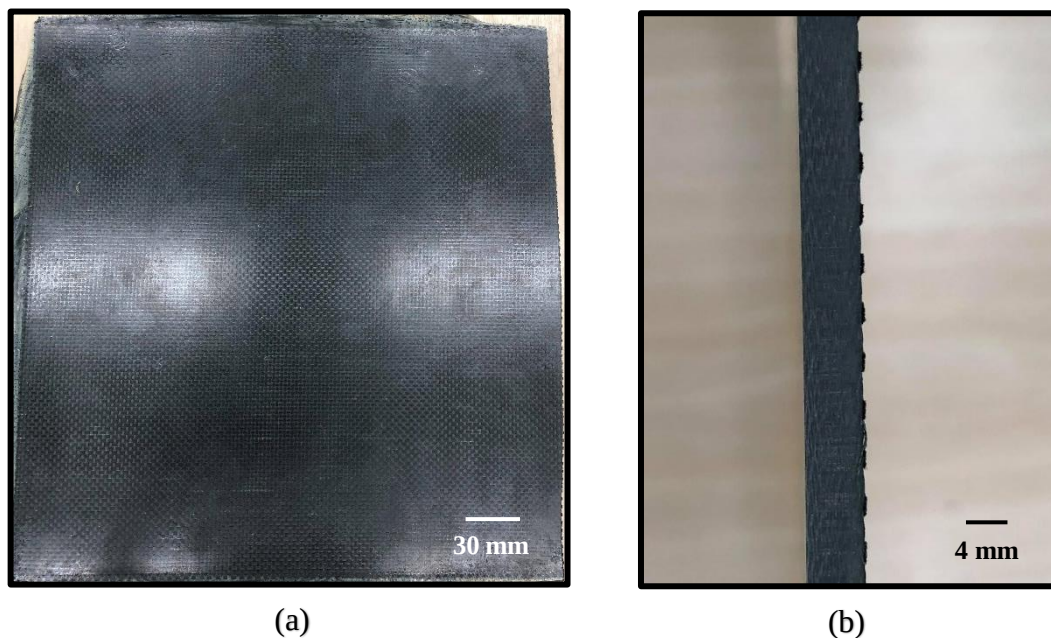
Fonte: autoria própria.

Desta forma, para os ensaios de ILSS, ENF, DMA, excitação por impulso e digestão ácida, as mantas permaneceram posicionadas apenas na parte central do laminado. Já para os ensaios de inspeção acústica por ultrassom e impacto as mantas foram posicionadas na primeira camada do laminado. Amostras com duas espessuras foram obtidas, visando atender aos diferentes ensaios mecânicos e físico-químicos. Desta forma, foram processadas amostras com empilhamento de 24 camadas do *prepreg*, resultando em uma espessura nominal de 4 mm e também amostras com 18 camadas, neste caso resultando em uma espessura de 3 mm.

Optou-se, para efeitos de comparação, processar compósitos sem as mantas de poli(butadieno) (condição 1) e com as mantas de menor (condição 2) e maior (condição 3) diâmetro médio das fibras.

A Figura 52 apresenta a ilustração de um compósito laminado, formado a partir do pré-impregnado de fibra de carbono e resina epóxi e uma camada da manta de poli(butadieno), eletrofiada a partir dos parâmetros da condição 2, de tamanho 300 x 300 mm, processado por moldagem por compressão a quente.

Figura 52 – (a) compósito laminado via moldagem por compressão à quente, placa de 300 x 300 mm; (b) espessura final do compósito em questão.



Fonte: autoria própria.

4.2.2 Avaliação da qualidade do laminado processado

Com o intuito de avaliar a qualidade do laminado processado, análises por digestão ácida, por microscopia e por inspeção por ultrassom foram realizadas.

A Tabela 11 apresenta os resultados provenientes dos ensaios de digestão ácida, realizados nos compósitos com configurações de CF1 a CF5 (Tabela 6), segundo a norma ASTM D3171-15.

Tabela 11 – Resultados provenientes dos ensaios por digestão ácida, sendo V_R = teor de reforço, em porcentagem de volume; V_m = conteúdo de matriz, em porcentagem de volume, e V_v = volume de vazios.

Configurações (CF)	V_R (%)	V_m (%)	V_v (%)
CF1 [0]₁₈	76,16 ± 5,25	20,88 ± 6,76	2,96 ± 1,66
CF2 [0₉/BRd/0₉]	68,07 ± 12,50	27,31 ± 8,72	4,62 ± 4,06
CF3 [0₉/BRD/0₉]	71,63 ± 4,74	23,77 ± 3,72	4,60 ± 1,52
CF4 [0₆/BRd/0₆]	72,01 ± 11,45	22,57 ± 10,30	5,42 ± 1,99
CF5 [0₆/BRD/0₆]	70,95 ± 2,76	23,69 ± 1,74	5,37 ± 1,09

Fonte: autoria própria.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 11, com relação ao volume de vazios, a amostra de configuração CF1[0]₁₈ foi aquela que apresentou o menor conteúdo de poros (2,96%). Porém, os resultados provenientes da amostra com configuração CF2[0₉/BRd/0₉] foram imprecisos, uma vez que esta apresentou um elevado desvio padrão. O maior volume de poros, apresentados nas demais configurações, pode ser atribuído à presença das mantas de poli(butadieno), as quais contribuíram para aparecimento de vazios nos compósitos processados.

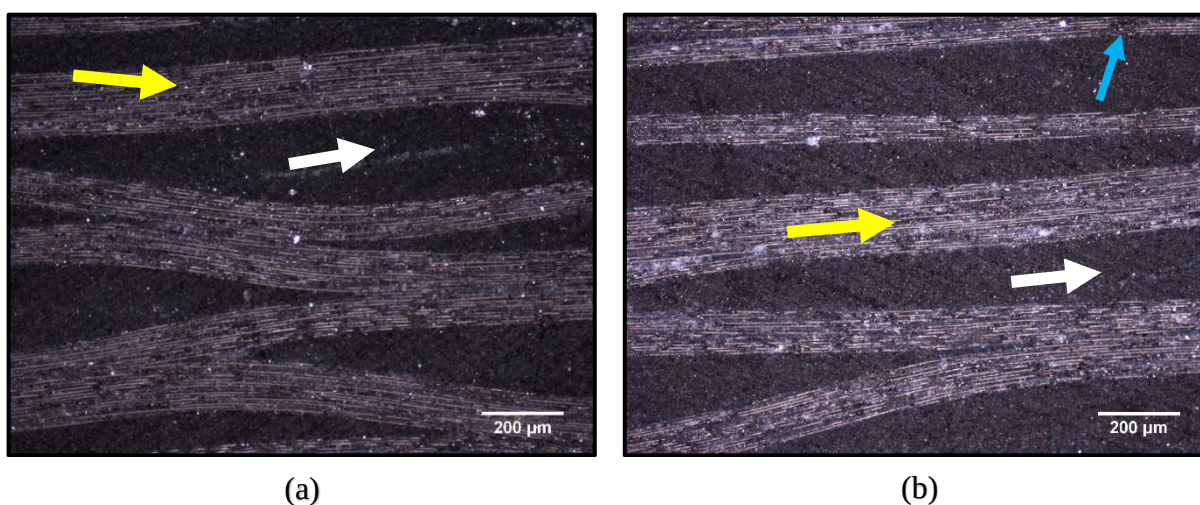
Segundo a Tabela 11, pode-se verificar que o compósito que apresentou maior percentual de volume de reforço, foi o compósito com configuração CF1[0]₁₈ (76,16%), sendo que a princípio, o pré-impregnado utilizado possuía configuração de 60%, em volume de reforço e 40%, em volume de resina epóxi, porém, durante o processamento dos compósitos em questão, ocorreu vazamento de resina epóxi, o que pode explicar a elevação do teor de reforço. Observa-se também, na Tabela 11, que os compósitos contendo a manta de BR (configurações de CF2 a CF5), obtiveram um volume de reforço menor, se comparado com o compósito fabricado sem as mantas de BR. Este comportamento, pode estar relacionado com a presença das mantas, levando em conta que estas permitiram que uma menor quantidade de resina epóxi se dispersasse, acarretando em um menor vazamento da mesma.

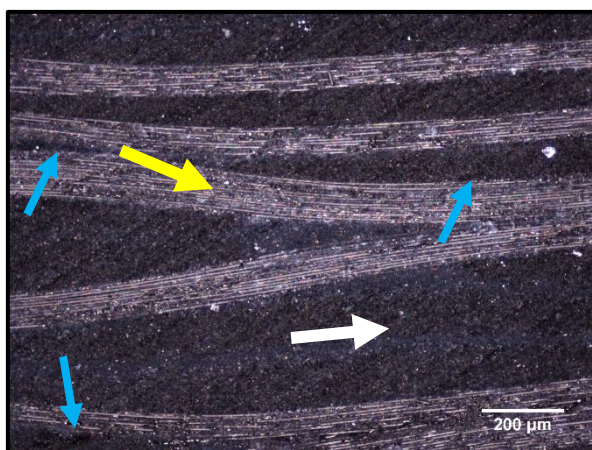
Ainda, com relação a Tabela 11, é possível observar que os compósitos com configurações CF3 [0₉/BRD/0₉] e CF5[0₆/BRD/0₆], os quais possuem maior diâmetro de fibras de BR eletrofiadas, apresentaram nos resultados de teor de reforço, conteúdo de matriz e volume de vazio, valores de desvios padrão menores quando comparado com as outras configurações, indicando que as mantas presentes nos mesmos melhoraram a homogeneização dos resultados obtidos, e que ainda, o compósito que apresentou menor valor de desvio-padrão, para todos os

resultados exibidos, foi o com configuração CF5 [0₆/BRD/0₆], o qual possui seis camadas da manta de BR na parte interna do mesmo, indicando que quanto maior a quantidade de camadas de poli(butadieno), mais homogêneo são os valores obtidos, porém, essa configuração exibiu um dos maiores valores no volume de vazios (5,37%). Segundo Montoro e Cioffi (2015), a quantidade de percentual máxima aceitável é < 2% para o volume de vazios em compósitos com aplicação estrutural, e em todas as configurações de compósitos produzidas esse valor ultrapassou os 2%. Entretanto, considerando os desvios padrão, as amostras de configurações CF1[0]₁₈ e CF3 [0₉/BRD/0₉] seriam aceitáveis.

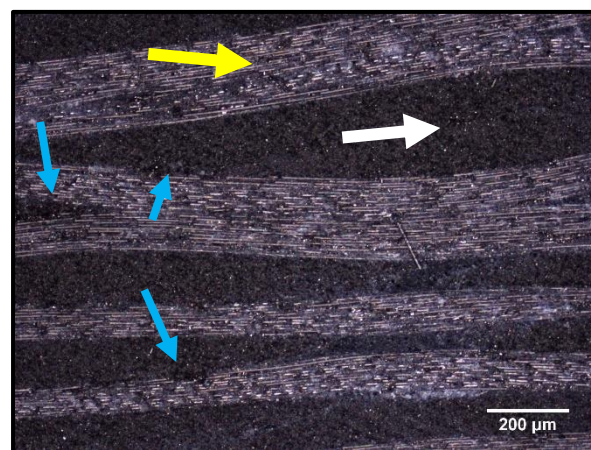
Com o intuito de avaliar a morfologia dos laminados processados, análises por microscopia óptica foram realizadas. A análise por microscopia óptica possibilita a observação da distribuição das fibras e resina no interior dos laminados fabricados permitindo verificar a compactação das camadas nos compósitos. As micrografias apresentadas na Figura 53 são representativas do padrão de qualidade alcançado devido a compactação das camadas dos laminados curados, a partir da técnica de moldagem por compressão a quente, em que as setas amarelas indicam as camadas de fibras de carbono, as quais são preenchidas pela resina epóxi (setas brancas). Já as setas azuis mostram algumas partes no material que não foram preenchidas pela resina, ou seja, indicam a presença de alguns vazios nos laminados. Esta análise demonstra a boa qualidade dos compósitos produzidos.

Figura 53 – Micrografias dos compósitos de (a) configuração CF1[0]₁₈, (b) configuração CF2 [0₉/BRd/0₉], (c) configuração CF3 [0₉/BRD/0₉], (d) configuração CF4[0₆/BRd/0₆] e (e) configuração CF5 [0₆/BRD/0₆].

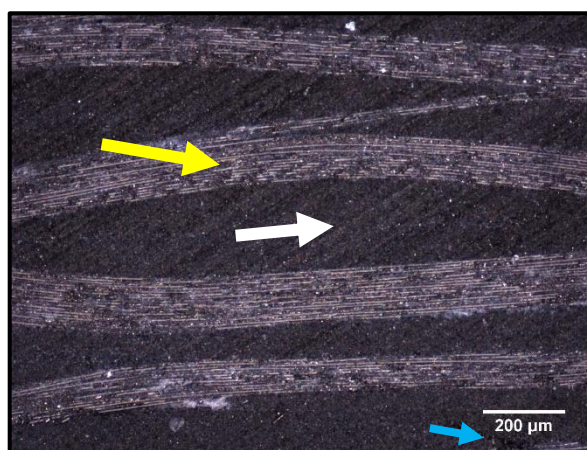




(c)



(d)



(e)

Fonte: autoria própria.

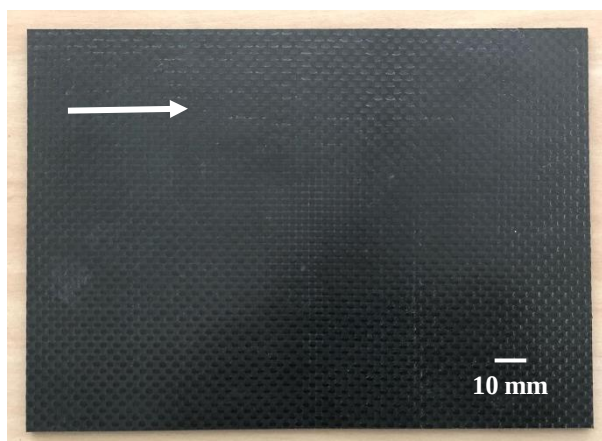
A falta de preenchimento de resina em algumas partes do laminado (Figuras 53 (b), 53 (c), 53 (d) e 53 (e)), que estão relacionadas com os compósitos que possuem as mantas de BR em suas configurações, pode estar vinculada à presença das fibras eletrofiadas, as quais, possivelmente, influenciaram no adequado espalhamento da resina por todo o laminado.

As ações combinadas de temperatura e pressão, que são utilizadas durante o ciclo de cura, são essenciais para a aquisição de compósitos com espessura uniforme e praticamente isentos de defeitos, em que os vazios são quase completamente ou totalmente preenchidos pela resina.

Com o propósito de subsidiar os resultados obtidos por microscopia óptica, análises por ultrassom também foram realizadas. O ensaio por ultrassom é uma técnica não destrutiva que tem por intuito a constatação de defeitos ou discontinuidades internas nos materiais, em que os defeitos podem ser provenientes do processo de fabricação ou dos constituintes dos materiais processados (ANDREUCCI, 2003).

Durante esta análise, o sentido de varredura dos compósitos foi o da esquerda para a direita, como indicado pela seta branca, na Figura 54.

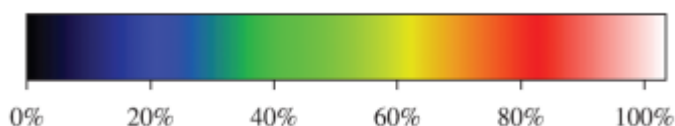
Figura 54 – Compósito de fibra de carbono e resina epóxi.



Fonte: autoria própria.

A Figura 55 apresenta a escala de cores referente ao sinal de atenuação, o qual é utilizada para analisar os mapas C-Scan, em que 0% significa alta atenuação do sinal ou região de baixa densidade de fibras e 100% é referente a toda devolução do sinal emitido (eco), indicando que a região em questão não possui vazios ou tem alta densidade de fibras.

Figura 55 – Escala de cores utilizada nos mapas C-Scan.



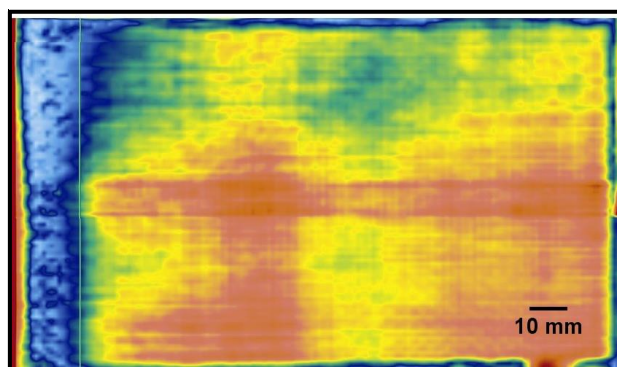
Fonte: autoria própria.

Nas Figuras de 56 a 70 são apresentados todos os resultados obtidos da análise de ultrassom para todas as amostras analisadas, em que são exibidos:

- três corpos de provas na configuração CF6[0]₂₄ (Tabela 6), ou seja, compósitos desprovidos de mantas de BR (Figuras de 56 a 58);
- seis corpos de provas na configuração CF7 BRd[0]₂₄ (Tabela 6), com uma camada da manta de BR (menores diâmetros de fibras) localizada na primeira camada do compósito (Figuras de 59 a 64), e;

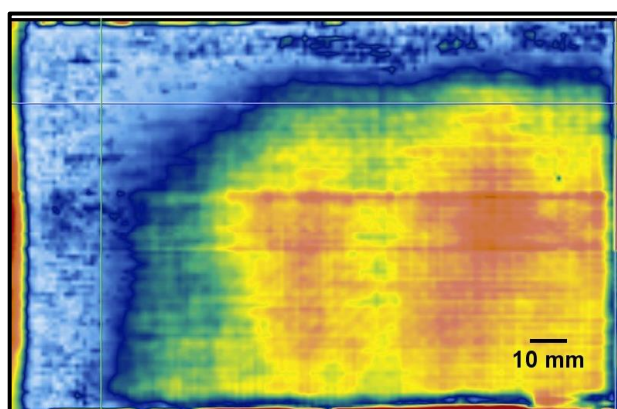
- seis amostras na configuração CF8 BRD[0]₂₄ (Tabela 6), com uma camada da manta de BR (maiores diâmetros de fibras) localizada na primeira camada do compósito (Figuras de 65 a 70).

Figura 56 – Compósito na configuração CF6[0]₂₄ (amostra 1).



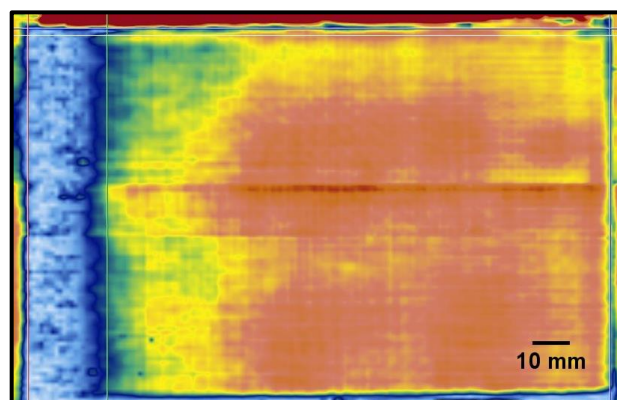
Fonte: autoria própria.

Figura 57 – Compósito na configuração CF6[0]₂₄ (amostra 2).



Fonte: autoria própria.

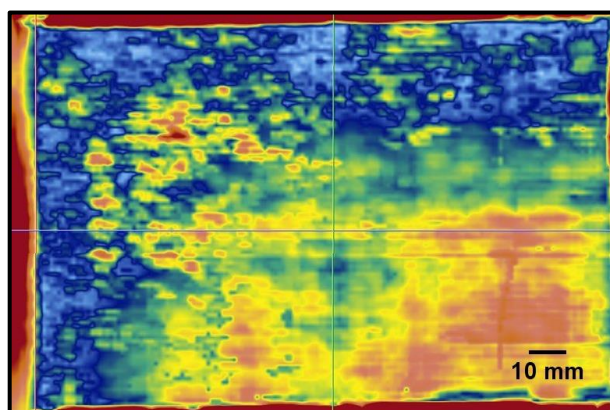
Figura 58 – Compósito na configuração CF6[0]₂₄ (amostra 3).



Fonte: autoria própria.

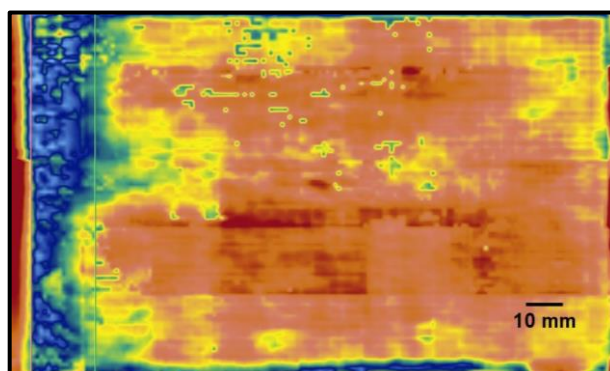
Nas Figuras 56 e 58 observou-se uma pequena variação na impregnação das fibras de carbono pela matriz, apresentando uma grande área nos compósitos na cor de esverdeado a vermelho, indicando uma região de alta densidade de fibras, possuindo poucas áreas com vazios. Porém, a lateral esquerda, de ambos os compósitos avaliados, exibiu uma faixa de cor azul, a qual é referente a alta atenuação de sinal nessa parte do laminado, representando uma área com maior presença de vazios e menor densidade de fibras, sendo que essas áreas estavam próximas a regiões de bordas dos compósitos produzidos. Já na Figura 57 verificou-se uma maior disparidade na impregnação do reforço na resina, pois houve uma maior diferença na coloração do compósito, apresentando elevada atenuação de sinal na lateral esquerda e na parte superior do laminado, demonstrando que essa amostra foi retirada próximo as bordas da placa processada e na região central/direita exibindo menor presença de vazios e maior densidade de fibras.

Figura 59 – Compósito na configuração CF7 BRd[0]₂₄ (amostra 1).



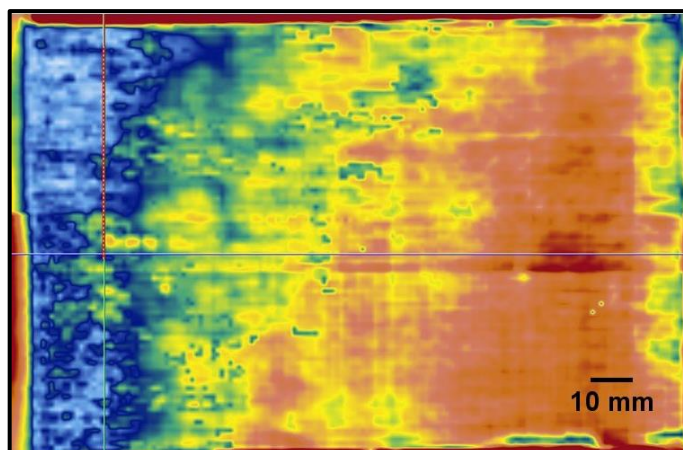
Fonte: autoria própria.

Figura 60 – Compósito na configuração CF7 BRd[0]₂₄ (amostra 2).



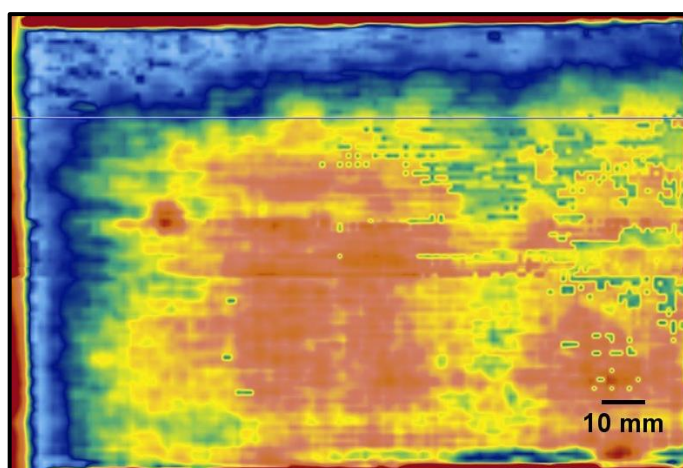
Fonte: autoria própria.

Figura 61 – Compósito na configuração CF7 BRd[0]₂₄ (amostra 3).



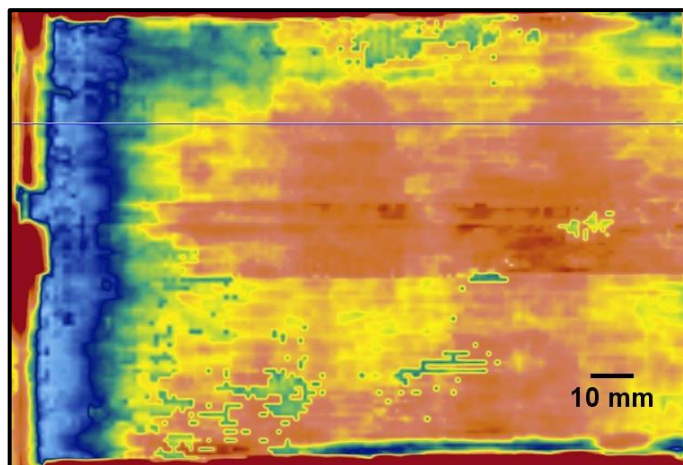
Fonte: autoria própria.

Figura 62 – Compósito na configuração CF7 BRd[0]₂₄ (amostra 4).

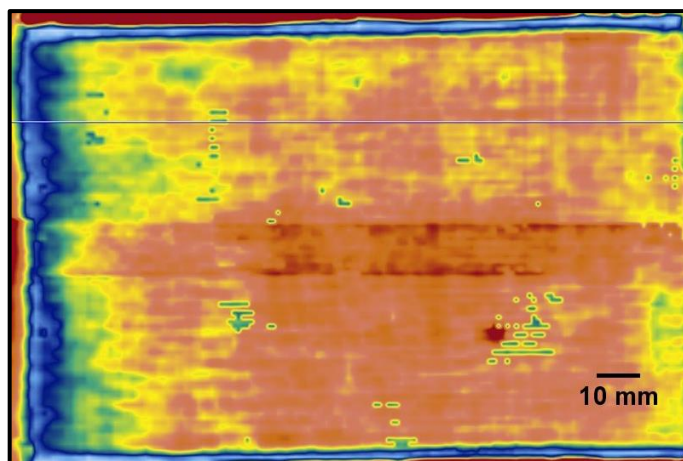


Fonte: autoria própria.

Figura 63 – Compósito na configuração CF7 BRd[0]₂₄ (amostra 5).

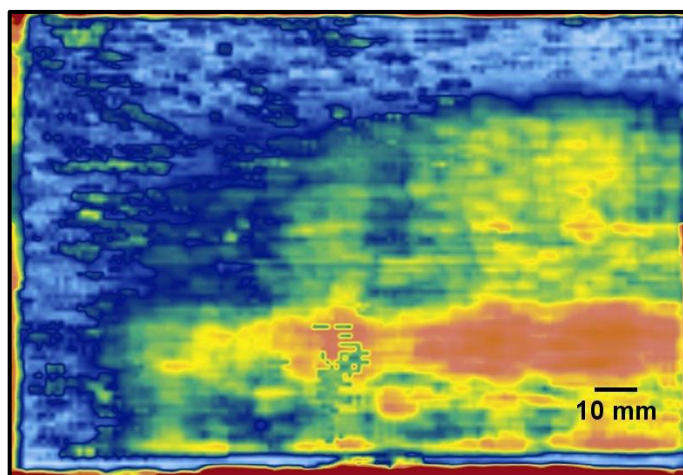


Fonte: autoria própria.

Figura 64 – Compósito na configuração CF7 BRd[0]₂₄ (amostra 6).

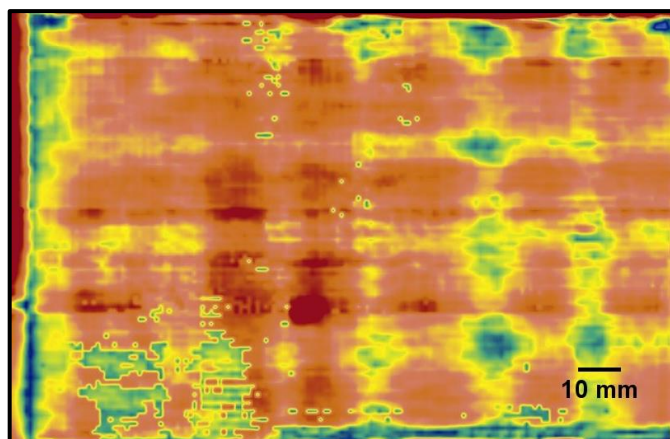
Fonte: autoria própria.

As Figuras 60, 63 e 64 apresentaram compósitos com elevada área de alta densidade de fibras e poucos vazios e uma faixa de coloração azul na lateral dos mesmos, indicando a região próxima à borda dos compósitos processados, mostrando uma região com maior quantidade de vazios e baixa densidade de fibras, se comparado com a parte avermelhada dos laminados. Nas Figuras 59, 61 e 62 houve uma maior variação na impregnação das fibras pela resina, visto que há uma maior diferença na coloração dos laminados produzidos, exibindo maiores áreas com elevada atenuação de sinal, cor azul, significando compósitos com maior quantidade de vazios. Porém, foi verificado também, nesses laminados em questão, regiões avermelhadas, as quais são referentes a pequena presença de vazios.

Figura 65 – Compósito na configuração CF8 BRD[0]₂₄ (amostra 1).

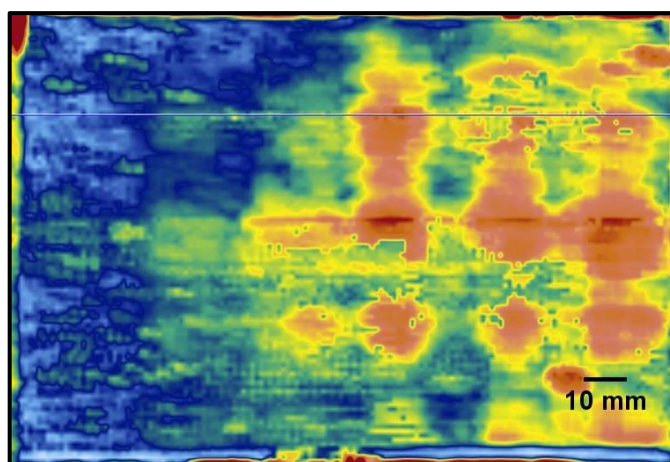
Fonte: autoria própria.

Figura 66 – Compósito na configuração CF8 BRD[0]₂₄ (amostra 2).



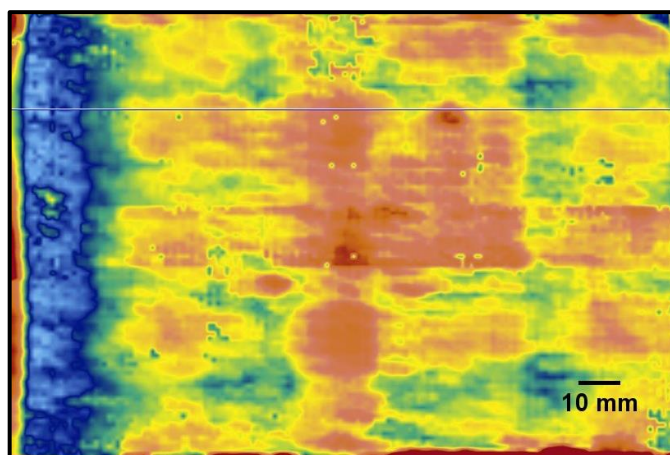
Fonte: autoria própria.

Figura 67 – Compósito na configuração CF8 BRD[0]₂₄ (amostra 3).



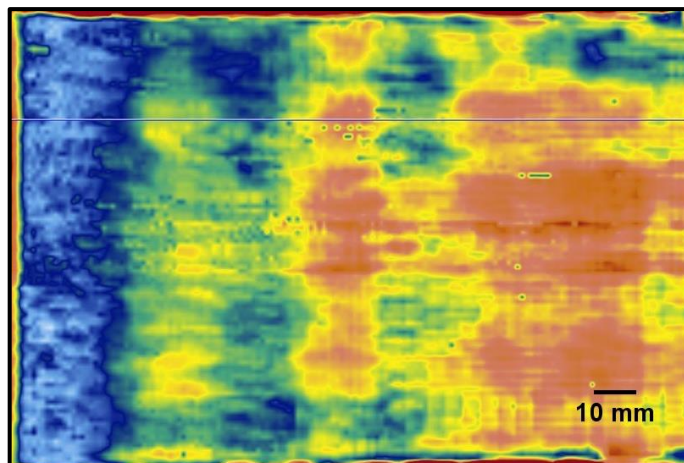
Fonte: autoria própria.

Figura 68 – Compósito na configuração CF8 BRD[0]₂₄ (amostra 4).



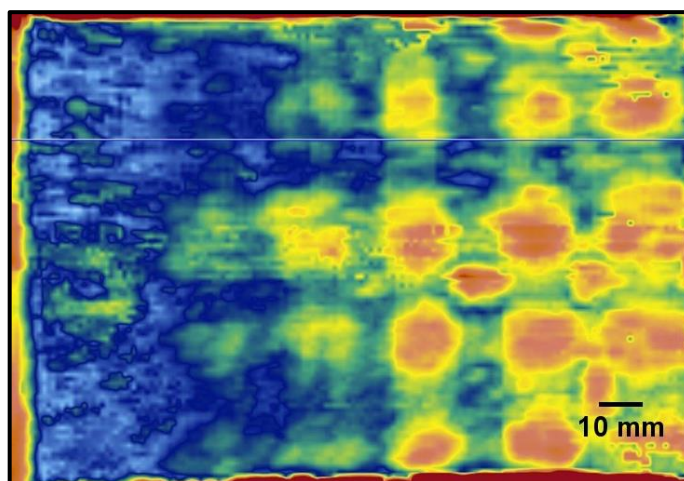
Fonte: autoria própria.

Figura 69 – Compósito na configuração CF8 BRD[0]₂₄ (amostra 5).



Fonte: autoria própria.

Figura 70 – Compósito na configuração CF8 BRD[0]₂₄ (amostra 6).



Fonte: autoria própria.

As Figuras 66 e 68 apresentaram alta impregnação do reforço na matriz, principalmente a Figura 66, a qual não exibiu a coloração azul em toda a sua extensão, indicando um compósito com uma reduzida presença de vazios. Já nas Figuras 65, 67, 69 e 70 foram observados laminados com grande presença de vazios, indicados pela cor azul nos materiais.

O crescimento e a formação de vazios em compósitos avançados geralmente ocorrem devido ao aprisionamento de bolhas de ar no sistema de resina em decorrência da umidade absorvida pelo pré-impregnado durante sua armazenagem e seu processamento (COSTA, ALMEIDA, 2001).

Ainda, a elevada área de vazios, verificada em alguns laminados produzidos, a partir da análise de ultrassom, pode estar relacionada com a superfície de inspeção dos compósitos, visto

que as placas processadas não apresentaram uma espessura constante em toda sua extensão, havendo uma variação de até 0,5 mm em uma única amostra, podendo, esse detalhe, interferir na análise de inspeção acústica por ultrassom e acabar gerando resultados controversos.

Analisando os resultados do ensaio de ultrassom, para as três condições de processamento de compósitos citadas anteriormente, e comparando estes, com os resultados obtidos a partir da análise de digestão ácida, para os laminados com as configurações: CF1 [0]₁₈, CF2 [0₉/BRd/0₉], CF3 [0₉/BRD/0₉], CF4 [0₆/BRd/0₆] e CF5 [0₆/BRD/0₆], foi possível verificar que os compósitos confeccionados sem a presença das mantas de BR (configuração CF1 [0]₁₈), no estudo da digestão ácida, apresentaram menor quantidade de vazios em relação as configurações CF2 [0₉/BRd/0₉] e CF3 [0₉/BRD/0₉], as quais continham uma camada da manta de poli(butadieno), com o menor e o maior diâmetros de fibras, respectivamente, assim como os laminados na configuração CF6[0]₂₄, apresentados nesta parte, os quais exibiram melhores resultados quanto a presença de vazios em comparação com as configurações CF7 BRd[0]₂₄ e CF8 BRD[0]₂₄.

4.3 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS

4.3.1 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

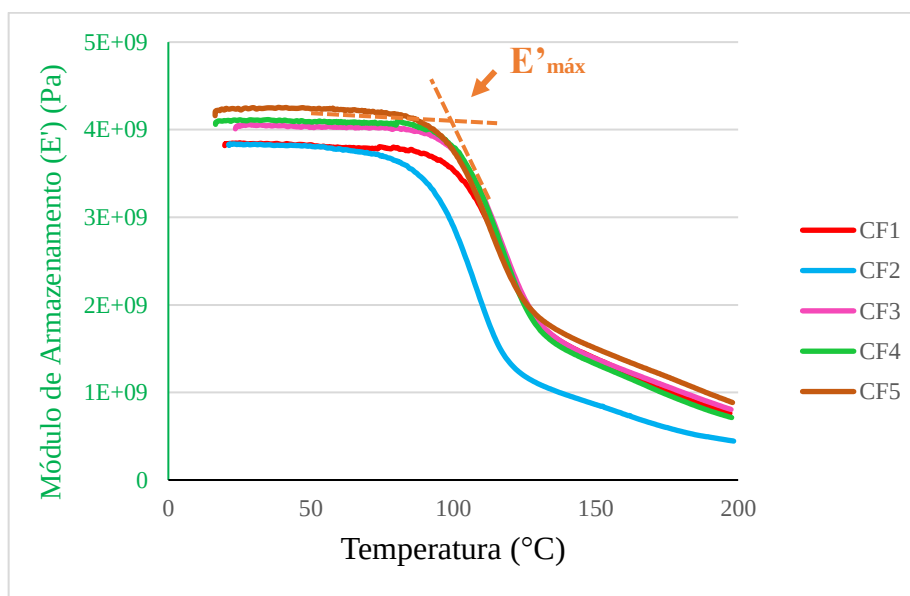
As curvas resultantes da análise dinâmico-mecânica das 5 (cinco) configurações de compósitos, expostas na Tabela 6, são apresentadas nas Figuras 71, 72 e 73. As Tabelas 12, 13 e 14 mostram, respectivamente, os resultados obtidos referentes aos módulos de armazenamento (E'), de perda (E'') e a tangente de perda ($\tan \delta$).

A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que o módulo de armazenamento (E') (Figura 71), o qual encontra-se relacionado com a energia absorvida no sistema, apresentou seu início em valores mais altos a temperaturas menores, ou seja, na região vítrea, e teve uma diminuição significativa na região de transição, mantendo valores mais baixos na região elastomérica, onde há um menor armazenamento de energia em decorrência da agitação das moléculas, em temperaturas elevadas, causando a movimentação das cadeias poliméricas nos compósitos.

Já a energia dissipada na forma de calor, o qual é denominado de módulo de perda (E''), exibido na Figura 72, apresentou, de início, menores valores na região vítrea dos laminados, e conforme a temperatura do sistema aumentava, a curva referente a essa região exibiu um pico,

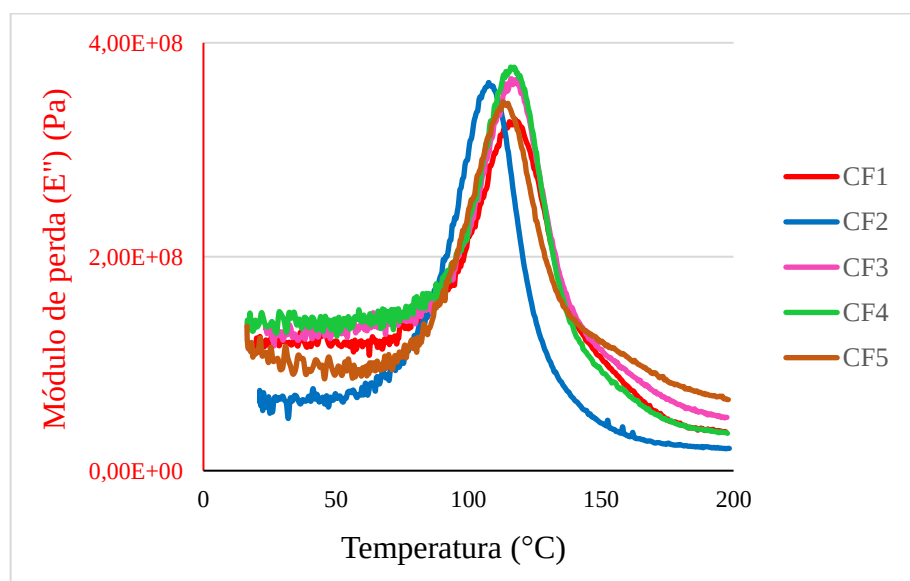
ou seja, apresentou um valor máximo na região de transição vítrea (T_g), sendo que na T_g ocorrem mudanças expressivas na estrutura dos materiais, pois é onde ocorre a maior dissipação de energia. E na Figura 73, são apresentados os resultados provenientes da curva de $\tan \delta$.

Figura 71 – Curva do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura.



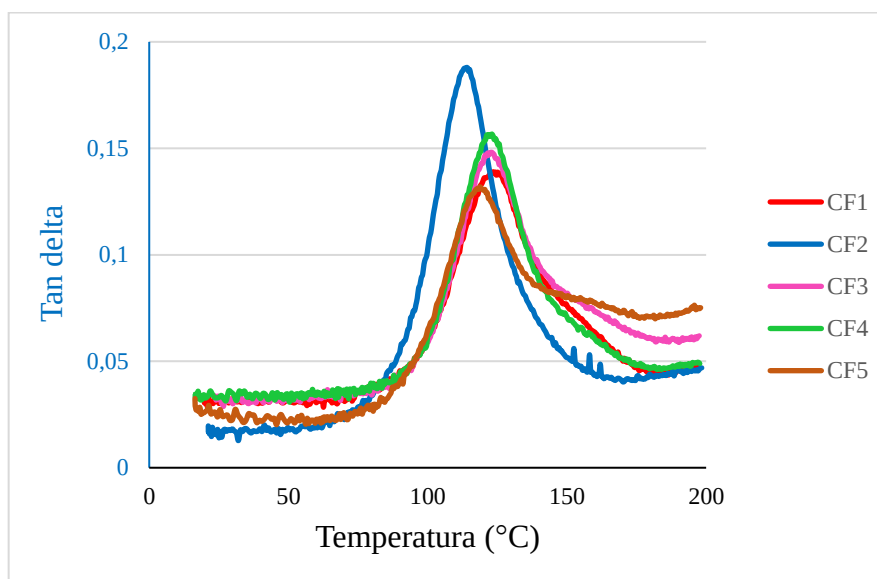
Fonte: autoria própria.

Figura 72 – Curva do módulo de perda (E'') em função da temperatura.



Fonte: autoria própria.

Figura 73 – Curva da tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura.



Fonte: autoria própria.

A partir dos dados apresentados na Figura 71 e na Tabela 12, verifica-se que, o valor do módulo de armazenamento, na região de transição, ou seja, o valor de $E'_{\max}$, o qual foi obtido pelo cruzamento das tangentes, no ponto de inflexão da curva de E' , demonstrado na referida curva, apresentou maior valor no compósito com configuração CF5 [0₆/BRD/0₆] (4,2 GPa), e o menor valor no compósito de referência (CF1 [0]₁₈) (3,7 GPa), desprovido da manta de BR, acarretando um aumento de aproximadamente 14% na rigidez do laminado de configuração CF5.

Em aplicações estruturais aeronáuticas, o módulo de armazenamento na região de transição vítrea é um parâmetro importante, pois, sendo o E' a resposta elástica do material, o mesmo está relacionado com as propriedades mecânicas que a estrutura poderá suportar (DENG, HOU, YE, 2007; LORANDI, CIOFFI, ORNAGHI JR, 2016). A diferença entre os valores de E' encontrados, está relacionado com as variadas composições dos referidos compósitos, ou seja, o volume de fibras nos laminados, a presença ou não das mantas de poli(butadieno), a quantidade de camadas da manta de BR e o tamanho do diâmetro das fibras produzidas pelo processo de eletrofiação. Tem-se ainda que o laminado mais rígido, dentre os estudados, foi aquele de configuração CF5 [0₆/BRD/0₆], indicando que a presença de seis camadas da manta de poli(butadieno), com maior diâmetros de fibras, favoreceu no aumento da rigidez do compósito, melhorando a interação do reforço com a matriz.

Tabela 12 – Resultados dos módulos de armazenamento dos cinco tipos de compósitos confeccionados e suas respectivas T_{onset} .

Configurações	E'_{max} (GPa)	T_{onset}, E' (°C)
CF1 [0]₁₈	3,7	104,5
CF2 [0₉/BRd/0₉]	3,8	96,3
CF3 [0₉/BRD/0₉]	4,0	106,6
CF4 [0₆/BRd/0₆]	4,1	104,3
CF5 [0₆/BRD/0₆]	4,2	95,7

Fonte: autoria própria.

Na Figura 71 é possível verificar ainda, que os compósitos, nas 5 configurações, mantiveram-se com suas propriedades iniciais até a 80°C aproximadamente. Em temperaturas anteriores a T_g , ou seja, em baixas temperaturas, geralmente não são observadas mudanças relevantes no valor do módulo de armazenamento do material, sendo o polímero rígido, pois, ao longo da região vítrea, o efeito da temperatura nas propriedades dos compósitos é orientada, basicamente, por deslocamentos moleculares locais e modificações estruturais em nível molecular (IDICULA *et al*, 2005).

A partir da Tabela 12 observa-se, em destaque, a T_{onset} , a qual está associada ao $E'_{máx}$, sendo a temperatura média em que se originam as movimentações moleculares relacionadas à transição vítrea, provocadas pela elevação de energia, na forma de calor, no interior das cadeias poliméricas, visto que quando há um aumento de temperatura, há a diminuição da rigidez do material. Dessa forma, a T_{onset} foi utilizada como a T_g dos laminados, devido essa ser mais conservativa do que as $T_g(s)$ definidas pelos máximos de E'' e de $\tan \delta$ (DENG, HOU, YE, 2007; LORANDI, CIOFFI, ORNAGHI JR, 2016). Verificou-se, a partir da Tabela 12, que as configurações CF1, CF3 e CF4 praticamente não apresentaram variações em seus valores de temperatura de transição vítrea ($T_g(s)$ aproximadas de 105°C). Entretanto, as configurações CF2 e CF5 apresentaram os menores valores de temperaturas de transições vítreas (valor de aproximadamente 96°C), devido, provavelmente a flexibilização causada pela presença das mantas de BR nos respectivos compósitos, as quais podem ter introduzido segmentos flexíveis na rede de ligações cruzadas da matriz polimérica (resina epóxi) ocasionando uma diminuição nas $T_g(s)$ (BARCIA *et al*, 1999).

Na Figura 72 é exibida a curva do módulo de perda em função da temperatura, das cinco configurações analisadas. Observa-se, a partir deste resultado, que a curva E'' apresentou um pico na região de transição vítrea, correspondendo à máxima dissipação de energia, a qual tem

relação direta com a mobilidade das cadeias poliméricas, influenciando na adesão entre fibra/polímero. Se ocorre uma boa união entre a matriz e o reforço, melhor será a transferência de tensão na região da interface e por consequência, menor será a energia dissipada pelos compósitos (IDICULA *et al*, 2005; ROMANZINI *et al*, 2013). Verifica-se, de acordo com a Tabela 13, que o máximo valor do módulo de perda ($E''_{\text{máx}}$) foi maior para o laminado com configuração CF4 (0,38 GPa) e menor para a configuração CF1 (0,33 GPa). Cada curva apresentada na Figura 72 possui um valor máximo de E'' , o qual tem sua temperatura correspondente, indicada nesse caso como $T_{E''_{\text{máx}}}$ (Tabela 13). Essa temperatura também pode estar relacionada com a temperatura de transição vítrea do material, determinando a temperatura em que o material sofre maior modificação em sua rigidez (ROMANZINI *et al*, 2013). Entretanto, como exposto anteriormente, para compósitos avançados, a T_g é determinada pela T_{onset} da curva do módulo de armazenamento, por ser mais conservativa.

Tabela 13 – Resultados referentes aos módulos de perda dos cinco tipos de compósitos confeccionados e suas respectivas $T_{E''_{\text{máx}}}$ (T_g obtida pelo pico do E'').

Configurações	$E''_{\text{máx}}$ (GPa)	$T_{E''_{\text{máx}}}$ (°C)
CF1 [0]₁₈	0,33	117,6
CF2 [0₉/BRd/0₉]	0,36	108,4
CF3 [0₉/BRD/0₉]	0,36	117,5
CF4 [0₆/BRd/0₆]	0,38	116,8
CF5 [0₆/BRD/0₆]	0,34	114,0

Fonte: autoria própria.

Neste estudo, os maiores valores de $T_{E''_{\text{máx}}}$ foram apresentados pelos compósitos com configurações CF1, CF3 e CF4 (aproximadamente 117°C) e os menores valores foram exibidos pelos laminados de configurações CF2 (108,4°C) e CF5 (114°C), da mesma maneira como verificado para as curvas E' . Isso pode estar relacionado com a maior flexibilização ocorrida na cadeia polimérica da matriz nos compósitos CF2 e CF5, diminuindo a temperatura de transição vítrea dos materiais em questão.

Na Figura 73 apresenta a curva da tangente de perda, $\tan \delta$, exibindo um pico característico na região de transição vítrea. A tangente de perda é a razão entre a energia dissipada pelo material (E'') e a energia armazenada do mesmo (E'), ou seja (Equação (10)):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (10)$$

Dessa maneira, quando uma tensão é aplicada, tem-se que a energia dissipada pelo laminado irá repercutir na intensidade do pico na curva da tangente de perda, pois maiores valores de dissipação de energia em relação a armazenada originará em elevados valores de $\tan \delta$ (IDICULA *et al*, 2005; ROMANZINI *et al*, 2013).

Segundo os resultados apresentados na Tabela 14, a intensidade do pico de $\tan \delta$ foi menor para o laminado com configuração CF5, e maior para o compósito de configuração 2, apresentando valores de 0,131 e 0,188, respectivamente. Isso pode indicar, que o compósito de configuração CF5, mostrou melhor adesão da matriz na fibra. Laminados com uma forte interface entre reforço e resina tem maior propensão em dissipar menos energia, do que compósitos com interfaces debilitadas, graças a melhor eficiência das fibras, dessa forma, menores valores de tangente de perda indicam materiais com interface mais adequada (IDICULA *et al*, 2005; ROMANZINI *et al*, 2013). Ainda, de acordo com a Tabela 14, o maior valor de $T_{\tan \delta \text{máx}}$ foi de 123,8°C e os menores foram de 114,3°C e 118,4°C para os compósitos com configurações CF1, CF2 e CF5 respectivamente, confirmando o que já havia sido observado na curva do módulo de armazenamento.

Tabela 14 – Resultados referentes a tangente de perda ($\tan \delta$) dos cinco tipos de compósitos confeccionados e suas respectivas $T_{\tan \delta \text{máx}}$.

Configurações	Tan $\delta_{\text{máx}}$	$T_{\tan \delta \text{máx}}$ (°C)
1	0,138	123,8
2	0,188	114,3
3	0,148	122,5
4	0,156	122,5
5	0,131	118,4

Fonte: autoria própria.

Na curva de $\tan \delta$ (Figura 73), verifica-se que a largura do pico é referente à cooperatividade das cadeias poliméricas, a qual está relacionada às relaxações moleculares dos compósitos, sendo que, em temperaturas abaixo da T_g , as cadeias poliméricas da matriz se encontram com menor mobilidade, e em temperaturas acima da mesma, as cadeias se apresentam com maior mobilidade, liberando energia na forma de calor na região de transição

vítrea, por causa do movimento cooperativo, provocado pelas relaxações das mesmas, em que o máximo dessa agitação é representado na forma de pico na curva $\tan \delta$. Dessa maneira, as cadeias que exibem maior cooperação molecular levam maior tempo para relaxar, e normalmente, essa relaxação acontece em amplas faixas de temperatura (IDICULA *et al*, 2005; ORNAGHI JR *et al*, 2010). Segundo a Figura 73, a relaxação de todos os compósitos analisados, se iniciou em temperaturas muito próximas, em aproximadamente 90°C, porém o laminado com configuração 5, por possuir uma base menor com relação aos outros compósitos, apresentou faixa de temperatura compreendida entre 90°C a 125°C, e o restante dos compósitos exibindo faixa de temperatura entre 90°C a 160°C aproximadamente, precisou de uma faixa menos ampla de temperatura para que ocorresse a relaxação no mesmo, indicando menor cooperação molecular entre suas cadeias poliméricas.

4.3.2 Excitação por impulso

O ensaio de excitação por impulso consiste basicamente na determinação dos módulos elásticos dos materiais, a partir de frequências naturais de vibração de uma amostra de geometria constante (cilindro, barra, anel ou disco) (ASTM E1876). Esse módulo pode ser classificado como rigidez ou ainda, como uma resistência a deformação elástica do material. Tem-se que quanto menor o módulo, menos rígido será o material, ou seja, maior será a deformação elástica decorrente da aplicação de uma determinada tensão (CALLISTER JR; RETHWISH, 2013).

A Tabela 15 apresenta os resultados do módulo de elasticidade de duas amostras de configuração CF1 [0]₁₈, as quais foram impulsionadas dez vezes cada a partir do ensaio de excitação por impulso. Essa tabela serve de exemplo para as demais análises realizadas para as configurações: CF2 [0₉/BRd/0₉], CF3 [0₉/BRD/0₉], CF4 [0₆/BRd/0₆] e CF5 [0₆/BRD/0₆] dos compósitos processados, as quais estão expostas nos APÊNDICES A, B, C e D sendo exibidos os dados das médias finais das análises em questão, na Tabela 16.

Na Tabela 15 observa-se que quase não houve variação nos valores de desvios padrão tanto para a primeira (1º) quanto para a segunda (2º) amostra, constatando a homogeneidade dos compósitos analisados. O mesmo pode ser verificado para os demais laminados (com configurações de CF2 a CF5), os quais também apresentaram valores de desvios padrão bastante próximos (APÊNDICES A, B, C e D).

Tabela 15 – Resultados do ensaio de excitação por impulso: duas amostras de configuração CF1 [0]₁₈, impulsionadas dez vezes cada.

Configuração CF1 [0]₁₈ - Medidas	Módulo Elástico (E) (GPa)	Desvio Padrão
1°- 1	68,84	4,36
1°- 2	68,87	4,38
1°- 3	68,81	4,34
1°- 4	69,08	4,35
1°- 5	68,84	4,33
1°- 6	68,86	4,37
1°- 7	68,93	4,34
1°- 8	68,88	4,35
1°- 9	68,81	4,34
1°- 10	68,70	4,34
2°- 1	70,08	4,92
2°- 2	70,23	4,93
2°- 3	70,26	4,93
2°- 4	70,21	4,93
2°- 5	70,25	4,93
2°- 6	70,21	4,93
2°- 7	70,22	4,93
2°- 8	70,31	4,93
2°- 9	70,23	4,93
2°- 10	70,29	4,93
Média	69,55	4,64

Fonte: autoria própria.

Tabela 16 – Médias dos módulos elásticos de cada configuração dos compósitos produzidos.

Resultados das médias dos módulos de elasticidade (E) para cada amostra em GPa					
Amostras	CF1 [0] ₁₈	CF2 [0 ₉ /BRd/0 ₉]	CF3 [0 ₉ /BRD/0 ₉]	CF4 [0 ₆ /BRd/0 ₆]	CF5 [0 ₆ /BRD/0 ₆]
1	68,86 ± 4,35	72,58 ± 4,63	73,29 ± 4,61	69,70 ± 4,18	72,80 ± 4,51
2	70,23 ± 4,93	70,94 ± 4,06	72,11 ± 4,34	69,85 ± 4,21	74,02 ± 4,53
Médias	69,55 ± 4,64	71,76 ± 4,35	72,70 ± 4,47	69,77 ± 4,20	73,41 ± 4,52

Fonte: autoria própria.

De acordo com a Tabela 16 verifica-se que o laminado CF5 [0₆/BRD/0₆] obteve a maior média do valor do módulo de elasticidade, 73,41 GPa, exibindo maior rigidez, enquanto o compósito CF1 [0]₁₈ apresentou a menor média do módulo elástico, 69,55 GPa, mostrando uma menor rigidez.

Para comparar se o valor do módulo de elasticidade encontrado para CF5 [0₆/BRD/0₆] é maior que das demais configurações, foi realizada a análise estatística, ANOVA, que se baseia na comparação de médias. Esta análise leva em consideração a variância total dos valores utilizados para os cálculos (3,07) (Tabela 16), a quantidade de amostras avaliadas para cada configuração e o valor médio final de cada tipo de compósito produzido (Tabela 16).

Para testar se a hipótese H_0 ($\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu_5$) é aceita ou rejeitada (seção 3.6.4.1), realizou-se a construção da (Tabela 17) (ANOVA), utilizando significância de 5%.

Tabela 17 – Teste da ANOVA.

Fonte da variação	SQ	Gl	QM	F ₀	F crítico (4,5)
Entre as configurações	23,86	4	5,97	7,96	5,19
Erro	3,75	5	0,75		
Total	27,61	9			

Fonte: autoria própria.

Onde SQ é a soma dos quadrados, gl são os graus de liberdade, QM é o quadrado médio, F₀ é igual a razão entre o valor do QM entre as configurações e o valor de QM do erro e F crítico é o valor tabelado na Tabela de Distribuição de F (5%) (ANEXO A) para os valores de 4 e 5 (Tabela 17), que correspondem, respectivamente, aos graus de liberdade entre as configurações e os graus de liberdade do erro.

Como observado na Tabela 17, tem-se que o valor de F₀ é maior que o valor de F crítico, portanto rejeita-se a hipótese H_0 , a um nível de significância de 5%, ou seja, existe, pelo menos um valor de média que pode ser considerado superior aos demais. Para verificar qual valor de média poderia ser considerado melhor, realizou-se o teste de Tukey utilizando a Equação (6), em que $q_\alpha(5,5)$ é obtido da Tabela de Amplitude Studentizada do ANEXO B:

$$Zeta = q_\alpha(5,5) \times \sqrt{\frac{0,75}{2}} = 3,47 \quad (6)$$

Como a subtração das médias finais, em módulo, das configurações CF1 [0]₁₈ e CF5 [0₆/BRD/0₆] ($|69,55-73,41| = 3,86$) e 4 e 5 ($|69,77-73,41| = 3,64$) foram maiores que o valor de Zeta (3,47), pode-se afirmar que o compósito CF5 [0₆/BRD/0₆] é mais rígido que os laminados com configurações CF1 [0]₁₈ e CF4 [0₆/BRd/0₆], comprovando que o incremento da manta de BR, com diâmetros de fibras maiores, na confecção dos compósitos, contribuiu para o aumento da rigidez do mesmo, em comparação ao laminado fabricado sem as mantas de poli(butadieno). E com relação as outras configurações não citadas, não pode se afirmar nada estatisticamente.

4.4 ENSAIOS MECÂNICOS

4.4.1 Ensaio de resistência ao impacto

Como apresentado anteriormente, materiais compósitos, reforçados com fibras contínuas têm sido utilizados em diversas aplicações industriais, com excelente potencial para redução de peso, além de custos de manutenção vitalícios devido às suas propriedades mecânicas e a resistência à corrosão. Entretanto, uma reparação quando estes materiais são expostos a danos por impacto acaba sendo difícil e cara. Estruturas de materiais laminados são mais vulneráveis a danos por impacto do que estruturas metálicas semelhantes. O dano interno após o impacto pode se desenvolver sob cargas e causar reduções severas de resistência e falhas catastróficas. Portanto, entender o comportamento mecânico do impacto e as capacidades de absorção de energia são as principais preocupações para melhorar a tolerância a danos ao impacto e impedir a falha final das estruturas (SHAH *et al*, 2019; CARVELLI *et al*, 2020).

Os fatores que afetam a tolerância a danos de materiais compósitos podem ser divididos em primário e secundário. Os fatores primários possuem efeito mais significativo, pois estão relacionados com o sistema fibra e matriz, ou seja, a interface reforço/resina e a arquitetura do reforço. Já os fatores secundários incluem as condições relacionadas ao meio ambiente, a sequência de empilhamento, a hibridização da fibra, impacto repetitivo, entre outros (SAFRI *et al*, 2018; CARVELLI *et al*, 2020).

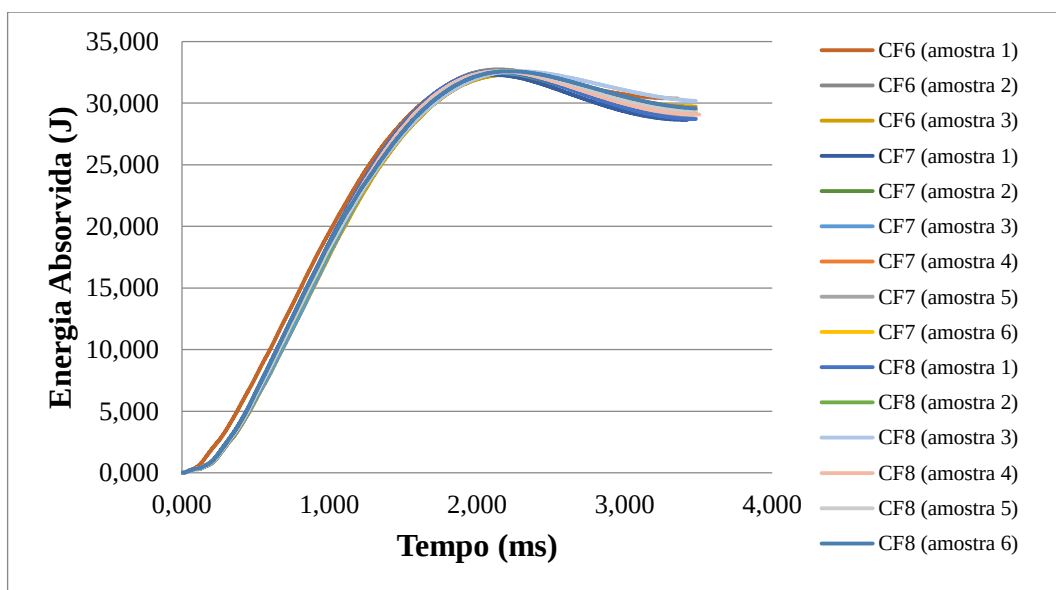
Para esse trabalho de pesquisa, a energia de 30 J foi utilizada, segundo os cálculos requeridos pela norma (ASTM D7136/D7136M-15), apresentados no Capítulo 3, na seção 3.6.6. Esta análise foi realizada com o intuito de avaliar a contribuição da incorporação de

mantas de poli(butadieno), nos compósitos formados de fibra de carbono e resina epóxi, à tenacidade a fratura dos materiais.

Após a realização de cada ensaio, ocorreu a medição em profundidade do dano, para verificar se a inclusão das mantas de BR iria interferir nesse valor, sendo que os resultados dessa análise podem ser observados na Tabela 19. E posteriormente a essas análises foi utilizado o equipamento de inspeção acústica por ultrassom, com uma frequência de 5 MHz, para a verificação dos danos ocorridos nos compósitos processados (Figuras 76, 77 e 78).

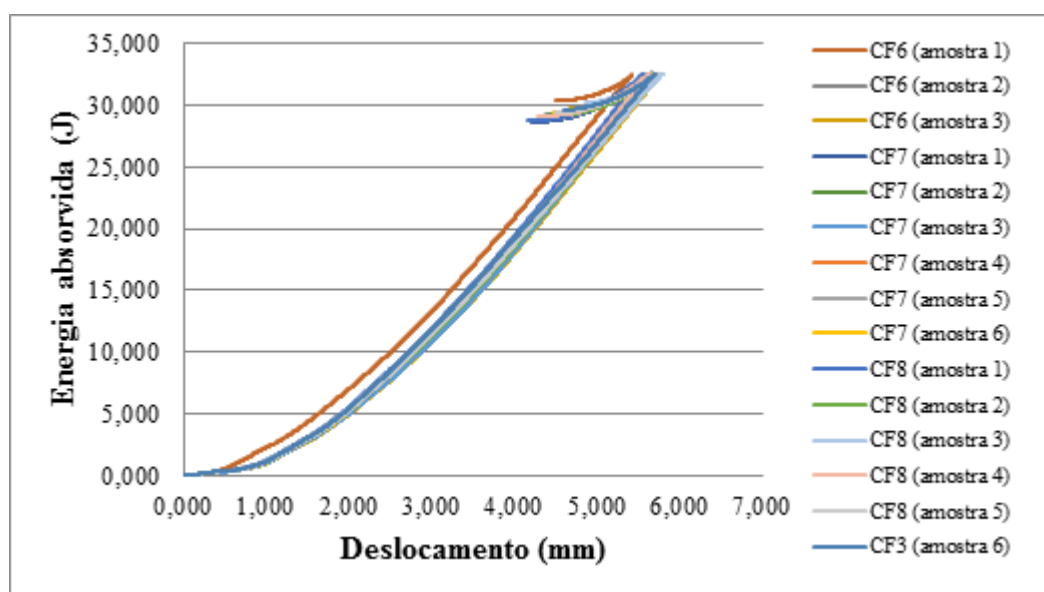
As Figuras 74 e 75 apresentam as curvas de energia absorvida por tempo e de energia absorvida por deslocamento, respectivamente, dos quinze (15) corpos de prova avaliados após a realização do ensaio de impacto. A partir dessas curvas, foi possível verificar, que todos os laminados analisados apresentaram, basicamente, a mesma energia máxima absorvida e o máximo deslocamento, como pode ser visto na Tabela 18, não indicando melhora aparente nos laminados com a incorporação das mantas de poli(butadieno) nos compósitos fabricados.

Figura 74 – Curva de energia absorvida por tempo no ensaio de impacto.



Fonte: autoria própria.

Figura 75 – Curva de energia absorvida por deslocamento no ensaio de impacto.



Fonte: autoria própria.

Tabela 18 – Resultados da máxima energia absorvida e máximo deslocamento, nas três condições dos compósitos processados, obtidos no ensaio de impacto.

Amostras	CF6 [0] ₂₄		CF7 BRd[0] ₂₄		CF8 BRD[0] ₂₄	
	Máxima energia absorvida (J)	Máximo deslocamento (mm)	Máxima energia absorvida (J)	Máximo deslocamento (mm)	Máxima energia absorvida (J)	Máximo deslocamento (mm)
Amostra 1	32,434	5,420	32,294	5,549	32,583	5,561
Amostra 2	32,731	5,671	32,441	5,652	32,588	5,720
Amostra 3	32,300	5,746	32,442	5,685	32,590	5,793
Amostra 4			32,588	5,721	32,585	5,626
Amostra 5			32,584	5,608	32,587	5,696
Amostra 6			32,586	5,680	32,587	5,702
Média	32,367 ± 0,095	5,61 ± 0,171	32,489 ± 0,119	5,649 ± 0,062	32,587 ± 0,002	5,683 ± 0,080

Fonte: autoria própria.

Analisando a Tabela 19, que está relacionada com as medidas de profundidade do dano nos laminados, nas três condições, após o ensaio de impacto, verificou-se que as médias dos valores das medições ficaram próximas, não indicando diferença significativa entre as três condições de compósitos produzidos quanto a análise da profundidade do dano. Porém, pode ser observada uma pequena melhoria desta propriedade quando considerada a configuração CF7 BRd[0]₂₄ referente as amostras 4 e 5.

Tabela 19 – Resultados das medidas de profundidade do dano após ensaio de impacto.

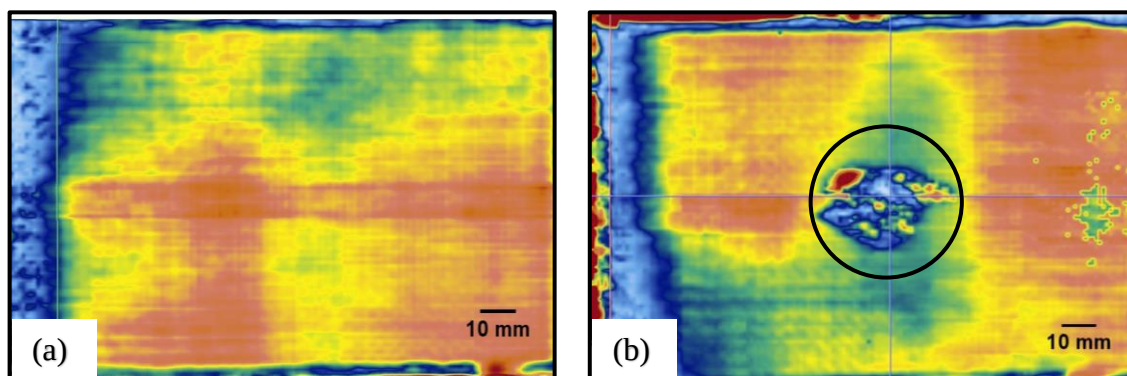
Amostras	CF6 [0]₂₄ (mm)	CF7 BRd[0]₂₄ (mm)	CF8 BRD[0]₂₄ (mm)
1	0,35	0,38	0,40
2	0,35	0,37	0,34
3	0,36	0,38	0,39
4	-	0,33	0,39
5	-	0,33	0,39
6	-	0,36	0,40
Média	0,347 ± 0,006	0,358 ± 0,023	0,385 ± 0,023

Fonte: autoria própria.

Nas Figuras 76, 77 e 78 são exibidas as análises de ultrassom, de uma amostra representativa para cada condição de compósito fabricado, com o objetivo de uma exemplificação com relação aos resultados observados após o ensaio de impacto para todos os corpos de provas analisados. As Figuras 76 (a), 77 (a) e 78 (a) apresentam o ultrassom dos laminados antes de sofrer o impacto e as Figuras 76 (b), 77 (b) e 78 (b) mostram os resultados do ultrassom após o ensaio de impacto.

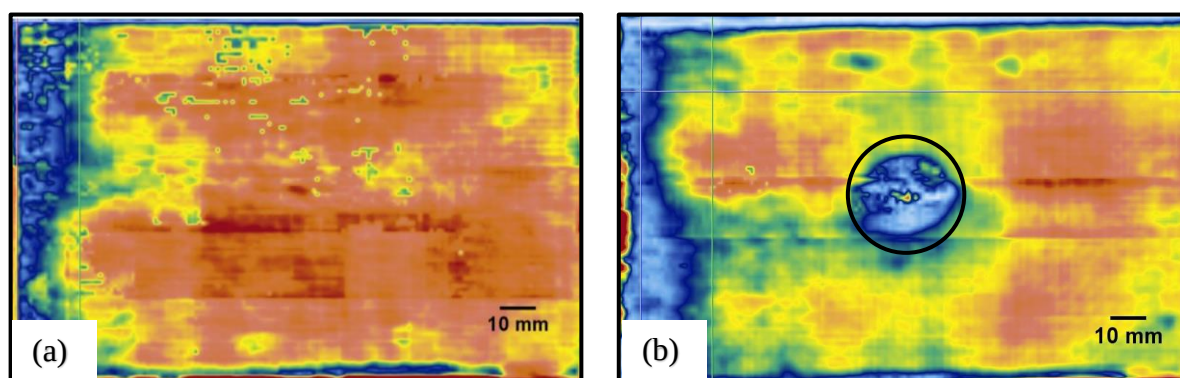
As Figuras 76 (b), 77 (b) e 78 (b) exemplificam o ocorrido com todas as amostras que sofreram o referido ensaio, exibindo, nas regiões dos danos, uma depressão, a qual está relacionada ao aparecimento da coloração azul no centro dos compósitos avaliados (circunferência preta), indicando uma área de alta atenuação de sinal com o surgimento de grande quantidade de vazios e a ocorrência de delaminações, como observado nas Figuras 80, 81 e 82, em que a absorção de energia de impacto ocasionou trincas nesses e em todos os compósitos confeccionados tanto na região impactada quando ao lado oposto ao impacto. Quando isso ocorre, a máxima energia absorvida pelo laminado é também consequência do maior dano causado no compósito (PAIVA, MAYER, REZENDE, 2003).

Figura 76 – Ultrassom do compósito CF6 [0]₂₄, amostra 1, (a) antes e (b) após o ensaio de impacto.



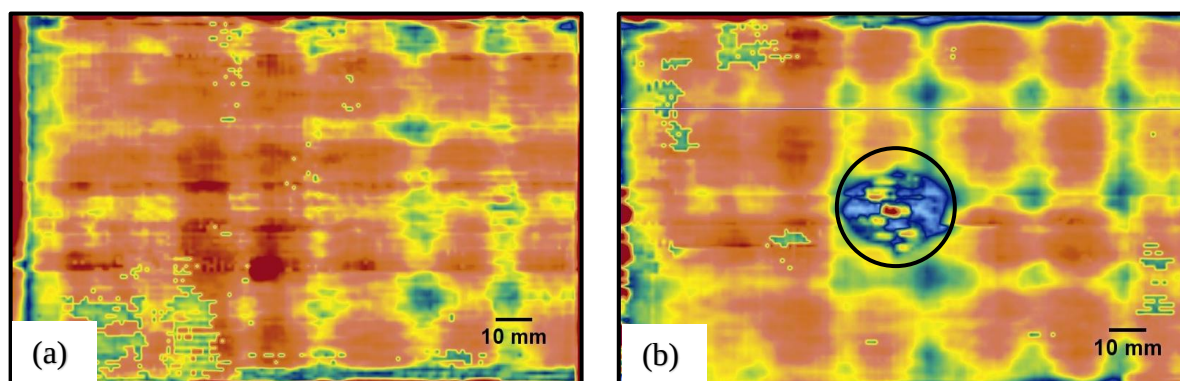
Fonte: autoria própria.

Figura 77 – Ultrassom do compósito CF7 BRD[0]₂₄, amostra 2, (a) antes e (b) após o ensaio de impacto.



Fonte: autoria própria.

Figura 78 – Ultrassom do compósito CF8 BRD[0]₂₄, amostra 2, (a) antes e (b) após o ensaio de impacto.



Fonte: autoria própria.

Posteriormente à realização das análises por ultrassom, efetuadas na superfície impactada dos compósitos, realizou-se as medidas do máximo diâmetro dos danos, utilizando as imagens da inspeção por ultrassom, conforme a norma (ASTM D7136/D7136M – 15), com a ajuda do programa ImageJ. A partir desta análise, construiu-se a Tabela 20 com as referidas medições, em que se observa que os compósitos pertencentes à configuração CF6 [0]₂₄ apresentaram maior média dos valores de diâmetro dos danos, 44,61 mm, em comparação com os laminados provenientes das configurações CF7 BRd[0]₂₄ e CF8 BRD[0]₂₄, os quais exibiram, praticamente, o mesmo valor de média de aproximadamente 35 mm. Dessa forma, é possível verificar, que a presença das mantas de BR nos compósitos, tanto na configuração CF7 BRd[0]₂₄ quanto na configuração CF8 BRD[0]₂₄, propiciou melhor conservação dos laminados em questão, impedindo que o dano se propagasse.

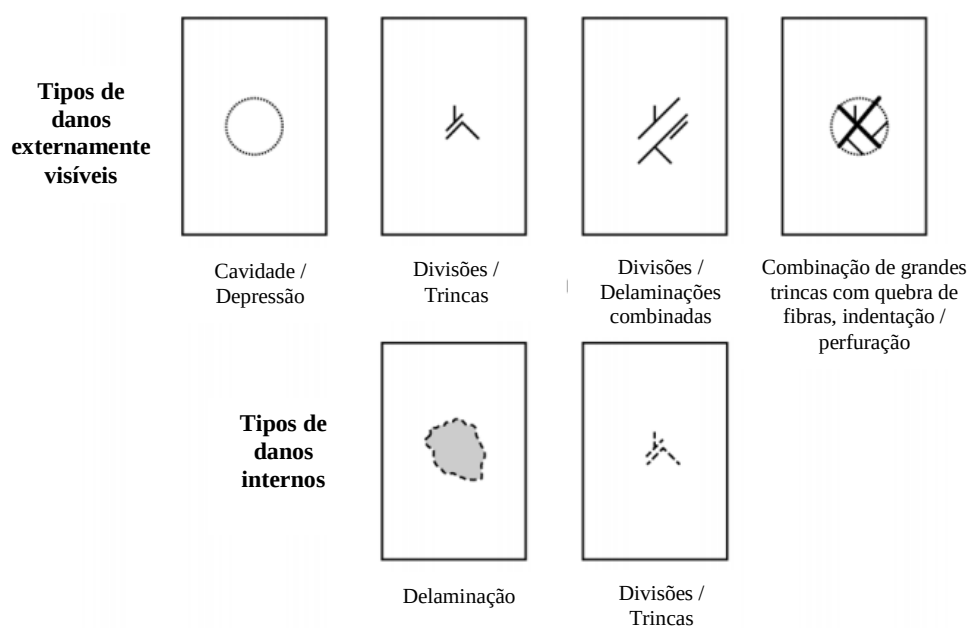
Tabela 20 – Resultados provenientes das medidas do máximo diâmetro dos danos.

Amostras	CF6 [0] ₂₄ (mm)	CF7 BRd[0] ₂₄ (mm)	CF8 BRD[0] ₂₄ (mm)
1	41,19	37,56	41,11
2	50,00	29,59	27,87
3	42,65	41,14	37,27
4	-	42,06	33,16
5	-	31,64	43,18
6	-	30,93	28,85
Média	44,61 ± 4,72	35,49 ± 5,47	35,24 ± 6,34

Fonte: autoria própria.

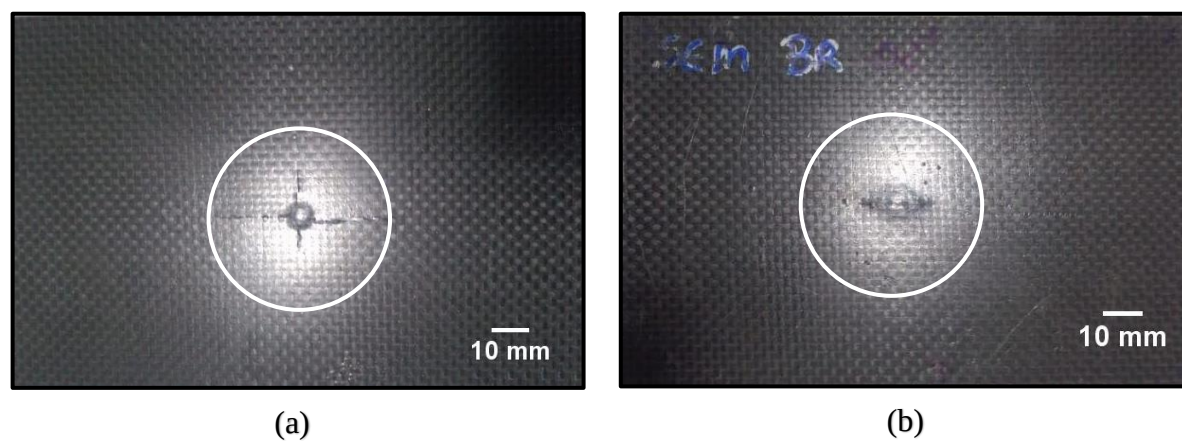
A Figura 79 apresenta os tipos de danos que podem ocorrer, no lado oposto da superfície impactada, nos compósitos após o ensaio de impacto, sendo que mais de um tipo de dano pode ocorrer em uma amostra danificada. Nas Figuras 80 (b), 81 (b) e 82 (b) é possível observar os danos dos tipos: cavidade ou depressão e divisões ou trincas, na superfície contrária ao ensaio impacto.

Figura 79 – Tipos de danos comumente observados devido ao impacto fora do plano de queda do peso.



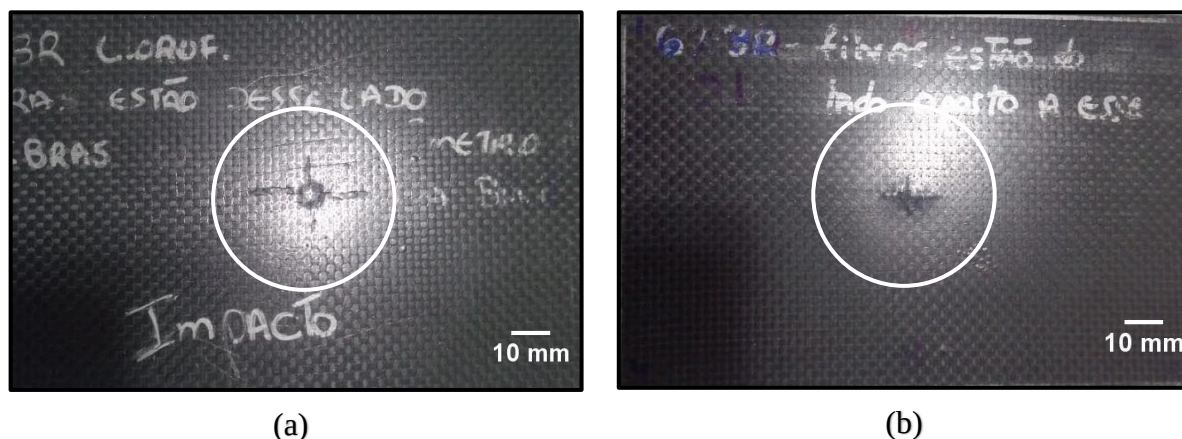
Fonte: Adaptado de ASTM D7136-15 (2015).

Figura 80 – Imagens obtidas (a) da região impactada do compósito CF6 [0]₂₄, amostra 1; (b) Lado oposto ao impacto.



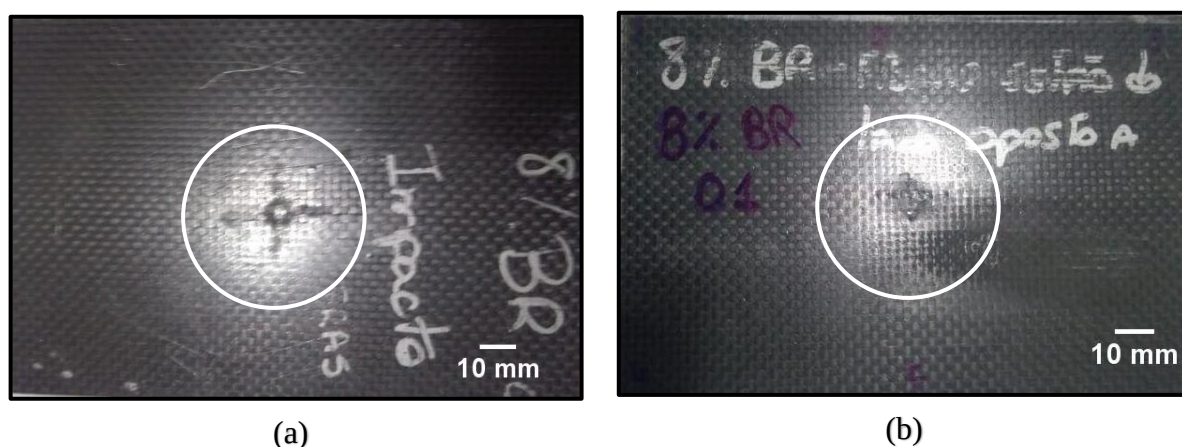
Fonte: autoria própria.

Figura 81 – Imagens obtidas (a) da região impactada do compósito CF7 BRd[0]₂₄, amostra 2;
(b) Lado oposto ao impacto.



Fonte: autoria própria.

Figura 82 - Imagens obtidas (a) da região impactada do compósito CF8 BRD[0]₂₄, amostra 2;
(b) Lado oposto ao impacto.



Fonte: autoria própria.

Para a obtenção de melhores resultados referentes à tenacidade à fratura, a partir de ensaios de impacto, em compósitos contendo mantas de poli(butadieno), seria interessante a fabricação de laminados com mais camadas de fibras de BR, os quais poderiam propiciar melhores resultados de resistência ao impacto.

No trabalho de Benedetto *et al* (2018), compósitos de fibra de carbono e resina epóxi foram processados por moldagem por transferência de resina, sendo os mesmos compostos por seis camadas de fibra de carbono na disposição de [+45/-45], preenchidos por resina epóxi, curada a uma temperatura de 80°C, por 4 h. O laminado final apresentou 50% da fração volumétrica de fibras de carbono. Seis amostras de compósitos foram analisadas, posteriormente, por ensaios de impacto, seguindo a norma ASTM D7136/D7136M, utilizando

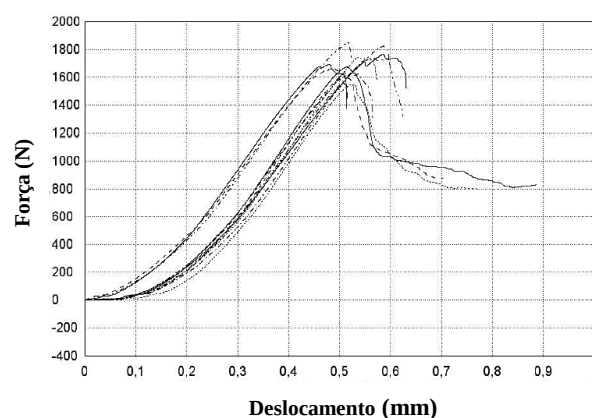
uma energia inicial de 28,81 J e tendo como resposta a média do máximo valor de energia absorvido de $30,57 \pm 0,09$ J. Os resultados encontrados no trabalho de Benedetto *et al* foram concomitantes com os encontrados para os compósitos na configuração CF6 [0]₂₄ deste trabalho de pesquisa.

4.4.2 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

Um dos métodos mais utilizados para se avaliar os modos de falha em compósitos é a verificação da qualidade da interação interfacial de reforço/matriz. Essa percepção possibilita a previsão do desempenho do material em serviço quando da ocorrência de falhas na junção dos constituintes dos laminados. Dessa maneira, uma técnica que é utilizada como ferramenta de controle de qualidade para se analisar compósitos poliméricos formados por fibras contínuas, são os ensaios de resistência a cisalhamento interlaminar, os quais analisam as propriedades de adesão interfacial entre as fibras e a resina (FRANCO *et al*, 2009). A partir das superfícies de fratura dos laminados, realizou-se a análise fractográfica, sendo possível a identificação dos aspectos que mostram a direção de propagação das trincas.

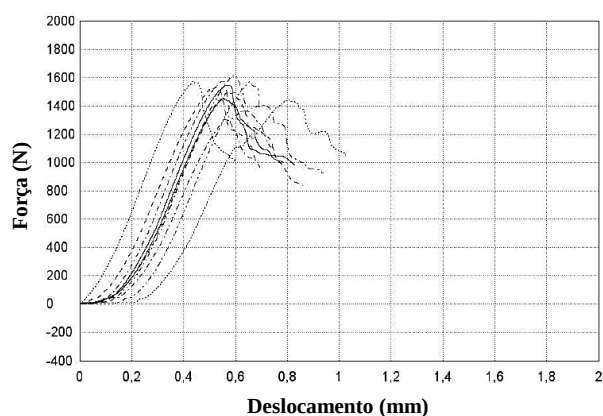
Nas Figuras 83, 84 e 85 são apresentadas as curvas de força (N) por deslocamento (mm), referentes aos resultados do ensaio de ILSS, das cinco configurações exibidas na Tabela 6, sendo analisados dez corpos de prova de cada configuração. Verificou-se, em todas as curvas de todos os casos, um crescimento gradual e linear até a ocorrência de uma queda significativa após os carregamentos alcançarem um valor máximo (pico), produzindo a falha interlaminar nas amostras analisadas. Desta maneira, o comportamento identificado em todas as curvas foi específico de falhas por cisalhamento e não por flexão.

Figura 83 – Curvas obtidas a partir dos ensaios de ILSS para os compósitos de configuração CF1 $[0]_{18}$.

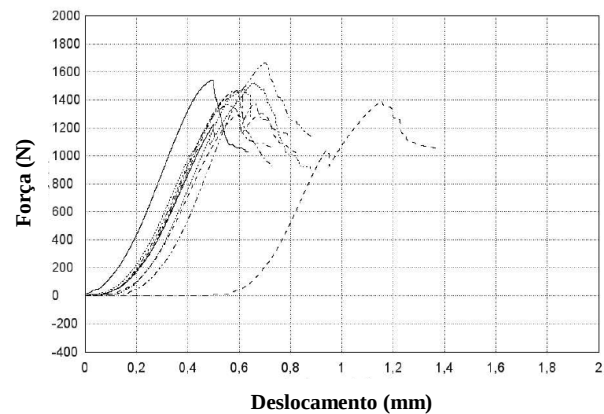


Fonte: autoria própria.

Figura 84 – Curvas obtidas a partir dos ensaios de ILSS dos compósitos de (a) configuração CF2 $[0_9/BRd/0_9]$ e (b) configuração CF3 $[0_9/BRD/0_9]$.



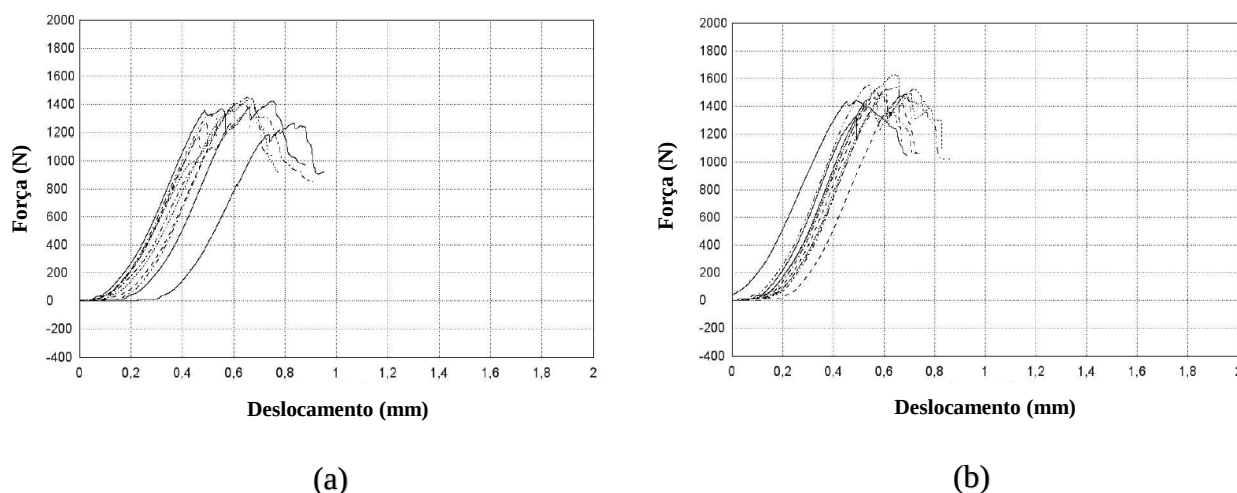
(a)



(b)

Fonte: autoria própria.

Figura 85 – Curvas obtidas a partir dos ensaios de ILSS dos compósitos de (a) configuração CF4 [0₆/BRd/0₆] e (b) configuração CF5 [0₆/BRD/0₆].



Fonte: autoria própria.

Os resultados da resistência ao cisalhamento interlaminar dos corpos de prova ensaiados, encontram-se na Tabela 21, a qual também contém os valores máximos e mínimos das tensões encontradas, sendo os valores calculados a partir da Equação (7) (secção 3.6.7).

Tabela 21 – Resistências ao cisalhamento interlaminar dos compósitos processados nas cinco configurações.

Amostras	Tensão média (MPa)	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
CF1 [0]₁₈	65,80 ± 3,53	70,19	59,55
CF2 [0₉/BRd/0₉]	56,31 ± 2,53	59,60	51,37
CF3 [0₉/BRD/0₉]	49,78 ± 3,16	53,84	44,32
CF4 [0₆/BRd/0₆]	53,88 ± 4,53	59,88	45,85
CF5 [0₆/BRD/0₆]	56,61 ± 3,07	62,08	51,36

Fonte: autoria própria.

Os resultados apresentados na Tabela 21 mostraram que os compósitos confeccionados, de acordo com a configuração CF1 [0]₁₈, exibiram maiores valores de tensão média, 65,80 MPa, em relação as demais configurações, sendo que os laminados de configurações CF3 [0₉/BRD/0₉] e CF4 [0₆/BRd/0₆] apresentaram os menores valores de tensão média, 49,78 MPa e 53,88 MPa, respectivamente. Isso pode ser consequência da menor quantidade de vazios

exibidos pelos compósitos CF1 [0]₁₈, como demonstrado da análise de digestão ácida, influenciando na obtenção dos melhores valores de resistência ao cisalhamento.

Resultados similares ao da configuração CF1 [0]₁₈ foram encontrados na literatura. A faixa de valores encontrados neste trabalho está concomitante a faixa de valores exibidos no trabalho de Costa, Almeida e Rezende (2001), os quais foram entre $54,5 \pm 3,0$ a $82,2 \pm 3,0$ MPa, sendo produzidas placas de laminados utilizando-se 14 camadas de pré-impregnados de tecido de fibras de carbono com matriz epóxi. Essas amostras continham entre 64-72% em fração volumétrica de fibras de carbono e possuíam 4 mm de espessura.

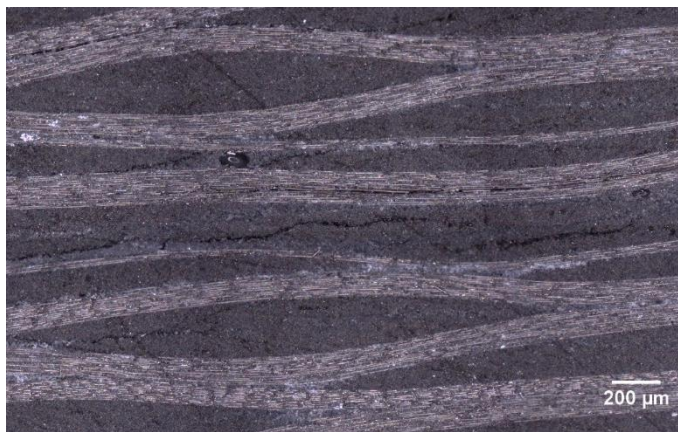
As Figuras 86 a 90 exibem micrografias de amostras, para cada configuração, após as mesmas serem submetidas ao ensaio de ILSS. As fractografias evidenciam falhas interlaminares ocorridas em todas as amostras analisadas, validando o ensaio realizado. A partir dos resultados obtidos, observou-se que a presença das mantas de poli(butadieno) influenciou no aparecimento de trincas translaminares, as quais estão relacionadas com o rompimento das fibras de carbono, nos compósitos com configurações CF4 [0₆/BRd/0₆] e CF5 [0₆/BRD/0₆] (Figuras 89 e 90, respectivamente). Segundo Fan, Santare e Advani (2008) essas falhas podem ser provocadas por trincas, vazios e até mesmo uma interface ruim entre fibras e a matriz.

Figura 86 – Fractografia do compósito CF1 [0]₁₈.



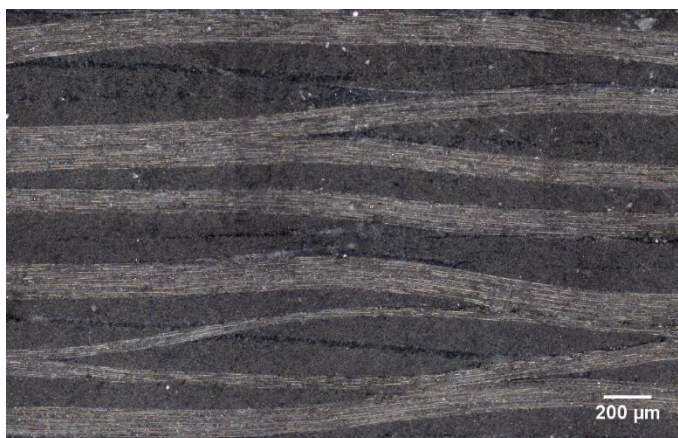
Fonte: autoria própria.

Figura 87 – Fractografia do compósito CF2 [0₉/BRd/0₉].



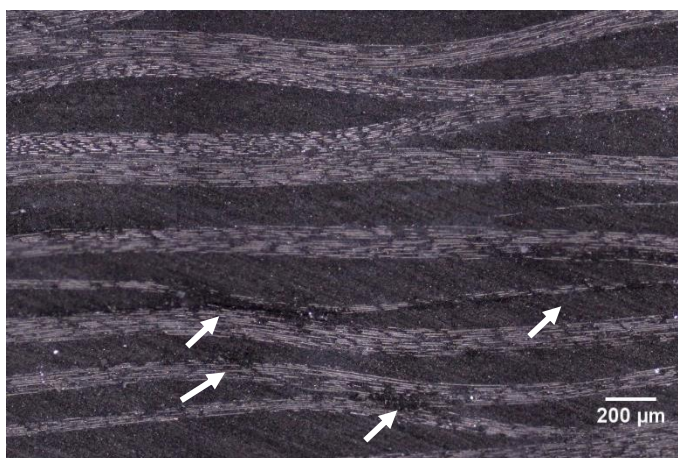
Fonte: autoria própria.

Figura 88 – Fractografia do compósito CF3 [0₉/BRD/0₉].



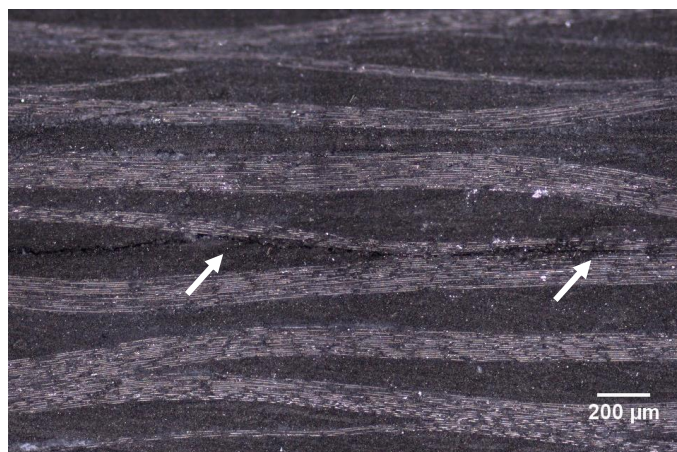
Fonte: autoria própria.

Figura 89 – Fractografia do compósito CF4 [0₆/BRd/0₆].



Fonte: autoria própria.

Figura 90 – Fractografia do compósito CF5 [0₆/BRD/0₆].



Fonte: autoria própria.

4.4.3 Ensaio de *End-Notched Flexure* (ENF)

Em compósitos, a caracterização da fratura da trinca não é uma função fácil de ser efetivada, visto que, experimentalmente, é difícil provocar o crescimento da trinca em uma elevada velocidade de um modo controlado e simples. O surgimento de uma delaminação, em uma estrutura, normalmente, induz grandes concentrações de tensões na ponta da trinca, sendo possível, por meio da mecânica da fratura, a caracterização das tensões na região da ponta da trinca e das deformações elásticas (VALOROSO, 2013; REIS 2016). Sabe-se que há duas maneiras distintas de se verificar o efeito da trinca no material:

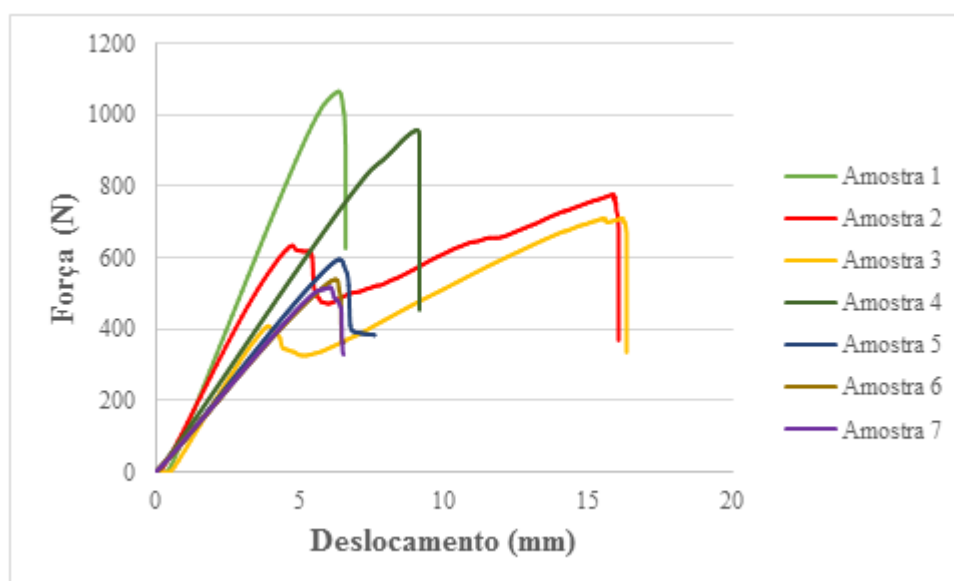
- Primeiro, o material em questão pode ser classificado como não homogêneo, investigando-se a trinca em uma escala microscópica, levando em conta as propriedades mecânicas de cada uma das fases que constituem os compósitos separadamente, sendo que a ponta da trinca atinge somente uma delas por vez;
- E segundo é classificar o laminado como anisotrópico, em que suas propriedades mecânicas são determinadas por uma junção das qualidades individuais dos constituintes (REIS, 2016).

Dessa maneira, para a verificação da propagação da delaminação em estruturas laminadas, ou seja, para a determinação da resistência a fratura, uma das técnicas utilizadas é o ensaio de ENF, o qual determina o modo II de fratura nos materiais compósitos.

A Figura 91 apresenta os resultados obtidos a partir dos ensaios de ENF realizados para os compósitos CF7 BRd[0]₂₄, em que a manta de BR estava no centro dos laminados confeccionados. Curvas semelhantes foram observadas nos laminados nas configurações CF6

[0]₂₄ e CF8 BRD[0]₂₄. O gráfico exibe um pico mais elevado, indicando a força máxima aplicada antes do início da propagação da trinca, e picos secundários, os quais representam as forças suportadas pelo compósito no decorrer do processo de propagação de trinca. Esse aspecto observado nas curvas, ocorre em consequência, da ação das fibras de carbono presentes nos laminados, as quais inibem a rápida propagação de trinca.

Figura 91 - Curvas de força por deslocamento obtidas a partir do ensaio de ENF (compósito de configuração CF7 BRd[0]₂₄).



Fonte: autoria própria.

A partir da construção dos gráficos, foi possível calcular os valores de G_{IIC} , segundo a Equação (8), nas três condições de confecção dos compósitos. Os parâmetros para estes cálculos estão apresentados nas Tabelas 23, 24 e 25, respectivamente as configurações CF6, CF7 e CF8.

Tabela 22 – Valores de G_{IIC} para o compósito CF6 [0]₂₄.

Cdp	c (m)	P (N)	δ (m)	b (m)	a₀ (mm)	G_{IIC} (J/m²)
1	0,06	1324,72	0,00635	0,024	0,026	836,49
2	0,06	1142,69	0,01589	0,022	0,026	764,47
3	0,06	775,65	0,01621	0,021	0,026	470,98
4	0,06	946,8	0,009	0,022	0,026	587,75
5	0,06	774,43	0,00637	0,020	0,026	434,70
6	0,06	1211,83	0,00623	0,021	0,026	841,93
7	0,06	819,47	0,00605	0,019	0,026	520,78
Média	-	-	-	-	-	636,73
Desvio Padrão	-	-	-	-	-	174,39

Fonte: autoria própria.

Tabela 23 – Valores de G_{IIC} para o compósito CF7 BRd[0]₂₄.

Cdp	c (m)	P (N)	δ (m)	b (m)	a₀ (mm)	G_{IIC} (J/m²)
1	0,06	778,31	0,00635	0,024	0,027	263,43
2	0,06	1066,47	0,0159	0,022	0,027	978,18
3	0,06	711,21	0,0162	0,021	0,027	699,98
4	0,06	957,67	0,0091	0,022	0,027	481,32
5	0,06	595,62	0,0064	0,020	0,027	232,96
6	0,06	539,46	0,0062	0,021	0,027	203,37
7	0,06	517,34	0,0061	0,019	0,027	202,09
8	0,06	495,56	0,0070	0,019	0,027	240,01
Média	-	-	-	-	-	412,67
Desvio Padrão	-	-	-	-	-	287,75

Fonte: autoria própria.

Tabela 24 – Valores de G_{IIC} para o compósito CF8 BRD[0]₂₄.

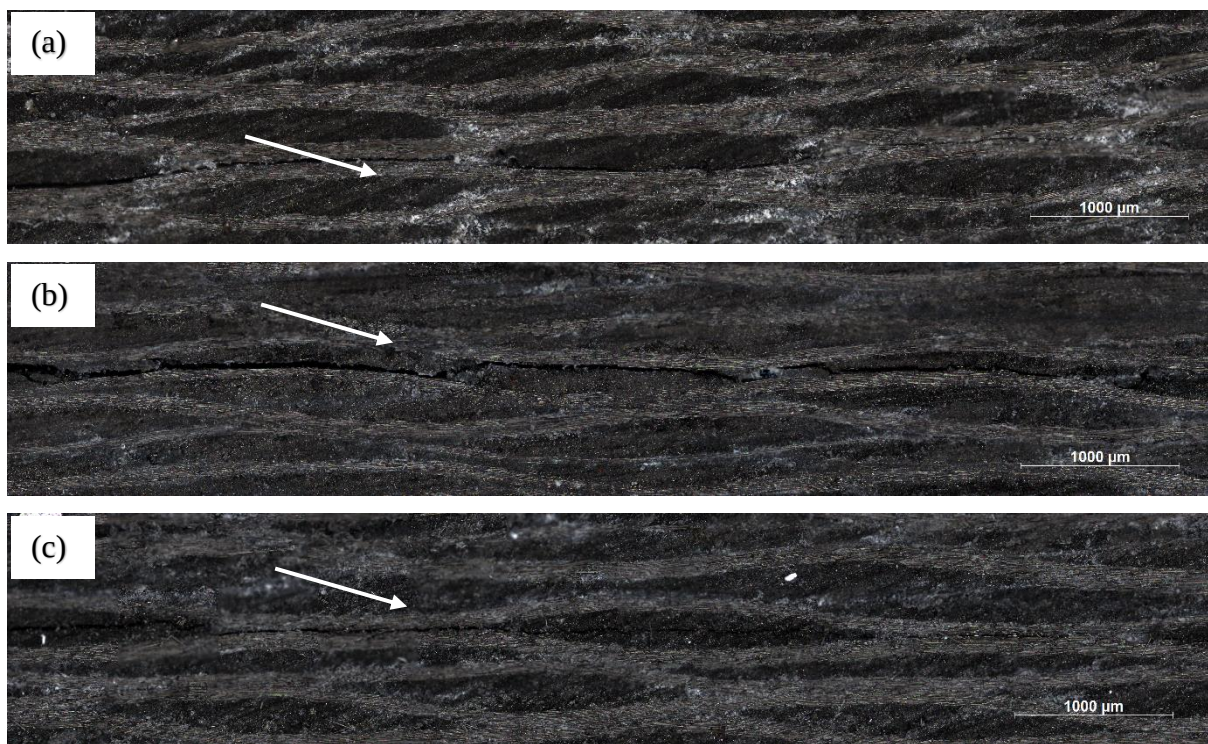
Cdp	c (m)	P (N)	δ (m)	b (m)	a (m)	G_{IIC} (J/m²)
1	0,06	351,422	0,00527	0,0205	0,026	111,715
2	0,06	369,262	0,00478	0,0214	0,026	101,994
3	0,06	357,583	0,00558	0,0197	0,026	125,248
4	0,06	422,971	0,00542	0,0213	0,026	133,093
5	0,06	326,851	0,00428	0,0223	0,026	77,5734
6	0,06	249,177	0,00389	0,0198	0,026	60,5363
7	0,06	392,773	0,00581	0,0199	0,026	141,804
Média	-	-	-	-	-	107,42
Desvio Padrão	-	-	-	-	-	29,71

Fonte: autoria própria.

Nas Tabelas 22 a 24, os valores médios encontrados da resistência à tenacidade à fratura interlaminar, dos compósitos nas configurações CF7 BRd[0]₂₄ e CF8 BRD[0]₂₄, diminuíram com relação ao laminado CF6 [0]₂₄, compósito base, demonstrando que ocorreu uma redução em suas resistências, quanto a introdução das mantas de poli(butadieno). Portanto a presença das mantas de BR dos compósitos pode ter propiciado a formação de tensões residuais, em decorrência da formação de elementos estranhos ou nucleadores de trincas, como vazios e microtrincas, e interface ruim entre as mantas de BR com a resina, incentivando a propagação de trincas.

As Figuras 92 (a), 92 (b) e 92 (c) exemplificam o processo de propagação das trincas para os compósitos nas configurações CF6 [0]₂₄, CF7 BRd[0]₂₄ e CF8 BRD[0]₂₄ respectivamente, após serem submetidos ao ensaio de ENF. Como verificado nas micrografias, as trincas se propagam de uma maneira retilínea e continua, no sentido da força de cisalhamento, indicado pelas setas, como o esperado.

Figura 92 – Micrografias após o ensaio de ENF dos compósitos nas configurações (a) CF6 [0]₂₄, (b) CF7 BRd[0]₂₄ e (c) CF8 BRD[0]₂₄.



Fonte: autoria própria.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

A partir da variação dos parâmetros utilizados no processo de eletrofiação (solução, concentração, vazão e tensão) selecionou-se fibras com menores diâmetros ($(5,66 \pm 1,53) \mu\text{m}$ (6% m/m BR, 15 kV e 0,01 mL/min – condição 2)) e de maiores diâmetros ($(21,57 \pm 2,26) \mu\text{m}$ (8% m/m de BR, 15 kV e 0,01 mL/min – condição 3)), na distância de trabalho de 13 cm, para ambos os casos.

A degradação térmica da manta ocorreu em três etapas e a massa residual, que permaneceu após a queima, foi de 6,5% quando analisada em atmosfera inerte. Na análise por DSC do *pregreg* de fibra de carbono/resina epóxi verificou-se que o início da cura para este sistema é em aproximadamente 125°C. Com a utilização da análise de DSC (dinâmico e isotérmico) também foi estabelecido como ciclo de cura para este sistema a temperatura de 125°C por duas horas com posterior patamar em 150°C por mais uma hora. Portanto, a partir do exposto anteriormente, foi possível processar e caracterizar os compósitos formados de fibra de carbono, resina epóxi e mantas de BR.

Com a técnica de digestão ácida, pode-se verificar que o laminado que apresentou maior percentual de volume de reforço, de 76,16%, e o que também exibiu o menor volume de vazios, 2,96%, foi o compósito confeccionado sem a presença das mantas de poli(butadieno), indicando que a inclusão das fibras de BR elevou a quantidade de vazios nos materiais processados, sendo o mesmo observado após a realização da inspeção acústica por ultrassom.

As micrografias dos compósitos mostraram bom padrão de qualidade obtido devido a compactação das camadas dos compósitos processados pelo método de moldagem por compressão a quente. Já na análise por DMA, o laminado na configuração CF5 [0₉/BRD/0₉], o qual possui 6 camadas da manta de poli(butadieno) com os maiores diâmetros de fibras, apresentou o maior valor de módulo de armazenamento, indicando que a inclusão das camadas de mantas de BR aumentou a rigidez do compósito em questão. Uma conclusão análoga pode ser obtida a partir dos resultados observados a partir da técnica de excitação por impulso, em que o laminado citado anteriormente, também apresentou maior rigidez, demonstrando o maior valor médio do módulo de elasticidade em comparação com os outros tipos de compósitos produzidos.

A partir dos resultados provenientes do ensaio de impacto, a princípio não foi verificado uma melhora significativa nos compósitos contendo mantas de poli(butadieno), quando considerada a energia absorvida no ensaio, uma vez que todas as condições avaliadas apresentaram resultados similares. Porém, quando avaliada a morfologia da fratura resultante, os laminados contendo as mantas de BR apresentaram menores médias dos valores de diâmetros dos danos, indicando uma melhor conservação dos materiais em questão, evitando que o dano se propagasse, em comparação com os compósitos confeccionados somente com fibra de carbono e resina epóxi. Desta forma, para a aquisição de melhores resultados em relação a tenacidade à fratura, a partir de ensaios de impacto, sugere-se a confecção de compósitos com mais camadas de mantas de BR, ou com camadas em diferentes localizações, as quais poderiam promover ganhos mais significativos com relação a resistência ao impacto.

Entretanto, considerando as configurações avaliadas neste trabalho de pesquisa, foi ainda observado que os valores de G_{IIC} foram prejudicados quando da utilização das mantas de poli(butadieno), devido, possivelmente, a maior quantidade de vazios observados nesses compósitos. Este comportamento demonstra a necessidade de melhorias no processamento destes compósitos multifuncionais.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Processar compósitos com maiores quantidades de camadas da manta de poli(butadieno);
- Otimizar o processo de fabricação de compósitos multifuncionais com mantas poliméricas, com o intuito de limitar o volume de vazios abaixo de 2%;
- Produzir laminados com a inclusão das mantas de BR, utilizando outros parâmetros de processamento, possivelmente trabalhando com diâmetros de fibras maiores;
- Analisar a viabilidade econômica na produção desse tipo de compósito.

5.3 PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

- OLIVEIRA, J. B.; GUERRINI, L. M.; BOTELHO, E.C. Obtenção e Caracterização de Compósitos Termorrígidos Tenacificados com Nanoreforços para Aplicação Aeronáutica. I Workshop da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Engenharia de Produção, Guaratinguetá - SP, set. 2017.
- OLIVEIRA, J. B.; GUERRINI, L. M.; BOTELHO, E.C. Obtenção de nanofibras de carbono a partir do processo de eletrofiação. XIV Congresso Brasileiro de Polímeros (14º CBPol), Águas de Lindóia - SP, out. 2017.
- OLIVEIRA, J. B.; GUERRINI, L. M.; OISHI, S. S.; HEIN, L. R. O.; CONEJO, L. S.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Carbon nanofibers obtained from electrospinning process. **Materials Research Express**, v. 5, n. 2, feb. 2018.
doi: 10.1088/2053-1591/aaa467.
- OLIVEIRA, J. B.; GUERRINI, L. M.; CONEJO, L. S.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Viscoelastic evaluation of epoxy nanocomposite based on carbon nanofiber obtained from electrospinning processing. **Polymer Bulletin**, v. 76, feb. 2019.
doi: 10.1007/s00289-019-02707-0.
- OLIVEIRA, J. B.; GUERRINI, L. M.; BOTELHO, E.C. Obtenção e caracterização de compósitos termorrígidos tenacificados com reforços elastoméricos para aplicação aeronáutica. III Workshop da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Engenharia de Produção, Guaratinguetá- SP, out. 2019.
- OLIVEIRA, J. B.; GUERRINI, L. M.; BOTELHO, E.C. Estudo da Eletrofiação do Poli(butadieno). XV Congresso Brasileiro de Polímeros (15º CBPol), Bento Gonçalves - RS, out. 2015.

REFERÊNCIAS

ABOUHAMZEH, M.; SINKE, J. Effects of fusion bonding on the thermoset composite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 118, p. 142-149, mar. 2019.

AGARWAL, S.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Functional materials by electrospinning of polymers. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 38, n. 6, p. 963-991, jun. 2013.

AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications. **Desalination**, Amsderdam, v. 356, p. 15-30, jan. 2015.

ALJARRAH, M. T; ABDELAL, N. R. Improvement of the mode I interlaminar fracture toughness of carbon fiber composite reinforced with electrospun nylon nanofiber. **Composites Part B: Engineering**, England, v. 165, p. 379-385, may 2019.

ALVES, D. C. B. **Estudo e aplicações de nanomateriais multifuncionais**: propriedades de transporte de nanotubos de titanato e novos materiais baseados em oxido de grafeno. Orientador: André Santarosa Ferlauto. 2013. 110 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

AMEND, P.; FRICK, T.; SCHMIDT, M. Experimental studies on laser-based hot-melt bonding of thermosetting composites and thermoplastics. **Physics Procedia**, Netherlands, v. 12, p. 166-173, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1876-15**. Standard test method for dynamic young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio by impulse excitation of vibration, West Conshohocken, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2344/D2344M-13**. Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3171-15**. Standard test methods for constituent content of composite materials, West Conshohocken, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5528-13**. Standard test method for mode i interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM-D7136/D7136M-15**. Standard test method for measuring the damage resistance of a fiber-reinforced polymer matrix composite to a drop-weight impact event, West Conshohocken, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7905/D7905M-14**. Standard test method for determination of the mode ii interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites, West Conshohocken, PA, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D792-13**. Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement, West Conshohocken, PA, 2013.

ANDREUCCI, R. **Aplicação industrial: ensaio por ultrassom**. São Paulo: Abende, 2003. 6 p.

BARCIA, F. L. *et al.* Modificação de fibra de carbono com PBLH e sua utilização em compósitos com resina epoxídica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 9, p. 30-36, jun. 1999.

BENEDETTO, R. M. *et al.* Energy absorption study considering crush test on carbon fiber/epoxy and carbon fiber/polyurethane structural composite beams. **Composite Structures**, Oxford, v. 203, p. 242-253, jun. 2018.

BONALUMI, D. Preliminary study of pyrolysis and gasification of biomass and thermosetting resins for energy production. **Energy Procedia**, England, v. 101, p. 432-439, nov. 2016.

BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. Caracterização mecânica de compósitos de poliamida/fibra de carbono via ensaios de cisalhamento interlaminar e de mecânica da fratura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 12, n. 3, p.153-163, 2002.

CAETANO, M. J. L. 2012. **Borracha**: introdução. Disponível em: http://ctborracha.com/?page_id=2. Acesso em: 05 jan. 2018.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 503-572 p.

CAMERON, M.; PESCATORE, N.; WEISS, T. 2012. **The electrospinning process**. Disponível em: <http://du2012-grp038-01.blogspot.com/2012/04/>. Acesso em 20 jan. 2020.

CÂNDIDO, G. M.; ALMEIDA, S. F. M.; REZENDE, M. C. Processamento de laminados de compósitos poliméricos avançados com bordas moldadas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 10, n. 1, p. 31-41, mar. 2000.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2007. 160-200 p.

CARVELLI, V. *et al.* Low velocity impact and CAI of woven carbon fibre reinforced highly polymerized thermoplastic epox modifies with submicron diameter glass fibers. **Composite Structures**, Oxford, v. 236, p. 1-17 (111835), mar. 2020.

CHUANG, W. *et al.* Dispersion of carbon fibers and conductivity of carbon fiber-reinforced cement-based composites. **Ceramics International**, Oxford, v. 43, n. 17, p. 15122-15132, dec. 2017.

CONEJO, L. S. **Processamento e caracterização de compósitos multifuncionais de resina furfurilica/CNT/fibra de carbono**. Orientador: Edson Cocchieri Botelho. 2019. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2019.

COSTA, A. F. B.; MACHADO, M. A. G. **Apostila de estatística aplicada**. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá-SP, 2015. 2-1 a 2-10 p.

COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO FILHO, R. Caracterização de filmes de PVDF- β obtidos por diferentes técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 19, n. 3, p.183-189, 2009.

COSTA, M. L.; ALMEIDA, S. F. M.; REZENDE, M. C. Resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos com resina epóxi com diferentes arranjos de fibras na presença de vazios. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 11, n. 4, p. 182-189, 2001.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Estabelecimento de ciclo de cura de pré-impregnados aeronáuticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 3, p. 224-231, 2005.

COSTA NETO, P. L. O. **Estatística**. 2ª. ed. São Paulo: Edgard Blücher. 2002. 266- 280 p.

COSTA, R. G. F. *et al.* Eletrofiação de polímeros em solução. Parte I: fundamentação teórica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 22 n. 2, p. 170-177, maio 2011.

COUTINHO, F. M. B. *et al.* Estudo comparativo de diferentes tipos de polibutadieno na tenacificação de poliestireno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 17, n. 4, p. 318-324, 2007.

CRAMARIUC, B. *et al.* Fiber diameter in electrospinning process. **Journal of Electrostatics**, Amsterdam, v. 71, n. 13, p. 189-198, jun. 2013.

DALL'ANTONIA, A. C. *et al.* Avaliação de clones de borracha natural crua por ensaios padrão e análise dinâmico-mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 16, n. 3, p. 239-245, 2006.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Material de Apoio - Curso Teórico/Prático. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2012. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/publico/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf. Acesso em: 15 dez. 2019.

DENG, S.; HOU, M.; YE, L. Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data. **Polymer Testing**, Essex, v. 26, p. 803-813, sep. 2007.

DROZDOV, A. D.; CHRISTIANSEN, J. C. Multi-cycle deformation of supramolecular elastomers: constitutive modeling and structure-property relations. **International Journal of Engineering Science**, Elmsford, v. 133, p. 311-335, dec. 2018.

EDDIB, A. A.; CHUNG, D. D. L. Electric permittivity of carbon fiber. **Carbon**, Elmsford, v. 143, p. 475-480, mar. 2019.

FAN, Z.; SANTARE, M. H.; ADVANI, S. G. Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes. **Composite Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 39, p. 540-554, mar. 2008.

FERRARI, V. C. G. *et al.* Caracterização de um pré-impregnado aeronáutico por FT-IR e análise térmica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 22, n. 4, p. 369-377, 2012.

FORENS, A. *et al.* Accessible microstructures of polybutadiene by anionic polymerization. **Polymer**, London, v. 153, p. 103-122, sep. 2018.

FORINTOS, N.; CZIGANY, T. Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: electrical properties of the reinforcing carbon fibers – a short review. **Composite Part B: Engineering**, England, v. 162, p. 331-343, apr. 2019.

FRANCO, L. A. L. *et al.* Análise fractográfica do modo de falha de compósitos carbono/epóxi. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 694-704, apr. 2009.

FURTADO, C. *et al.* Selective ply-level hybridisation for improved notched response of composite laminates. **Composite Structures**, Oxford, v. 145, p. 1-14, jun. 2016.

GARBIM, V. J. **Borrachas**: tecnologia, características, compostos e aplicações. Rio de Janeiro: Publit Soluções Editoriais, 2011. 1-50 p.

GARCIA A.; SPIM J. A.; SANTOS C. A. **Ensaio dos materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2000. 203 p.

GARRAZA, A. L. R. *et al.* Comparative study of thermal, mechanical and structural properties of polybutadiene rubber isomers vulcanized using peroxide. **Polymer Testing**, Essex, v. 52, p. 117-123, jul. 2016.

GOGOTSI, Y. **Nanotubes and nanofibers**. Florida, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006. 233-244 p.

GONZÁLEZ, G. F. *et al.* Modificação de polímeros termorrígidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 18, n. 1, p. 20-29, 2008.

GUERRINI, L. M. *et al.* Eletrofiação do poli(álcool vinílico) via solução aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 16, n. 4, p. 286-293, 2006.

GUPTE, S. L.; MADRAS, G. Catalytic degradation of polybutadiene. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 86, n. 3, p. 529-533, dec. 2004.

HAO, X.; ZHANG, X. Syndiotactic 1,2-polybutadiene fibers produced by electrospinning. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 61, n. 6, p. 1319-1322, 2007.

IDICULA, M. *et al.* Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 65, p. 1077-1087, 2005.

JIANG, B. *et al.* Quality analysis and control strategies for epoxy resin and prepreg. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Netherlands, v. 74, p. 68-78, dec. 2015.

JIANG, H. *et al.* Novel biobased epoxy resin thermosets derived from eugenol and vanillin. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 160, p. 45-52, feb. 2019.

JIN, J.; SHI, Z.; WANG, C. Electrochemical performance of electrospun carbon nanofibers as free-standing and binder-free anodes for sodium-ion and lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, New York, v. 141, p. 302-310, sep, 2014.

JUMEL, J. *et al.* Instrumented end notched flexure – crack propagation and process zone monitoring. part I: modelling and analysis. **International Journal of Solids and Structures**, New York, v. 50, n. 2, p. 297-309, jan. 2013.

KAJITA, T.; NORO, A.; MATSUSHITA, Y. Design and properties of supramolecular elastomers. **Polymer**, London, v. 128, p. 297-310, oct. 2017.

KARGARZADEH, H. *et al.* Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 87, p. 197-227, dec. 2018.

KUCINSKA-LIPKA, J. *et al.* Fabrication of polyurethane and polyurethane based composite fibres by the electrospinning technique for soft tissue engineering of cardiovascular system. **Materials Science and Engineering: C**, Lausanne, v. 46, p. 166-176, jan. 2015.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 1-11 p.

LI, Z. *et al.* X-band microwave characterization and analysis of carbon fibre-reinforced polymer composites. **Composite Structures**, Oxford, v. 208, p. 224-232, jan, 2019.

LIEBOLD, C.; MÜLLER, W. Comparison of gradient elasticity models for the bending of micromaterials. **Computational Materials Science**, New York, v. 116, p. 52-61, apr. 2016.

LORANDI, N. P; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI JR, H. Análise dinâmico-mecânica de materiais compósitos poliméricos. **Scientia cum Industria**, Caxias do Sul, v. 4, n. 13, p. 48-60, 2016.

LUTZ, V. *et al.* Ex-PAN carbon fibers vs carbon nanotubes fibers: from conventional epoxy based composites to multiscale composites. **European Polymer Journal**, New York, v. 106, p. 9-18, sep. 2018.

MALLICK, P. K. **Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design**. 3ed. Florida, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007. 1-50 p.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012.

MELLO, I. L. *et al.* Influência das características estruturais sobre a processabilidade do polibutadieno alto *cis*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 14, n. 4, p. 235-241, 2004.

MELLO, I. L. *et al.* Polibutadieno alto-*cis*: estudo viscosimétrico em tolueno e ciclo-hexano. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 16, n. 2, p. 53-60, 2006.

MEYER, T.; KEURENTJES, J. **Handbook of polymer reaction engineering**. Vol. 2. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. 833-908 p.

MONDAL, K. *et al.* Electrospun functional micro/nanochannels embedded in porous carbon electrodes for microfluidic biosensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 229, p. 82-91, jun. 2016.

MONTORO, S. R.; CIOFFI, M. O. H. Determinação da densidade e quantidade de vazios em compósitos ncf/rtm6 processados via rtm. **Retec**, Ourinhos, v. 8, n. 2, p. 17-23, jul./dez. 2015.

MOURE, M. M. *et al.* Influence of ply cluster thickness and location on matrix cracking evolution in open-hole composite laminates. **Composites Part B: Engineering**, England, v. 95, p. 40-47, jun. 2016.

NALWA, H. S. **Nanostructured materials and nanotechnology**. Cambridge: Academic Press, 2002. 1-10 p.

NUNES, D. S. S.; COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L. Principais aspectos da polimerização do 1,3-butadieno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 296-305, 2005.

OKUTAN, N.; TERZI, P.; ALTAY, F. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 39, p. 19-26, aug. 2014.

ORNAGHI JR, H. L. *et al.* Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 118, p. 887-896, may 2010.

OTANI, L. B.; PEREIRA, A. H. A. Influência do tipo de suporte na caracterização do módulo de elasticidade de amostras pequenas pela técnica de excitação por impulso. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMAT), 21. 2014, Cuiabá. **Anais [...]**. Cuiabá – Mato Grosso, nov. 2014.

OWUOR, S. P. *et al.* New paradigm in advanced composite and nanocomposite design. **Reinforced Plastics**, Cos Cob, v. 62, n. 5, p. 263-265, sep.-oct. 2018.

PAIVA, J. M. F.; MAYER, S.; REZENDE, M. C. Danos por impacto de baixa energia em compósitos de carbono/epóxi de uso aeronáutico. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (CBPol), 7. 2003, Belo Horizonte. **Anais [...]**. Belo Horizonte – Minas Gerais, nov. 2003.

PERSANO, L. *et al.* Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: a review. **Macromolecular materials and Engineering**, London, v. 298, p. 1-17, jan, 2013.

PILATO, L. A.; MICHNO, M. J. **Advanced composite materials**. New York: Springer-Verlag, 1994. 1-69 p.

PORTANTIOLO, C. S. **Ficha de informações de segurança de produto químico**, 2011. Disponível em: http://www.quimidrol.com.br/media/blfa_files/Cloroformio_3.pdf. Acesso em: 31 jan. 2018.

RAMACHANDRAIAH, K.; CHOI, M.; HONG, G. Micro- and nano-scaled materials for strategy-based applications in innovative livestock products: a review. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 71, p. 25-35, jan. 2018.

REIS, J. F. **Influência do condicionamento higrotérmico no comportamento mecânico de compósitos soldados de pei/fibras de carbono**. Orientador: Edson Cocchieri Botelho. 2016. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2016.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 10, n. 2, p. 4-10, 2000.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais: tecnologia e prática**. São Paulo: Artliber. 2011. 20-34 p.

ROGINA, A. Electrospinning process: versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 296, p. 221-230, mar. 2014.

ROMANZINI, D. *et al.* Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. **Materials & Design**, Surrey, v. 47, p. 9-15, may 2013.

ROVERE, J. *et al.* Caracterização morfológica do poliestireno de alto impacto (HIPS). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 18, n. 1, p. 12-19, 2008.

SAFRI, S. N. A. *et al.* Impact behavior of hybrid composites for structural applications: a review. **Composites Part B: Engineering**, England, V. 133, p. 112-121, jan, 2018.

SAIDEL, M. E.; OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C. Nanofibras de quitosana/PVA obtidas por eletrofiação. In: JORNADA CIENTÍFICA, 1. 2009, São Carlos. **Anais [...]**. São Carlos: Embrapa, out. 2009.

SANGLAR, C.; QUOC, H. N.; GRENIER-LOUSTALOT, M. F. Studies on thermal degradation of 1-4 and 1-2 polybutadienes in inert atmosphere. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 95, n. 9, p. 1870-1876, sep. 2010.

SANTOS, C. R. *et al.* Preparação e caracterização de nanofibras e nanocompósitos de poliamida 6,6 e argila montmorilonita. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 21, n. 5, p. 398-408, 2011.

SANTOS, J. M. *et al.* Perspectivas de utilização de nanomateriais em nanodiagnóstico. **Acta Farmacêutica Portuguesa**, Coimbra, v. 3, n. 1, p. 3-14, 2014.

SELMY, A. L.; AZAB, N. A.; EL-BAKY, M. A. A. Flexural fatigue characteristics of two different types of glass fiber/epoxy polymeric composite laminates with statistical analysis. **Composites Part B: Engineering**, England, v. 45, n. 1, p. 518-527, feb. 2013.

SHAH, S. Z. H. *et al.* Impact resistance and damage tolerance of fiber reinforced composites: a review. **Composite Structures**, Oxford, v. 217, p. 100-121, jun. 2019.

SIKDAR, S.; OSTACHOWICZ, W. Nondestructive analysis of core-junction and joint-debond effects in advanced composite structure. **Polymer Testing**, Essex, v. 73, p. 31-38, feb. 2019.

SILVA, C. R. C. **Obtenção e caracterização de fibras poliméricas e cerâmicas pela técnica de “blow-spinning”**. Orientador: José Antônio Malmonge. 2013. 131 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Campus de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2013.

SILVEIRA, D. C. *et al.* Electromagnetic properties of multifunctional composites based on glass fiber prepreg and Ni/carbon fiber veil. **Journal of Aerospace Technology and Management**, São José dos Campos, v. 9, n. 2, p. 231-240, jun. 2017.

SMITH, M. New developments in carbon fiber. **Reinforced Plastics**, Cos Cob, v. 62, n. 5, p. 266-269, sep.-oct. 2018.

TAYNTON P. *et al.* Re-healable polyimine thermosets: polymer composition and moisture sensitivity. **Polymer Chemistry**, New York, v. 7, p. 7052-7056, nov. 2016.

TIAN, M. *et al.* Formation and morphological stability of polybutadiene rubber fibers prepared through combination of electrospinning and in-situ photo-crosslinking. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 65, n. 19-20, p. 3076-3079, oct. 2011.

TIWARI, S. K.; VENKATRAMAN, S. S. Importance of viscosity parameters in electrospinning: of monolithic and core-shell fibers. **Materials Science and Engineering: C**, Lausanne, v. 32, n. 5, p. 1037-1042, jul. 2012.

VALOROSO, N. *et al.* Identification of mode-I cohesive parameters for bonded interfaces based on DCB test. **Engineering Fracture Mechanics**, New York, v. 104, p. 56–79, may 2013.

VEDRTNAM, A. Novel method for improving fatigue behavior of carbon fiber reinforced epoxy composite. **Composites Part B: Engineering**, England, v. 157, p. 305-321, jan. 2019.

WANG, Y. *et al.* Controllability of epoxy equivalent weight and performance of hyperbranched epoxy resins. **Composites Part B: Engineering**, England, v. 160, p. 615-625, mar. 2019.

WELLER, M.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; ARMSTRONG, F. **Química inorgânica de Shriver e Atkins**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2017. 334 p.

WU, H. *et al.* Electrospun composite nanofibers of polybutadiene rubber containing uniformly distributed ag nanoparticles. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 84, p. 5-8, oct. 2012.

WU, H. *et al.* Thermal radiative properties of electrospun superfine fibrous PVA films. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 62, n. 6-7, p. 868-861, mar. 2008.

WU, J. *et al.* Correlations between dynamic fragility and dynamic mechanical properties of several amorphous polymers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 355, p. 1755-1759, sep. 2009.

YADAV, R.. *et al.* Polymer composites for antistatic application in aerospace. **Defence Technonology**, Pequim, v. 16, p. 107-118, feb. 2020.

YADEMELLAT, H. *et al.* Experimental and numerical investigation of low velocity impact on electrospun nanofiber modified composite laminates. **Composite Structures**, Oxford, v. 200, p. 507-514, sep. 2018.

YOSHIHARA, H. Mode I and mode II initiation fracture toughness and resistance curve of medium density fiberboard measured by double cantilever beam and three-point bend end-notched flexure tests. **Engineering Fractura Mechanics**, Netherlands, v. 77, n. 13, p. 2537-2549, sep. 2010.

YUAN, T. *et al.* Humidity sensor based on micro optical fiber array fabricated by electrospinning. **Optics Communications**, Amsterdam, v. 427, p. 517-521, nov. 2018.

ZHANG, Y. *et al.* Mechanical properties of polybutadiene reinforced with octadecylamine modified graphene oxide. **Polymer**, London, v. 55, n. 21, p. 5389-5395, oct. 2014.

ZHANG, W. *et al.* A numerical Bayesian-calibrated characterization method for multiscale prepreg preforming simulations with tension-shear coupling. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 170, p. 15-24, jan. 2019.

ZHOU, Q. *et al.* Cleavable polybutadiene rubber: a versatile precursor to hydroxyl-terminated or multi-hydroxyl polybutadiene and polyethylene. **Polymer**, London, v. 107, p. 306-315, dec. 2016.

ZHU, J. *et al.* Electrospinning and rheology of regenerated bombyx mori silk fibroin aqueous solutions: the effects of pH and concentration. **Polymer**, London, v. 49, n. 12, p. 2880-2885, jun. 2008.

APÊNDICE A - Resultados do ensaio de excitação por impulso: duas amostras de configuração CF2 [0₉/BRd/0₉], impulsionadas dez vezes cada.

CF2 [0₉/BRd/0₉] - Medidas	Módulo Elástico (E) (GPa)	Desvio Padrão
1°- 1	72,61	4,64
1°- 2	72,63	4,64
1°- 3	72,64	4,64
1°- 4	72,50	4,62
1°- 5	72,61	4,64
1°- 6	72,49	4,62
1°- 7	72,55	4,63
1°- 8	72,57	4,63
1°- 9	72,46	4,62
1°- 10	72,73	4,65
2°- 1	71,05	4,06
2°- 2	71,49	4,06
2°- 3	70,86	4,06
2°- 4	70,95	4,08
2°- 5	70,59	4,06
2°- 6	71,20	4,06
2°- 7	70,81	4,07
2°- 8	70,90	4,07
2°- 9	70,75	4,06
2°- 10	70,76	4,05
Média	71,76	4,35

Fonte: autoria própria.

APÊNDICE B - Resultados do ensaio de excitação por impulso: duas amostras de configuração CF3 [0₉/BRD/0₉], impulsionadas dez vezes cada.

CF3 [0₉/BRD/0₉] - Medidas	Módulo Elástico (E) (GPa)	Desvio Padrão
1°- 1	73,15	4,6
1°- 2	73,19	4,6
1°- 3	73,22	4,6
1°- 4	73,22	4,6
1°- 5	73,39	4,61
1°- 6	73,25	4,6
1°- 7	73,23	4,6
1°- 8	73,65	4,63
1°- 9	73,37	4,61
1°- 10	73,21	4,6
2°- 1	72,20	4,35
2°- 2	72,08	4,34
2°- 3	72,09	4,34
2°- 4	72,09	4,34
2°- 5	72,09	4,34
2°- 6	72,12	4,34
2°- 7	72,07	4,34
2°- 8	72,15	4,35
2°- 9	72,10	4,34
2°- 10	72,06	4,34
Média	72,70	4,47

Fonte: autoria própria.

APÊNDICE C - Resultados do ensaio de excitação por impulso: duas amostras de configuração CF4 [0%/BRd/0%], impulsionadas dez vezes cada.

CF4 [0%/BRd/0%] - Medidas	Módulo Elástico (E) (GPa)	Desvio Padrão
1°- 1	69,62	4,18
1°- 2	69,85	4,19
1°- 3	69,74	4,19
1°- 4	69,71	4,18
1°- 5	69,76	4,19
1°- 6	69,57	4,18
1°- 7	69,68	4,18
1°- 8	69,62	4,18
1°- 9	69,69	4,18
1°- 10	69,69	4,18
2°- 1	69,59	4,19
2°- 2	69,81	4,21
2°- 3	69,64	4,2
2°- 4	70,18	4,23
2°- 5	69,51	4,19
2°- 6	69,75	4,2
2°- 7	70,16	4,23
2°- 8	70,42	4,24
2°- 9	69,72	4,2
2°- 10	69,74	4,2
Média	69,77	4,20

Fonte: autoria própria.

APÊNDICE D - Resultados do ensaio de excitação por impulso: duas amostras de configuração CF5 [0₆/BRD/0₆], impulsionadas dez vezes cada.

CF5 [0₆/BRD/0₆] - Medidas	Módulo Elástico (E) (GPa)	Desvio Padrão
1°- 1	72,99	4,52
1°- 2	72,90	4,52
1°- 3	72,82	4,51
1°- 4	72,68	4,5
1°- 5	72,78	4,51
1°- 6	72,79	4,51
1°- 7	73,86	4,52
1°- 8	73,88	4,52
1°- 9	73,54	4,5
1°- 10	73,92	4,53
2°- 1	73,92	4,46
2°- 2	73,98	4,53
2°- 3	74,58	4,57
2°- 4	73,79	4,52
2°- 5	74,28	4,55
2°- 6	74,09	4,54
2°- 7	73,75	4,52
2°- 8	74,04	4,53
2°- 9	73,90	4,52
2°- 10	73,91	4,53
Média	73,41	4,52

Fonte: autoria própria.

ANEXO A – Tabela de Distribuição de F (5%)

v1 ↗	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20	24	25	30
v2 ↓																	
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	242.98	243.90	245.95	248.02	249.05	249.26	250.10
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.46
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.70	8.66	8.64	8.63	8.62
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.86	5.80	5.77	5.77	5.75
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.62	4.56	4.53	4.52	4.50
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.94	3.87	3.84	3.83	3.81
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.51	3.44	3.41	3.40	3.38
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.22	3.15	3.12	3.11	3.08
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.01	2.94	2.90	2.89	2.86
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.85	2.77	2.74	2.73	2.70
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79	2.72	2.65	2.61	2.60	2.57
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69	2.62	2.54	2.51	2.50	2.47
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60	2.53	2.46	2.42	2.41	2.38
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53	2.46	2.39	2.35	2.34	2.31
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48	2.40	2.33	2.29	2.28	2.25
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42	2.35	2.28	2.24	2.23	2.19
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38	2.31	2.23	2.19	2.18	2.15
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.27	2.19	2.15	2.14	2.11
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31	2.23	2.16	2.11	2.11	2.07
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28	2.20	2.12	2.08	2.07	2.04
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.28	2.25	2.18	2.10	2.05	2.05	2.01
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26	2.23	2.15	2.07	2.03	2.02	1.98
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.24	2.20	2.13	2.05	2.01	2.00	1.96
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.22	2.18	2.11	2.03	1.98	1.97	1.94
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.20	2.16	2.09	2.01	1.96	1.96	1.92
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.07	1.99	1.95	1.94	1.90
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.17	2.13	2.06	1.97	1.93	1.92	1.88
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.15	2.12	2.04	1.96	1.91	1.91	1.87
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.14	2.10	2.03	1.94	1.90	1.89	1.85
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.13	2.09	2.01	1.93	1.89	1.88	1.84
35	4.12	3.27	2.87	2.64	2.49	2.37	2.29	2.22	2.16	2.11	2.07	2.04	1.96	1.88	1.83	1.82	1.79
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.04	2.00	1.92	1.84	1.79	1.78	1.74

Fonte: Adaptado de Costa; Machado (2015).

ANEXO B – Tabela da Amplitude Studentizada (5%)

GL	Número de grupos entre as configurações								
Erro	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	3,64	4,6	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,8	6,99
6	3,46	4,34	4,9	5,3	5,63	5,9	6,12	6,32	6,49
7	3,34	4,16	4,68	5,06	5,36	5,61	5,82	6	6,16
8	3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,4	5,6	5,77	5,92
9	3,2	3,95	4,41	4,76	5,02	5,24	5,43	5,59	5,74
10	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,3	5,46	5,6
11	3,11	3,82	4,26	4,57	4,82	5,03	5,2	5,35	5,49
12	3,08	3,77	4,2	4,51	4,75	4,95	5,12	5,27	5,39
13	3,06	3,73	4,15	4,45	4,69	4,88	5,05	5,19	5,32
14	3,03	3,7	4,11	4,41	4,64	4,83	4,99	5,13	5,25
15	3,01	3,67	4,08	4,37	4,59	4,78	4,94	5,08	5,2
16	3	3,65	4,05	4,33	4,56	4,74	4,9	5,03	5,15
17	2,98	3,63	4,02	4,3	4,52	4,7	4,86	4,99	5,11
18	2,97	3,61	4	4,28	4,49	4,67	4,82	4,96	5,07
19	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	4,65	4,79	4,92	5,04
20	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62	4,77	4,9	5,01
24	2,92	3,53	3,9	4,17	4,37	4,54	4,68	4,81	4,92
30	2,89	3,49	3,85	4,1	4,3	4,46	4,6	4,72	4,82
40	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39	4,52	4,63	4,73
120	2,8	3,36	3,68	3,92	4,1	4,24	4,36	4,47	4,56

Fonte: Adaptado de Costa; Machado (2015).