CIRLENE FOURQUET BANDEIRA

AVALIAÇÃO DE FREQUÊNCIAS NÃO CONVENCIONAIS NA OBTENÇÃO DE CURVAS DE DMA DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.

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

Orientadora: Profª. Dra. Michelle Leali Costa
Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá
2011

Bandeira, Cirlene Fourquet
B214a Avaliação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos / Cirlene Fourquet Bandeira – Guaratinguetá: [s.n], 2011.
177 f. : il.
Bibliografia: f. 135-151

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.
Orientadora: Profª. Dra. Michelle Leali Costa
Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

1. Materiais compostos 2. Radiação ultravioleta I. Título

CDU 620.1

UNESP **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CIRLENE FOURQUET BANDEIRA

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Profª. Drª. MICHELLE LEALI COSTA
Orientador / Unesp-Feg

Prof. Dr. LUIZ CLAUDIO PARDINI
AMR/IAE/DCTA

Prof. Dr. PEDRO CARLOS DE OLIVEIRA
EEL/USP

Julho de 2011

DADOS CURRICULARES

CIRLENE FOURQUET BANDEIRA

NASCIMENTO	22.02.1968 – RIO DE JANEIRO / RJ
FILIAÇÃO	Danilo Bandeira
	Eunice Fourquet Bandeira
2000/2008	Curso de Graduação em Engenharia Química
	Universidade do Estado do Rio de Janeiro

de modo especial, aos meus pais, Eunice e Danilo que sempre me apoiaram e ao meu grande amigo de todas as horas Valter Porto.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores: Prof[a]. Michelle Leali Costa e Prof. Edson Cocchieri Botelho pelo incentivo, pelo apoio em todos os momentos, paciência e oportunidade. Mais do que Mestres, vocês foram meus amigos.

Aos meus pais Eunice e Danilo pelo incentivo e esforço para que os meus sonhos se realizassem.

Aos meus irmãos Cristina e Cesar pela paciência e amizade.

Ao grande amigo Carlos Braga que tanto contribuiu para a minha formação.

Às minhas amigas e companheiras: Maria das Almas, Sahra, Lígia, Fabiana, Janaina e Rita que me apoiaram nas horas mais difíceis da minha vida.

Ao sempre amigo Valter Porto a quem dedico a frase à seguir.

"… partilhando a vida, a fé, os erros, as lágrimas e as alegrias, eu te admiro e te agradeço meu amigo…"

(Michelle Leali)

Aos meus amigos Aline Pereira, Silvia Sizuka Oishi, Liliana Burakowski Nohara, Rogério Mansur, Sérgio Montoro e Marcos Shiino pela amizade e incentivo dado durante a execução deste trabalho.

Aos Dr. Luiz Claudio Pardini, Dr. Pedro Carlos de Oliveira e Dra. Verônica Calado pelas contribuições e sugestões no preparo desta tese.

Aos técnicos do departamento de Materiais e Tecnologia pelo suporte técnico.

Aos técnicos e aos amigos Milton e Elisabeth Mattos da divisão de Materiais/IAE/DCTA pelos serviços prestados, a amizade e o carinho.

À empresa Alltec que gentilmente nos forneceu todo o material analise.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Ao bom Deus por essa oportunidade.

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

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

RESUMO

O estudo do comportamento viscoelástico e das suas temperaturas de transições térmicas são imprescindíveis para que produtos sejam desenvolvidos, construídos e aplicados corretamente em cada setor de mercado. Assim, qualquer método analítico que vise à redução de tempo de laboratório, na análise de propriedades viscoelásticas de compósitos poliméricos, está contribuindo diretamente para a otimização de metodologia de avaliação de materiais estratégicos. Com isto, o presente trabalho tem como objetivo validar o método *Synthetic-Oscillation* (multiplex) na obtenção de curvas de DMA (análise dinâmico-mecânica). Este aplicativo computacional, (multiplex), realiza em um único ensaio, medidas do comportamento viscoelástico de materiais em diferentes frequências. As curvas, geradas através deste aplicativo computacional, foram comparadas com as curvas obtidas em experimento real (multifrequência), para se determinar estatisticamente a confiabilidade do método multiplex em medir as propriedades viscoelásticas de compósitos poliméricos. Uma vez dominada esta metodologia, avaliou-se a influência da exposição à radiação ultravioleta, à umidade e ao combustível aeronáutico, na temperatura de transição vítrea (Tg) dos compósitos poliméricos. Os resultados mostram que o método multiplex é tão eficiente quanto o método de multifrequência, na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos, com a vantagem de ser mais rápido. A Tg dos compósitos estudados foi afetada apenas pela exposição a umidade e a radiação UV.

PALAVRAS-CHAVE: compósito polimérico, DMA, frequências multiplexadas, temperatura de transição vítrea, condicionamento.

CIRLENE, F. B. **Application of unconventional frequency in obtaining DMA curves of the polymeric composites.** 2011. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – Engineering University Campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

ABSTRACT

The study of viscoelastic behavior and its thermal transitions temperatures are essential to new products development, construction and property application in each market sector. Thus, any analytical method that aims to reduce laboratory time on analysis of viscoelastic properties of polymer composites, is directly contributing to the methodology optimization for evaluation of strategic materials. With this, the present study aims to validate the method Synthetic-Oscillation (Multiplex) to obtain curves of DMA (dynamic mechanical analysis). This computer application, (multiplex), in a single run, measures the viscoelastic behavior of materials at different frequencies. The curves generated by this computer application, were compared with the curves obtained in a real experiment (multifrequency), to statistically determine the reliability of the multiplex method to measure the viscoelastic properties of polymer composites. Once dominated this methodology, was evaluated the influence of exposure to ultraviolet radiation, humidity and jet fuel in the glass transition temperature (Tg) of polymer composites. The results show that the multiplex method is as efficient as the method of multifrequency, in obtaining curves of DMA polymer composites, with the advantage of being faster. The Tg of the composites studied was affected only by exposure to moisture and UV radiation.

KEY WORDS: polymer composite, DMA, multiplexed frequency, glass transition temperature, conditioning.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Fluxograma de execução do projeto de pesquisa 27
FIGURA 2 – Grupamentos epóxi 29
FIGURA 3 – Grupamentos epóxi 29
FIGURA 4 – Estrutura química da bisfenol-A e da epicloridrina 30
FIGURA 5 – Estrutura química da DGEBA ou diglicidil éter de bisfenol-A 30
FIGURA 6 – Estrutura química da resina a base de bisfenol-F 31
FIGURA 7 – Estrutura química da resina epóxi bromada 31
FIGURA 8 – Estrutura química das resinas epóxi flexíveis 32
FIGURA 9 – Compósito polimérico 36
FIGURA 10 – Esquema de classificação dos materiais compósitos 37
FIGURA 11 – Compósitos estruturais laminado onde θ é a orientação das fibras .. 38
FIGURA 12 –Esquema de uma molécula de polímero semicristalino, evidenciando regiões amorfas e cristalinas 44
FIGURA 13 – Ensaio dinâmico-mecânico em material viscoelástico em diferentes modos: (a) oscilação forçada e (b) oscilação livre 50
FIGURA 14 – Oscilação senoidal e resposta de um material viscoelástico linear ω=ângulo de fase, típico de ensaio dinâmico mecânico 51
FIGURA 15 – Representação do módulo de elasticidade 53
FIGURA 16 – Comparação entre comportamento elástico e viscoso 54
FIGURA 17 – Comportamento viscoelástico de materiais poliméricos 55
FIGURA 18 – Curva típica de polímeros amorfos em DMA, em que α corresponde a transição primária (Tg); β e γ correspondem as transições secundárias 56
FIGURA 19 – Esquema do somatório das frequências desejadas aplicada, realizando-se em apenas uma análise a varredura das várias frequências 59
FIGURA 20 – Fluxograma de execução deste trabalho. 60
FIGURA 21 – Equipamento de ultrassom *C-Scan* por imersão em água 62
FIGURA 22 – Legenda do mapa de cores 63
FIGURA 23 – Esquema do forno do equipamento DSC da *SII Nanotechnology Inc.* 66

FIGURA 24 – Curva de DSC para um material polimérico. ΔH é a entalpia envolvida no sistema. 67
FIGURA 25 – Representação esquemática de picos exo e endotérmicos obtidos por DSC 68
FIGURA 26 – Equipamento de DSC da *SII Nanotechnology - Seiko*, modelo 6220 69
FIGURA 27 – Deformação por (a) tração, (b) cisalhamento e (c) compressão 70
FIGURA 28 – Características básicas do equipamento TMA 71
FIGURA 29 – Exemplo de uma análise de neoprene: (a) Variação do volume livre para determinação da Tg; (b) determinação da Tg e da temperatura de amolecimento (T_S) 72
FIGURA 30 – Curva de decomposição térmica de um material 73
FIGURA 31 – Equipamento de TG/DTA da *SII Nanotechnology*, modelo 6000 73
FIGURA 32 – Corpos de prova para ensaios em DMA. 75
FIGURA 33 – Comparação entre as lâmpadas UVA-340 com a luz solar 77
FIGURA 34 – Vista frontal do equipamento DMA 6100 marca *SII-Nanotechnology Inc* 78
FIGURA 35 – Teoria de operação do equipamento DMA 6100 marca *SII-Nanotechnology Inc* 79
FIGURA 36 – Equipamento de DMA da *SII Nanotechnology*, modelo 6100 80
FIGURA 37 – Determinação da Tg em DMA de acordo com a norma ASTM D 7028 80
FIGURA 38 – Escala de cores utilizada nos ensaios de ultrassom com as respectivas porcentagens de retorno de sinal 85
FIGURA 39 – Mapa de ultrassom do compósito polimérico fornecido pela Alltec. 86
FIGURA 40 – Espectro de FT-IR obtido pela técnica de UATR com torque de 100N da superfície do compósito sem nenhum tratamento 88
FIGURA 41 – Espectro de FT-IR (técnica transmissão/KBr 0,8:400mg) do compósito polimérico estudado no presente trabalho. 88

FIGURA 42 – Espectro de FT-IR (técnica transmissão/KBr 1:400mg) de uma resina epóxi obtido da literatura 89
FIGURA 43 – Espectro de FT-IR (técnica de transmissão/pirólise em bico de Bunsen) do compósito polimérico estudado no presente trabalho (filme líquido). 90
FIGURA 44 – Espectro de FT-IR (técnica de transmissão/pirólise em bico de Bunsen) de uma resina epóxi obtida da literatura (filme líquido). 90
FIGURA 45 – Curva de DSC do compósito FT145-12”-F584/T300 para obtenção de sua Tg. 91
FIGURA 46 – Curvas de DSC para obtenção do valor de cura residual do compósito FT145-12”-F584/T300 94
FIGURA 47 – Curvas de TMA para obtenção da Tg do compósito FT145-12”-F584/T300 95
FIGURA 48 – Curvas de TGA do compósito FT145-12”-F584/T300 97
FIGURA 49 – Gráfico da equação da reta DMA X TMA para o compósito FT145-12”-F584/T300 102
FIGURA 50 – Gráfico de absorção de umidade em função do tempo de exposição para os compósitos FT145-12”-F584/T300.. 109
FIGURA 51 – Ganho de massa em função do tempo de exposição em querosene para os corpos de prova do compósito FT145-12”-F584/T300 116
FIGURA 52 – Comparação entre os valores médios de perda de massa após exposição à radiação UVA (as séries 1, 3 e 5 representam cdps não condicionados, e as série 2, 4 e 6 submetidos ao UVA) 123

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Propriedades de compósitos com matriz epóxi reforçada com fibras contínuas de vidro, carbono e aramida 36
TABELA 2 – Tipos de módulo em função da deformação sofrida pelo material ... 71
TABELA 3 – Fração volumétrica da fibra e da resina no compósito FT145-12”-F584/T300 87
TABELA 4 – Bandas características da resina epóxi obtidas pela técnica de pastilha de KBr e atribuídas aos modos vibracionais típicos 89
TABELA 5 – Bandas características de aminas aromáticas secundárias obtidas pela técnica de pirólise (filme líquido) e atribuídas aos modos vibracionais típicos..... 90
TABELA 6 – Valores da transição vítrea obtidos via DSC do compósito FT145-12”-F584/T300 92
TABELA 7 – Valores da temperatura inicial (*onset*), final (*endset*) e de pico obtidos a partir dos gráficos de cura residual do compósito FT145-12”-F584/T300 93
TABELA 8 – Valores de entalpia e grau de cura do compósito FT145-12”-F584/T300 93
TABELA 9 – Valores de Tg obtidos pelo método de TMA do compósito d FT145-12”-F584/T300 e alguns dados estatísticos 96
TABELA 10 – Valores obtidos a partir das curvas de TGA do compósito FT145-12”-F584/T300 96
TABELA 11 – Valores de Tg obtidos do compósito FT145-12”-F584/T300 a partir das curvas de DMA em modo multifrequência com taxa de aquecimento de $3^{o}C\ min^{-1}$. 99
TABELA 12 – Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300 obtidos a partir das curvas de DMA em modo multifrequência com taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$ 100
TABELA 13 – Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA em modo multifrequência com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ em relação ao DSC e ao TMA 103

TABELA 14 – Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de medida de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $3^{o}C\ min^{-1}$ 104
TABELA 15 – Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA em modo de medida de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ em relação ao DMA no modo multifrequência 105
TABELA 16 – Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C\ min^{-1}$ 106
TABELA 17 – Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$ em relação ao DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ 107
TABELA 18 – Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $20^{o}C.min^{-1}$ 108
TABELA 19 – Valores de absorção de umidade obtidos a partir da média de três corpos de prova de compósitos FT145-12”-F584/T300 109
TABELA 20 – Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo multifrequência com taxa de aquecimento de $3^{o}C\ min^{-1}$ após imersão em água 111
TABELA 21 – Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $3^{o}C\ min^{-1}$ após imersão em água 113
TABELA 22 – Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ em relação ao DMA no modo multifrequência com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ após imersão em água 114

TABELA 23 – Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C\ min^{-1}$ após imersão em água 114
TABELA 24 – Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$ em relação ao DMA no mesmo modo com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ após imersão em água 115
TABELA 25 – Valores obtidos pela média de três corpos de prova para teor de absorção de querosene de aviação 116
TABELA 26 – Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo multifrequência com taxa de aquecimento de $3^{o}C\ min^{-1}$ após imersão querosene de aviação 117
TABELA 27 – Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $3^{o}C\ min^{-1}$ após imersão em querosene de aviação 119
TABELA 28 – Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ em relação ao DMA no modo multifrequência com a mesma taxa de aquecimento após imersão em querosene de aviação.. 120
TABELA 29 – Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C\ min^{-1}$ após imersão em querosene de aviação 121
TABELA 30 – Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$ em relação ao DMA no mesmo modo de medida com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ após imersão em querosene de aviação 122
TABELA 31 – Valores obtidos a partir da média de três corpos de prova para a perda de massa do compósito FT145-12”-F584/T300 após exposição à UVA. 123

TABELA 32 – Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo multifrequência com taxa de aquecimento de $3^{o}C\ min^{-1}$ após exposição à radiação ultravioleta 124
TABELA 33 – Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $3^{o}C\ min^{-1}$ após exposição à radiação UVA..... 126
TABELA 34 – Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ em relação ao DMA no modo de medida multifrequência com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ após exposição à radiação UVA 126
TABELA 35 – Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C\ min^{-1}$ após exposição à radiação UVA..... 127
TABELA 36 – Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$ em relação ao DMA no mesmo modo de medida com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ após exposição à UVA... 128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AQI	-	Divisão de Química da Aeronáutica
ASM	-	American Society Materials
ASTM	-	American Society for Testing and Material
cdps	-	Corpos de prova
dB	-	deciBel
DDM	-	4,4'diamino-difenilmetano
DDS	-	Diaminodifenilsulfona
DGEBA	-	Diglicil-éter do bisfenol-A
DIN	-	Deutsches Institut für Normung
DMA	-	Análise dinâmico-mecânica ou Dynamic Mechanical Analysis
DMTA	-	Análise dinâmico-mecânica ou Dynamic Mechanical Analysis
DMS	-	Análise dinâmico-mecânica ou Dynamic Mechanical Analysis
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial
FEG	-	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
FT-IR	-	Fourier Transforme Infra Red
IAE	-	Instituto de Aeronáutica e Espaço
ISO		The International Organization for Standartization
LVDT		Sensor de deslocamento vertical
MIR	-	Medium Infra Red
MNA	-	anidrido metil nádico
NBR	-	Norma Brasileira
Tg	-	Temperatura de transição vítrea
TGA	-	Análise termogravimétrica ou Thermogravimetric Analyser
TG/DTA	-	Thermogravimetric Analyser/ Differential Thermal Analysis
TMA	-	Análise termomecânica ou Thermal Mechanical Analysis
UATR	-	Universal Atenuated Total Reflectance
UNESP	-	Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
UV	-	Ultravioleta
UVA	-	Ultravioleta tipo A
UVB	-	Ultravioleta tipo B

LISTA DE SÍMBOLOS

a	coeficiente linear da reta	*[1]*
AB	área	m^2
A_T	atenuação do sinal do ultrassom	*dB*
b	coeficiente angular da reta	*[1]*
cov	covariância para (X,Y)	*[1]*
Cp	calor específico	*J/(kg.K)*
CV	é o coeficiente de variação	*%*
E*	Módulo dinâmico complexo	*Pa*
E’	módulo de armazenamento	*Pa*
E”	módulo de perda	*Pa*
Є	módulo dinâmico complexo	*Pa*
F_{calc}	distribuição de F de Snedecor	*[1]*
F	força	*N*
G’	energia dissipada	*J*
G’’	energia potencial máxima	*J*
M_f	massa da fibra	*g*
n	número de amostras testadas	*[1]*
N_2	nitrogênio gasoso	*[1]*
P	pressão	*Pa*
P_A	massa da amostra	*g*
r	coeficiente de correlação entre duas variáveis	*[1]*
S	desvio padrão	*[1]*
S^2	variância	*[1]*
S_p	desvio padrão ponderado	*[1]*
t	tempo	*min*
t_{calc}	distribuição “t de Student”	*[1]*
T	temperatura	^oC
T_{onset}	temperatura extrapolada de início	^oC
tanδ	fator de amortecimento ou razão ente E’ e E’’	*[1]*
V_1	tensão emitida pelo transdutor emissor	*V*
V_f	volume da fibra	*L ou* m^3
V_2	tensão recebido pelo transdutor receptor	*V*
V_m	volume teórico da matriz ou resina	*L ou* m^3
V_r	volume da resina	*L ou* m^3
V_v	volume de vazios	*L ou* m^3
W_f	volumes da matriz	*L ou* m^3
W_m	volumes da fibra e da matriz	*L ou* m^3
$\overline{X}$	valor médio	*[1]*
$\overline{x}$	ponto de referência, usualmente a média das observações	*[1]*
x_i	valores individuais	*[1]*
γ	taxa de cisalhamento	s^{-1}
δ	deslocamento de fase	^{o}
ΔH	variação de entalpia	mJ/mg
ε	deformação	*mm*

ε_0	deformação medida na amplitude máxima	*mm*
μ	média populacional ou valor teórico	*[1]*
ρ_c	massa específica do laminado	*Kg/m^3*
ρ_f	massa específico da fibra	*Kg/m^3*
ρ_L	massa específica do laminado	*Kg/m^3*
ρ_m	massa específica da resina	*Kg/m^3*
ρ_r	massa específica da resina	*Kg/m^3*
σ	tensão	*N/m ou kg/s^2*
σ'	tensão em fase com a deformação	*N/m ou kg/s^2*
σ''	tensão fora de fase com a deformação	*N/m ou kg/s^2*
σ_0	tensão máxima	*N/m*
ω	frequência angular ou frequência de oscilação	*Hz*

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO 21

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS 21

1.2 MOTIVAÇÃO 24

1.3 OBJETIVO 25

1.4 METODOLOGIA 25

CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA 28

2.1 RESINAS EPÓXI 28

2.2 FIBRAS DE CARBONO 32

2.3 PRÉ-IMPREGNADOS 34

2.4 MATERIAIS COMPÓSITOS 35

2.4.1 Compósitos estruturais 37

2.5 EFEITOS ADVERSOS DO CONDICIONAMENTO AMBIENTAL 38

2.6 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA. 43

2.7 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA - DMA 48

2.8 MÉTODO DE FREQUÊNCIAS MULTIPLEXADAS 58

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS 60

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS 61

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 61

3.2.1 Inspeção visual dos compósitos poliméricos 62

3.2.2 Microscopia acústica - Ultassom 62

3.2.3 Determinação da fração volumétrica em fibras do compósito 63

3.2.4 Espectrometria de absorção na região do infravermelho – FT-IR 64

3.2.5 Análise Térmica 65

3.2.5.1 Calorimetria exploratória diferencial - DSC 66

3.2.5.2 Análise termomecânica - TMA 69

3.2.5.3 Análise termogravimétrica - TGA 72

3.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA 74

3.4 CONDICIONAMENTO DA AMOSTRA.....75
3.4.1 Não condicionada (referênci –seca) 75
3.4.2 Úmica 75
3.4.3 Querosene de aviação 76
3.4.4 Radiação ultravioleta 76
3.5 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA - DMA 78
3.6 TRATAMENTO MATEMÁTICO.....81
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 84
4.1 ENSAIOS MORFOLÓGICOS 84
4.1.1Inspeção visual dos compósitos 84
4.1.2Microscopia acútica - Ultrassom 84
4.2 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA EM FIBRAS NO COMPÓSITO RECEBIDO 86
4.3 EsPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO – FT-IR 87
4.4 ANÁLISE TÉRMICA 91
4.4.1 Calorimetria exploratória diferencial - DSC.....91
4.4.2 Análise termomecânica - TMA.....94
4.4.3 Análise termogravimétrica - TGA.....96
4.4.4 Análise dinâmico-mecânica -DMA.....98
4.4.4.1 Amostra não condicionada solicitada pelo modo de multifrequência.....98
4.4.4.2 Amostras não condicionada solicitada pelo modo de frequências multiplexadas 103
4.5 CONDICIONAMENTO POR IMERSÃO EM ÁGUA 108
4.5.1 Amostra úmida solicitada pelo modo de multifrequência.....110
4.5.2 Amostra úmida solicitada pelo modo de frequêcias multiplexadas.....112
4.6 CONDICIONAMENTO POR IMERSÃO EM QUEROSENE DE AVIAÇÃO. 115
4.6.1 Amostra após imersão em querosene de aviação em modo de multifrequência 117

4.6.2 Amostra após imersão em querosene de aviação em modo de frequências multiplexadas.....118
4.7 CONDICIONAMENTO POR EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA 122
4.7.1 Amostra após exposição à radiação UVA em modo de multifrequência....123
4.7.2 Amostra após exposição à radiação UVA em modo de frequências multiplexadas.....125
CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS. 129
5.1 CONCLUSÕES.....129
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS. 130
5.3 PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA (CONGRESSOS). 131
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 132
APÊNDICE 151
ANEXO 1.....172
ANEXO 2.....176
ANEXO 3.....177

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Os novos materiais desenvolvidos pelo homem no decorrer do tempo possibilitaram os mais diversos e importantes avanços tecnológicos à nossa sociedade (BOTELHO, 2002; OFFRINGA, 1996; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). Atualmente, a diversidade de materiais disponíveis para o uso em engenharia é extraordinariamente grande, atendendo às diversas aplicações do mercado. Dentro desse contexto, os compósitos apresentam-se como um caso de reconhecido interesse em materiais de engenharia não convencionais (COSTA, 1998; HERGENROTHER, 2000; ISHAI, 1975; LEVY NETO PARDINI, 2006; MARSHALL, 1987; MAZUMDAR, 2001; MORGAN, 2001; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Materiais compósitos obtidos a partir da combinação de matrizes poliméricas termorrígidas ou termoplásticas com fibras de reforço vêm sendo cada vez mais utilizados nas indústrias, devido a seu alto desempenho associado a sua baixa massa específica (0,9 a 1,5 $g.cm^{-3}$), com reconhecidas vantagens em termos de redução de peso, aumento do desempenho e uma sensível redução de custos. Dentro desse escopo, os compósitos poliméricos reforçados por fibra de carbono, outrora com seu uso restrito apenas as indústrias aeroespaciais, têm sua utilização ampliada em diversos setores da indústria automotiva, esportiva, de construção civil, entre outras (BANDEIRA; BOTELHO; COSTA, 2010; FERRY, 1980; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION, 2001; MENARD, 2004; ORTIZ, 2008).

Quando colocados em serviço, os compósitos poliméricos são expostos a uma grande variedade de condições ambientais associadas a diversos tipos de carregamento mecânicos, que podem vir a causar danos irreversíveis ao material. Neste caso, os principais agentes ambientais são temperatura, umidade relativa e radiação ultravioleta, enquanto que as tensões são originadas dos esforços que atuam na estrutura (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002).

Devido ao que foi exposto anteriormente e as exigências crescentes, por parte das indústrias quanto à relação custo/benefício, segurança e desempenho entre outras, faz-se necessário uma melhora nas técnicas de avaliação das propriedades físico-química destes compósitos com maior eficiência e rapidez.

Uma das formas de avaliação das propriedades viscoelásticas de compósitos poliméricos e de suas principais temperaturas de transições consiste no método que correlaciona a frequência com que um material é solicitado, com as propriedades viscoelásticas dos mesmos, a partir da obtenção de curvas por medidas realizadas em DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) (BANDEIRA; BOTELHO; COSTA, 2010; CANEVAROLO JR., 2004; FERRY, 1980; MENARD, 2004; ORTIZ, 2008; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION, 2001).

A análise por DMA fornece dados da componente viscoelástica do sistema, desmembrando-a em suas componentes elástica e viscosa. Neste tipo de análise, a tensão (σ) e a deformação (ε) são funções oscilatórias, normalmente senoidais, com frequência angular (ω), igual a $2\pi f$ (BANDEIRA; BOTELHO; COSTA, 2010; CANEVAROLO JR., 2007; FERRY, 1980; MENARD, 2004; ORTIZ, 2008). Durante a utilização desta técnica, a carga mecânica aplicada ao material resulta em uma correspondente deformação, cuja amplitude e deslocamento de fase (δ) podem ser determinados experimentalmente.

Assim, um material viscoelástico é caracterizado por dois valores de módulo, sendo estes o módulo de armazenamento (E') que é proporcional à energia armazenada durante um determinado ciclo de carregamento e que caracteriza a rigidez de um material viscoelástico, e o módulo de perda (E") que é definido como sendo a energia dissipada durante um determinado ciclo de carregamento (BANDEIRA; BOTELHO; COSTA, 2010; FERRY, 1980; MENARD, 2004; ORTIZ, 2008). Ainda nesta avaliação, o tan δ consiste na razão entre os módulos de perda e armazenamento e esta variável representa o amortecimento mecânico ou atrito interno em um sistema viscoelástico. Por ser uma técnica muito sensível, o DMA é capaz de detectar mudanças na mobilidade de segmentos da cadeia macromolecular, como também detectar a presença de relaxações secundárias que ocorrem no estado vítreo e na região

da temperatura de transição vítrea (Tg), sendo esta a técnica que vem sendo mais utilizada nestes casos (BANDEIRA; BOTELHO; COSTA, 2010; MENARD, 2004).

No caso de resinas termorrígidas, tais como a resina epóxi, a Tg pode se apresentar não como uma temperatura definida, mas sim uma faixa de temperatura. Isto se deve ao fato destas resinas apresentarem características finais diferentes em função do agente de cura utilizado, da rota de síntese da resina que pode, ou não, favorecer a formação de ligações cruzadas e por tratamentos térmicos de pós-cura (BANDEIRA; BOTELHO; COSTA, 2010; FERRY, 1980; MENARD, 2004; ORTIZ, 2008).

Materiais elásticos têm capacidade de armazenar energia mecânica com pouca dissipação de energia. Por outro lado, líquidos viscosos têm capacidade de dissipar energia, mas quase nenhuma para armazená-la. Quando materiais poliméricos são deformados, uma parte da energia aplicada é armazenada como energia potencial e outra parte é dissipada na forma de calor. Esse duplo comportamento, elástico e viscoso, associado aos polímeros é tão dependente da temperatura como do tempo (ou frequência) (NIELSEN; LANDEL, 1974; ROCHA, 2009).

A maioria das resinas epóxi apresenta como temperatura máxima de serviço aproximadamente 120ºC para aplicações sob elevada solicitação mecânica (ASM INTERNATIONAL COMITEE, 2001). Os efeitos viscoelásticos da matriz polimérica são evidentes a temperaturas elevadas. Portanto, o compósito polimérico também apresenta o comportamento viscoelástico em altas temperaturas. Então, o estudo e a compreensão dos efeitos futuros e das propriedades viscoelásticas do compósito polimérico são imprescindíveis para que estes materiais sejam desenvolvidos de forma adequada, permitindo sua aplicação em uma grande variedade de áreas. Logo, a modelagem e a representação das propriedades viscoelásticas da matriz polimérica contida no compósito é de vital importância (ROCHA, 2009).

Dentro deste contexto, existem dois princípios de superposição importantes que vem sendo considerados na teoria da viscoelasticidade: o primeiro é o princípio de Boltzmann, que descreve a resposta do material a diferentes históricos de carregamento; o segundo é o princípio de tempo-temperatura de WLF, que descreve a equivalência do tempo-temperatura (NIELSEN; LANDEL, 1974; ROCHA, 2009).

A análise adequada das propriedades viscoelásticas dos materiais pode ser um processo demorado, visto que, geralmente, realizam-se análises em várias frequências para se obter o seu comportamento e otimizar a metodologia de análise por DMA ou gerar as curvas mestres (BANDEIRA; BOTELHO; COSTA, 2010).

Já o método *Synthetic-Oscillation*, também denominado de frequências multiplexadas ou multiplex (algoritmo matemático, patente U.S. 5287749 e 5452614 *SII-Nanotechnology- SEIKO*), aplica um somatório das frequências desejadas realizando em apenas uma análise a varredura das várias frequências. Assim, em um modo de varredura tipo multifrequências convencional, uma única frequência discreta é aplicada sequencialmente por vez na amostra, enquanto que no modo de frequências multiplexadas a amostra é exposta a todas as frequências em um único instante. O resultado é um complexo de ondas senoidais de tensão e deformação que são deconvolucionadas utilizando-se a tecnologia de Transformada de Fourier em tempo real e comparadas para computar quantitativamente as propriedades viscoelásticas (BANDEIRA; BOTELHO; COSTA, 2010).

Em função desse ambiente favorável, a presente dissertação visa validar o uso do método de frequências multiplexadas, que se propõe a reduzir o tempo de análise no DMA, a partir da comparação dos resultados obtidos de amostras de compósitos poliméricos neste método com os resultados obtidos em curvas de DMA no modo convencional, utilizando-se as frequências de 0,5; 1; 2; 5 e 10Hz. Para tal estudo foram utilizadas várias ferramentas estatísticas a fim de se comparar os resultados obtidos pela nova metodologia proposta (frequências multiplexadas) com a metodologia convencional (multifrequência). Além disso, os compósitos poliméricos foram submetidos a diferentes tipos de condicionamentos, imersão em água, imersão em querosene de aviação e exposição ao UV, visando observar a influência dos mesmos na temperatura de transição vítrea dos compósitos.

1.2 Motivação

A razão que justifica a execução do presente trabalho é a validação de nova metodologia de ensaio de DMA, utilizando-se frequências multiplexadas, contribuindo para redução de tempo de laboratório na análise de propriedades viscoelásticas de compósitos poliméricos.

1.3 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo validar o uso de curvas de DMA obtidas via método de frequências multiplexadas, o qual realiza em um único ensaio, medidas do comportamento viscoelástico de materiais em diferentes frequências. Estas curvas, geradas por meio deste aplicativo computacional, foram comparadas com as curvas obtidas em experimento real (multifrequência), para se determinar estatisticamente a confiabilidade do método multiplex em medir as propriedades viscoelásticas de compósitos poliméricos. Uma vez dominada esta metodologia, avaliou-se a influência de diferentes tipos de condicionamentos, exposição à câmara de ultravioleta, umidade e combustível aeronáutico, na temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos.

1.4 Metodologia

A Figura 1 apresenta a metodologia adotada para o desenvolvimento do presente trabalho, que foi planejado para ser executado de forma sistemática, abordando as etapas relacionadas. Além deste capítulo de Introdução, esta dissertação é estruturada em outros quatro capítulos que visam detalhar os tópicos abordados.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica abordando temas relevantes à elaboração deste trabalho de pesquisa. Este capítulo apresenta um breve histórico das resinas epóxi, das fibras de carbono e dos materiais compósitos, bem como as principais técnicas para determinação de temperatura de transição vítrea, efeitos adversos do condicionamento ambiental e o método de frequências multiplexadas.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do presente trabalho. Este capítulo descreve, também, as técnicas de caracterização (ultrassom, microscopia óptica, determinação da fração volumétrica de fibras, FT-IR, TGA, DSC, TMA) utilizadas para avaliar as amostras estudadas, e os métodos de DMA usados para obtenção dos resultados de temperatura de transição vítrea, que por sua vez, foram utilizados para validação da metodologia de frequências multiplexadas. Além disso, é apresentada também a metodologia de condicionamento das amostras de compósitos poliméricos em diferentes meios, umidade, combustível aeronáutico e radiação ultravioleta.

O Capítulo 4, Resultados e Discussão, apresenta a discussão dos resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização utilizadas nos compósitos de fibra de carbono/resina epóxi e todas as considerações estatísticas sobre a validação da metodologia de frequências multiplexadas. Também é discutida a influência dos condicionamentos na temperatura de transição vítrea dos compósitos poliméricos.

No Capítulo 5, Considerações Finais, encontram-se as conclusões e sugestões para trabalhos futuros, bem como, a produção técnico-científica gerada durante o período de desenvolvimento desta dissertação.

As referências consultadas se apresenta em ordem alfabética, segundo a norma ABNT NBR 10520 de 2007 no tópico Referências Bibliográficas.

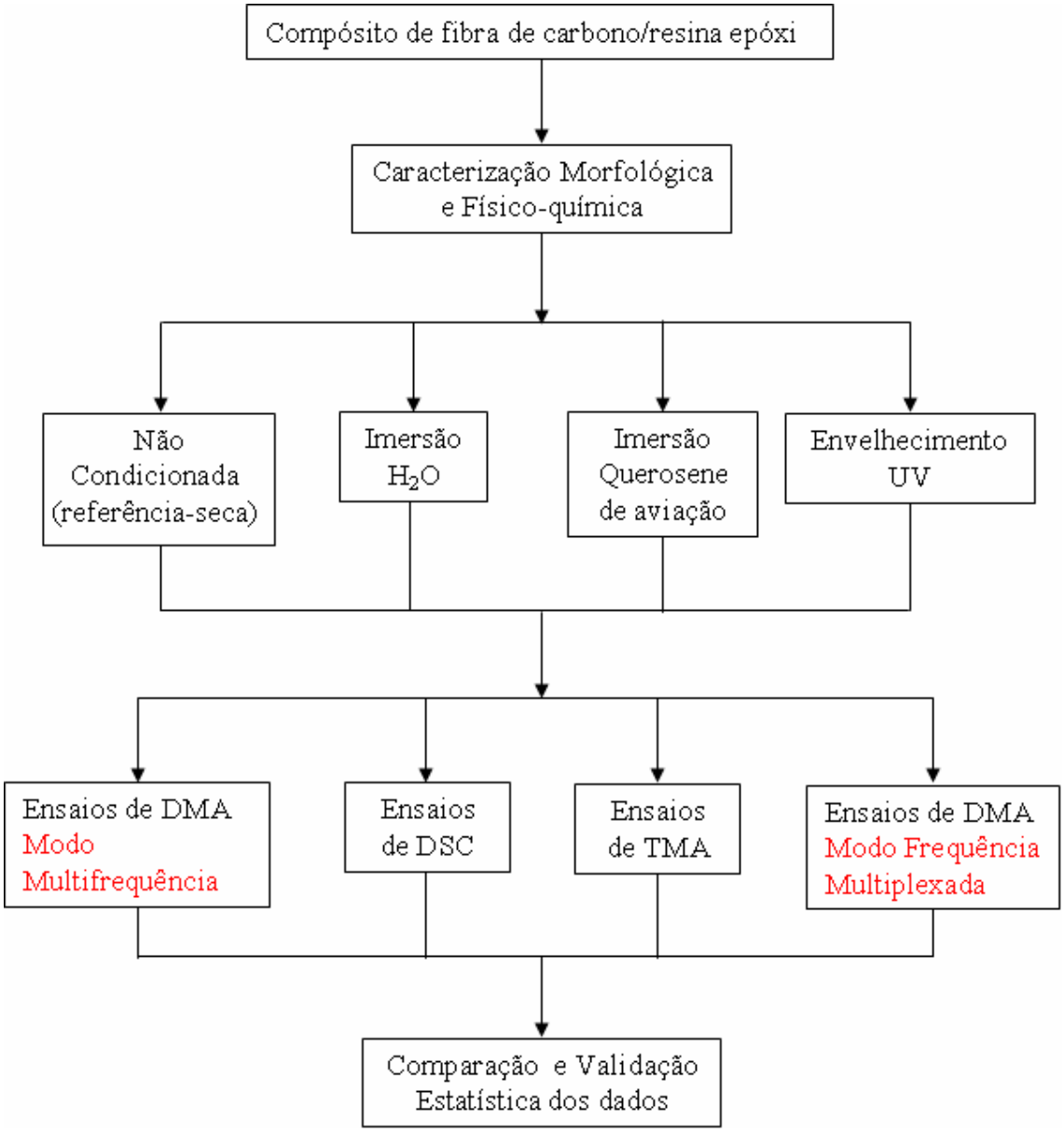


Figura 1 – Fluxograma de execução do projeto de pesquisa.

CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA

O presente capítulo tem como principal objetivo elucidar os principais conceitos necessários para o desenvolvimento desta dissertação de mestrado. As considerações aqui apresentadas têm como base uma intensa pesquisa bibliográfica em livros técnicos, artigos científicos, periódicos e consultas a sites disponíveis na internet.

2.1 Resinas Epóxi

As resinas epóxi foram introduzidas no mercado após a Segunda Guerra Mundial e podem ser consideradas como um avanço tecnológico sobre alguns termorrígidos convencionais, como por exemplo, as resinas fenólicas e poliésteres, por superarem algumas de suas propriedades mecânicas e químicas, ultrapassando-as em um grande número de aplicações (BAUER, 1989; COSTA, 2002; HERNANDES, 1995; LEE; NEVILLE, 1967; MAY, 1988).

A principal característica das resinas epóxi consiste na presença, em sua molécula, de um ou vários grupos epóxi. Para sua cura, é necessário a utilização de agentes de cura (catalisador ou endurecedor), tornando esta resina um polímero termorrígido com excelente resistência mecânica, química e de isolação elétrica. As resinas epóxi mais frequentes são produtos de uma reação entre a epicloridrina e o bisfenol-A (BARNEY, et al., 1995; COSTA, 2009). A essa formulação básica podem ainda ser acrescentados outros produtos, tais como: diluentes, agentes anti-espumantes, cargas, dentre outros (BAUER, 1989; COSTA, 2002; HERNANDES, 1995).

A palavra epóxi vem do grego "EPI" (sobre ou entre) e do inglês "OXI" (oxigênio). Em um sentido geral, o termo refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. O grupo epóxi mais simples é aquele formado por um anel de três membros, ao qual o termo α-epóxi ou 1,2-epóxi é aplicado (COSTA, 2002; HERNANDES, 1995; LEE; NEVILLE, 1967). O óxido de etileno é um exemplo desse tipo de estrutura. Os termos 1,3 e 1,4-epóxi são aplicados

ao óxido de trimetileno e tetrahidrofurano (Figura 2) (SILAEX QUÍMICA LTDA, 1985). Assim, a resina epóxi pode ser definida como uma molécula que contenha dois ou mais grupos α-epóxi (MAY, 1988).

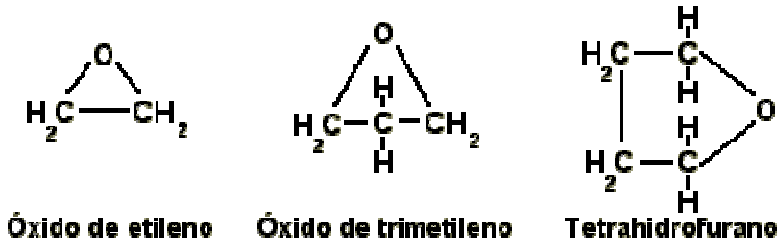


Figura 2 – Grupamentos epóxi (SILAEX QUÍMICA LTDA, 1985).

O grupo glicidil, apresentado na Figura 3, é usado como referência do grupo epóxi terminal, sendo o nome completado por éster, éter, amina, etc., de acordo com a natureza do grupo ligado ao terceiro carbono (SILAEX QUÍMICA LTDA, 1985).

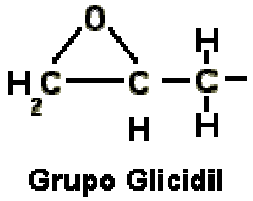


Figura 3 – Grupamentos epóxi (SILAEX QUÍMICA LTDA, 1985).

A característica mais conhecida das resinas epóxi é a sua excelente adesão às mais variadas superfícies. Esta capacidade contribui para sua excelente adesão com contração desprezível durante o processo de cura. Além disso, estas resinas possuem elevada resistência dielétrica, alta dureza, alta resistência química, resistência a choque térmico e podem ser aplicadas a temperatura ambiente ou curadas em estufa. Depois de aplicadas e curadas, as resinas, adquirem resistência e impermeabilidade (BARNEY, et al., 1995).

A versatilidade da resina epóxi, quando reagida com seus agentes de cura, garante excelente desempenho nas aplicações em diversas indústrias como impregnantes, revestimento superficial, matrizes para compósitos, adesivos, etc.

Dentre estas indústrias, a aeronáutica vem ganhando destaque. A grande utilização desses materiais neste tipo de indústria se deve a uma combinação favorável de baixa massa específica (0,9 a 1,5 g/cm^3) com elevado desempenho mecânico, indo de encontro a uma série de exigências cada vez mais crescentes às quais as aeronaves têm sido submetidas (COSTA, 2002; PIRE, 2006; RUFO; MATTA, 2010).

Existem atualmente alguns tipos principais de resinas epóxi comercializadas, sendo:

- Resinas epóxi de bisfenol-A ou DGEBA: são as mais utilizadas, pois são versáteis e de menor custo, provenientes da reação de epicloridrina (1-Cloro–2,3-epóxi propano) e bisfenol-A (2, 2-di (4-hidroxifenil) propano) (Figura 4). Estas resinas podem ser líquidas, semi-sólidas ou sólidas dependendo de sua massa molar. Cerca de 90% da resina epóxi comercial é preparada a partir desta reação (Figura 5) (ALMEIDA, 2005). Devido a possuírem dois grupos epóxi em suas extremidades, esta resina é também denominada como de bi-funcional (MAY, 1988).

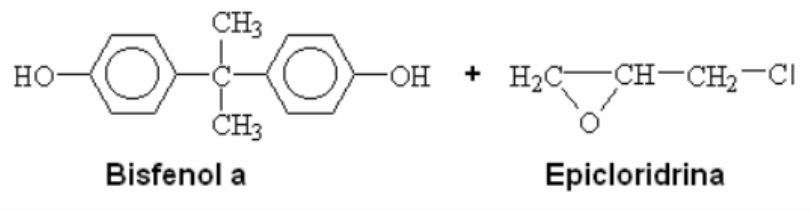


Figura 4 – Estrutura química da bisfenol-A e da epicloridrina (ALMEIDA, 2005).

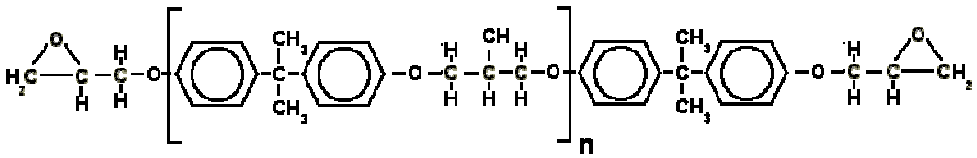


Figura 5 – Estrutura química da DGEBA ou diglicidil éter de bisfenol-A (ALMEIDA, 2005; SILAEX QUÍMICA LTDA, 1985).

- Resina a base de bisfenol-F: a troca do bisfenol-A pelo bisfenol-F propiciam, para as resinas epóxi, maior densidade de ligações cruzadas e melhor desempenho mecânico, químico e térmico, principalmente quando curadas com aminas aromáticas ou anidridos (Figura 6) (ALMEIDA, 2005; BAUER, 1989).

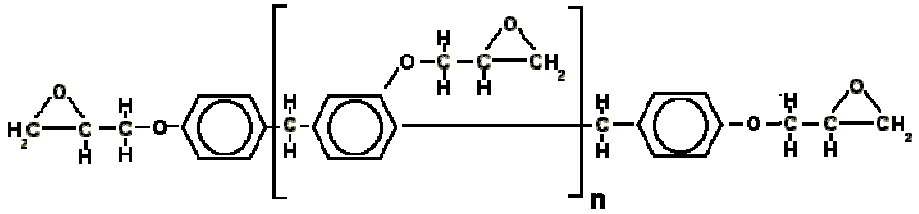


Figura 6 – Estrutura química da resina a base de bisfenol-F (SILAEX QUÍMICA LTDA, 1985).

- Resinas epóxi bromadas: são resinas à base de epicloridrina, bisfenol-A e tetrabromobisfenol-A. Essas quatro moléculas adicionais de bromo, conferem às resinas a característica de auto-extinguível (Figura 7) (SILAEX QUÍMICA LTDA, 1985).

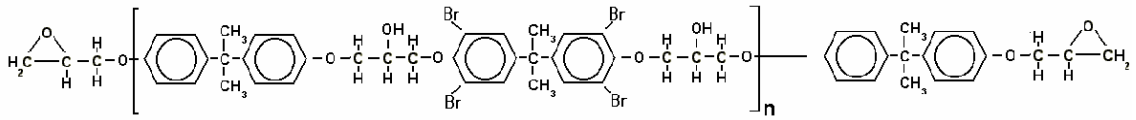


Figura 7 – Estrutura química da resina epóxi bromada (SILAEX QUÍMICA LTDA, 1985).

- Resinas epóxi flexíveis: são resinas que possuem longas cadeias lineares substituindo os bisfenóis por poliglicóis pouco ramificados. Estas resinas são de baixa reatividade e normalmente são utilizadas como flexibilizantes reativos em outras resinas melhorando, desta forma, a resistência ao impacto com acréscimo da flexibilidade (Figura 8) (SILAEX QUÍMICA LTDA, 1985).

Embora estas sejam as principais resinas epóxi utilizadas em aplicações industriais, atualmente existe uma grande variedade de outras resinas epóxi destinadas a aplicações específicas.

Atualmente, os principais agentes de cura utilizados na fabricação de pré-impregnados com resina epóxi, são o 4,4’diamino-difenilmetano (DDM), o diaminodifenilsulfona (DDS) e o anidrido metil nádico (MNA). Quando devidamente formulados com a resina epóxi, esses endurecedores são curados a temperaturas superiores a 100^{o}C (ASM INTERNATIONAL COMITEE, 1987; COSTA, 1998; HERNANDES, 1995).

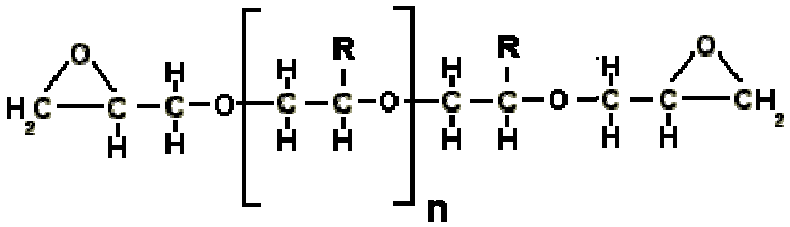


Figura 8 – Estrutura química das resinas epóxi flexíveis (SILAEX QUÍMICA LTDA, 1985).

2.2 Fibra de carbono

Em virtude dos seus elevados valores de resistência à tração, módulo de elasticidade e baixa massa específica, se comparados com outros materiais de engenharia, as fibras de carbono foram um dos primeiros reforços utilizados objetivando o aumento da rigidez e da resistência específica de materiais compósitos avançados (LEBRÃO, 2008; LUBIN, 1982).

O termo fibra de carbono refere-se a uma vasta gama de produtos filamentares compostos por cerca de 90% de carbono com filamentos de 5 a 15μm de diâmetro, produzidos, tradicionalmente, a partir de três diferentes matérias-primas sendo estas: a viscose; o piche de petróleo e a poliacrilonitrila. Dentre estes, a fibra de carbono originada da poliacrilonitrila (ou como é normalmente denominada, PAN), a partir dos processos de oxidação-estabilização, carbonização ou grafitização, são as mais utilizadas, visto que se obtêm deste polímero, as fibras de carbono com melhor homogeneidade dos valores de resistência mecânica para aplicações em compósitos avançados leves, especialmente para a indústria aeroespacial (LEBRÃO, 2008; ORTIZ, 2008).

As fibras de carbono encontram-se disponíveis comercialmente em mechas ou *tow* (em inglês) com milhares de filamentos. As denominações 1k, 3k, 6k, 12k, 24k e 48k são utilizadas para representar o número de filamentos, ou seja, 1k representa 1000 filamentos por cabo de fibras. No setor aeroespacial, as mechas do tipo 12k são as mais utilizadas devido a sua relação custo/benefício quando comparadas ao mesmo tipo, classe e grau de qualidade com cabos de menor denominação (ORTIZ, 2008).

Segundo ORTIZ (2008), embora não exista uma normatização, as indústrias costumam classificar as fibras de carbono em função de suas propriedades mecânicas como:

- Fibras de módulo de elasticidade padrão (apresentam valores em torno de 230 GPa);
- Fibras de módulo de elasticidade intermediário (apresentam valores em torno de 270 GPa);
- Fibras de alto módulo de elasticidade (apresentam valores em torno de 350 GPa);
- Fibras de ultra-alto módulo de elasticidade (apresentam valores acima de 370 GPa);

Além disso, as mechas podem ser classificadas em regulares ou pesadas quando apresentam até 12k ou acima de 24k, respectivamente (ORTIZ, 2008).

As fibras de carbono disponíveis comercialmente, quando comparadas a outras fibras de reforço, tais como vidro S ou aramida, possuem valores de módulo de elasticidade muito superior, que chegam ao dobro do valor das demais fibras e podem apresentar resistência à tração superior a de alguns metais. Estas fibras apresentam, também, excelente resistência à fadiga, amortecimento a vibrações, resistência térmica, estabilidade dimensional, resistência elétrica e são quimicamente inertes, exceto quanto à oxidação (CALLISTER, 2002; LEBRÃO, 2008).

No entanto, quando se utilizam materiais compósitos de fibra carbono com matrizes poliméricas que podem ser, dentre outras, resina epóxi pura, matriz termoplástica pura ou uma mistura destas, é muito importante considerar a interface entre a fibra e a matriz (ORTIZ, 2008).

A adesão da fibra de carbono com a matriz polimérica pode se dar por diversos mecanismos diferentes, dentre os quais podem ser citados: ancoragem mecânica das cadeias da matriz polimérica em rugosidades na superfície da fibra; atração eletrostática; forças de van der Waals e formação de ligações químicas (BURAKOWSKI; REZENDE, 2001; SANTOS, 2007).

Quanto mais forte forem as ligações entre a fibra e a matriz, mais eficiente será a transferência de carga aplicada sobre a matriz para as fibras, o que acarreta o aumento da resistência do material compósito. As fibras são mais resistentes que a matriz e suportam a maior parte da carga aplicada; no entanto, as tensões aplicadas cessam nas extremidades das fibras (CALLISTER, 2002; SANTOS, 2007). Para que exista uma boa interação nesta interface, são necessários grupos funcionais atuando nesta região (DILSIZ; WIGHTMAN, 2000; SANTOS, 2007).

PITTMAN JR. e colaboradores (1999) recomendam um tratamento superficial da fibra de carbono para aumentar a interação existente na interface fibra-matriz, em especial, em compósitos com aplicações aeroespaciais. Este tratamento é descrito como sendo realizado via eletrólise em solução nítrica ou sulfúrica ou oxidação em um gás ou fase líquida na fibra após a carbonização (ORTIZ, 2008; PITTMAN et al., 1999).

2.3 Pré-impregnados

Uma das formas mais utilizadas pela indústria aeroespacial para produzir compósitos poliméricos é a partir da utilização de sistemas pré-impregnados (*prepregs*). Genericamente, o pré-impregnado é um produto intermediário, pronto para moldagem, e pode ser definido como sendo uma mistura (ou composição) de fibras de reforço com um determinado polímero termorrígido não curado ou termoplástico, em uma fração específica em peso (COSTA, 2002).

As matrizes poliméricas termorrígidas mais utilizadas na impregnação de fibras são as resinas epóxi, fenólica e poliimida. Também matrizes termoplásticas têm sido consideradas na obtenção de compósitos com fibras de vidro, carbono ou aramida, tanto na forma de tecidos quanto na de fitas unidirecionais (ASM INTERNATIONAL COMITTE, 1987; COSTA, 2002). A utilização de pré-impregnados no processamento de compósitos permite que seja mantida a integridade física do reforço durante o seu manuseio para a moldagem, o controle prévio da fração volumétrica de fibras, e o

ajuste do grau de polimerização da matriz impregnante de modo a facilitar o processamento (COSTA, 2002 ; PARDINI; PERES, 1996).

2.4 Materiais compósitos

A demanda, cada vez maior, de novos materiais com melhores desempenhos e que atendam a requisitos de projetos, vem despertando o interesse crescente de pesquisadores de todo o mundo. Nos últimos anos foram realizados os mais variados tipos de combinações com diferentes materiais visando à obtenção de um material compósito que atuasse de forma específica, onde o desempenho do material resultante é superior ao de seus constituintes, quando analisados de forma individual (COSTA, 1998; COSTA; REZENDE; ALMEIDA, 2001; DIACENCO, 2010; ROCHA, 2009).

Assim, pode-se definir materiais compósitos como aquele constituído pela combinação, em escala macroscópica, de dois ou mais materiais diferentes que devem funcionar como uma unidade única e que possua uma combinação desejável das melhores propriedades das suas fases constituintes (DIACENCO, 2010; MENDONÇA, 2005; ROCHA, 2009).

Uma das primeiras hipóteses para o estudo do comportamento dos materiais compósitos, postulada por MENDONÇA (2005), é a de que estes materiais se comportam de forma elástica ou de forma viscosa, podendo, desta forma, serem estudados em termos da micromecânica ou da macromecânica (DIACENCO, 2010; FARIA, 2006; MENDONÇA, 2005).

O comportamento elástico se caracteriza pelo completo retorno da amostra às suas formas e dimensões originais, após ter sofrido uma solicitação mecânica sem, no entanto, apresentar deformação residual (DIACENCO, 2010; FARIA, 2006; MENDONÇA, 2005). No comportamento viscoso, ocorre uma proporcionalidade entre o carregamento e a resposta (DIACENCO, 2010; FARIA, 2006; MENDONÇA, 2005).

Já o estudo micromecânico avalia as interações microscópicas entre os elementos constituintes da lâmina (matriz-reforço) (Figura 9). As propriedades medidas em cada

lâmina são obtidas a partir das frações volumétricas das fibras e da matriz (DIACENCO, 2010; FARIA, 2006; MENDONÇA, 2005).

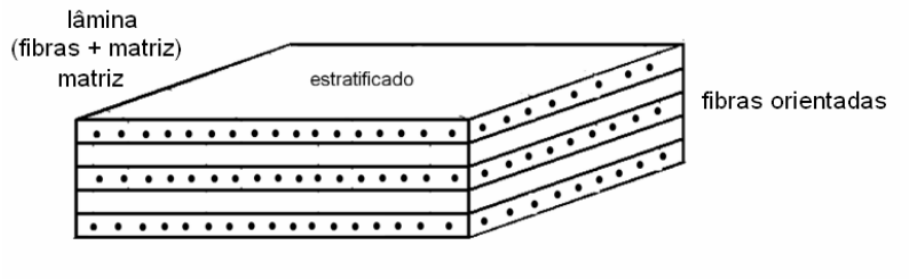


Figura 9 – Compósito polimérico (DIACENCO, 2010).

O estudo macromecânico avalia as propriedades das lâminas como um todo e este considera o compósito como um corpo único e homogêneo, embora, anisotrópico ou quase-isotrópico (DIACENCO, 2010; FARIA, 2006; MENDONÇA, 2005).

A maioria dos materiais compósitos são constituídos apenas por duas fases denominadas de matriz, que pode ser um metal, polímero ou material cerâmico, e outra fase denominada de fase dispersa ou reforço (DIACENCO, 2010). De acordo com CALLISTER (2006), a interação e a distribuição da fase dispersa na matriz determinará as propriedades finais do material compósito (Tabela 1).

Tabela 1: Propriedades de compósitos com matriz epóxi reforçada com fibras contínuas de vidro, carbono e aramida (Faria, 2007).

Propriedades	**Vidro**	**Carbono**	**Aramida**
Massa específica (g/cm^3)	**2,1**	**1,6**	**1,4**
Módulo de tração:			
Longitudinal (GPa)	**45**	**145**	**76**
Transversal (MPa)	**12**	**10**	**5,5**
Limite de resistência à tração			
Longitudinal (GPa)	**1020**	**1240**	**1380**
Transversal (MPa)	**40**	**41**	**30**
Deformação no limite de resistência à tração:			
Longitudinal (%)	**2,3**	**0,9**	**1,8**
Transversal (%)	**0,4**	**0,4**	**0,5**



Figura 10 – Esquema de classificação dos materiais compósitos (adaptado por Diacenco, 2010 de Tita, 1999).

Em geral, a matriz pode ser do tipo metálica, polimérica ou cerâmica. Já a fase dispersa pode ser constituída por materiais particulados, fibras picadas ou contínuas. Assim, segundo DIACENCO (2010) os materiais compósitos podem ser classificados de acordo com a morfologia de seus constituintes como apresentado na Figura 10 (DIACENCO, 2010).

2.4.1 Compósitos estruturais

Segundo CALLISTER JR. (2002), um compósito estrutural é todo aquele cujas propriedades dependam das propriedades dos materiais constituintes e do projeto geométrico dos vários elementos estruturais independentemente do material ser homogêneo ou um material composto (CALLISTER JR, 2002) .

Outros autores tais como BOTELHO (2002) e HULL (1996), definem compósitos estruturais como materiais de engenharia construídos de fibras de reforço, com orientação definida ou não, dispersa em uma matriz metálica, cerâmica ou polimérica (BOTELHO, 2002; HULL, 1996).

Os compósitos estruturais, se enquadram na categoria de compósitos avançados, devido à sua baixa massa específica (0,9 a 1,5 g/cm^3), excelentes propriedades mecânicas e por conferir ao projetista a flexibilidade de produzir peças complexas com propriedades locais específicas. Estes materiais vêm a cada ano conquistando mais espaço em aplicações como materiais de engenharia (BOTELHO, 2002; COSTA, 2002; HULL, 1996).

Os compósitos estruturais laminares ou laminados são aqueles constituídos por empilhamento de camadas (lâminas) ligadas entre si e com as fibras orientadas em diferentes direções de forma a atenderem os requisitos de projeto ou fabricação. As diferentes combinações de orientação, espessura e tipo de material de cada camada que compõe o compósito polimérico fazem com que este material possua características únicas e diferentes das características observadas para cada lâmina quando analisadas individualmente (Figura 11) (DIACENCO, 2010).

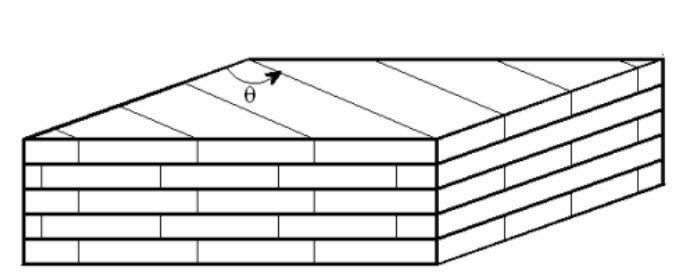


Figura 11 – Compósitos estruturais laminados onde θ é a orientação das fibras (DIACENCO, 2010).

2.5 Efeitos adversos do condicionamento ambiental

Os compósitos poliméricos, quando colocados em serviço, são expostos a uma grande variedade de condições ambientais associados a diversos tipos de carregamentos mecânicos. Os principais agentes atmosféricos causadores dos ataques ambientais são: temperatura; umidade relativa do ar e radiação UV. Além disso, a utilização destes compósitos na área aeroespacial, promove, por vezes, um contato destes materiais com produtos químicos em geral. Durante determinadas condições de serviço, estes efeitos ambientais podem afetar no desempenho mecânico dos compósitos de fibra de carbono/resina epóxi, podendo causar falhas quando da utilização do produto.

Os efeitos ambientais causados pela temperatura e umidade relativa do ar podem ser reversíveis quando o período de exposição é de curta duração. Porém, quando a exposição ocorre em ciclos prolongados, onde a combinação de umidade com a

mudança de temperatura encontra-se presente, os efeitos produzidos podem ser irreversíveis devido às interações da água com grupos funcionais específicos de matrizes poliméricas de natureza polar. Neste caso, podem ocorrer alterações destrutivas na interface reforço/matriz polimérica, devido à degradação das prováveis interações físico-químicas existentes entre a resina e a fibra. Em consequência, pode ocorrer o deslocamento da fibra, conduzindo à deterioração das propriedades mecânicas e termofísicas do compósito (ASHBEE, 1993; CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; DELMONTE, 1987; WOLF, 1993).

Casos especiais ocorrem em compósitos com matriz epóxi reforçada com fibra de vidro e/ou de carbono quando se utiliza determinados tratamentos superficiais na fibra, onde se observa que a sensibilidade à umidade pode ser amenizada (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; PROCESSING AND FABRICATION TECHNOLOGY, 1990; GUPTA; DRZAL, 1985; THOMASON, 1995[a,b];). Porém, o fenômeno de como a água e a fibra/tratamento superficial/matriz interagem não é bem compreendido e explicado pela literatura. Uma das hipóteses é que a água seja absorvida preferencialmente ao longo da interface da fibra/matriz, a partir de mecanismos de capilaridade. A presença de água na interface, provavelmente, induz a uma hidrolisação das ligações entre o revestimento (*coating*) e a superfície da fibra, resultando, nos dois casos, em uma degradação da adesão fibra/matriz. Entretanto, o papel exato que a interface exerce no processo de absorção de água não é completamente entendido e existem conflitos entre os resultados disponíveis em literatura (CÂNDIDO; REZENDE; ALMEIDA, 2000; CHOI et al., 2001; COSTA, 2002; HARPER; STAAB; CHEN, 1987; ISHAI, 1975; PAPLHAM et al., 1995; THOMASON, 1995[a,b]).

Alguns autores (CUNHA, COSTA, REZENDE, 2006; DAMATO, 2010; FARIA, 2008; YANN, et al., 2006), associam os efeitos da umidade aos da temperatura, sabendo-se que o componente do compósito mais afetado, nesse caso, é a matriz polimérica, pois essa é a maior responsável pela absorção das moléculas de água em sua estrutura. Nesse processo, a água pode penetrar na matriz polimérica por meio do processo de difusão, sendo essa absorção interrompida no momento em que a concentração de equilíbrio entre o material e o meio ambiente é atingida A movimentação das moléculas de água no interior da matriz é o fator responsável pelo

mecanismo da difusão de umidade de uma região de maior concentração para uma de menor concentração de umidade. Com o aumento da temperatura, essa transferência de moléculas aumenta e, consequentemente, aumenta a taxa de difusão de umidade (DAMATO, 2010; MAYER, 2003). Esse processo pode se tornar ainda mais acelerado quando a absorção ocorre em temperaturas elevadas, como por exemplo, sob picos térmicos acima de 140°C, típicos em voos supersônicos, favorecendo o surgimento de danos na forma de trincas superficiais no compósitos, microtrincas na matriz e/ou na interface fibra/resina (BISMARCK; HOFMEIER; DÖRNER, 2007; BOTELHO, et al., 2005; BOTELHO; PARDINI; REZENDE, 2006; DAMATO, 2010; FARIA, 2008).

Para os compósitos processados com matrizes poliméricas, a matriz do compósito geralmente absorve a umidade do ar, principalmente a elevadas temperaturas, onde o processo de difusão é intensificado. A polaridade da matriz tem grande influência na absorção de umidade pelo compósito. Quanto maior é a polaridade da matriz maior é a sua capacidade de absorção de água. Além das interações polares entre as moléculas de água e a matriz, a configuração espacial da molécula do polímero, utilizada como matriz polimérica, também influencia no processo de absorção de umidade pelo material (DAMATO, 2010; FARIA, 2008).

A forma como os compósitos poliméricos absorvem água depende de muitos fatores, tais como: temperatura, fração volumétrica de fibras, orientação das fibras, natureza das fibras, que podem ser permeáveis ou impermeáveis; área superficial exposta, difusividade e proteção da superfície. O mecanismo de difusão envolve o fluxo de umidade para o interior da matriz e em menor extensão nas fibras. Outros mecanismos comuns são a capilaridade e o transporte através de microtrincas e vazios. O mecanismo de capilaridade envolve o fluxo de água ao longo da interface fibra/matriz, seguido pela difusão da interface até a matriz polimérica. O transporte de umidade por meio das microtrincas envolve tanto o fluxo como o armazenamento de água nos vazios e em outras formas de microdanos (COSTA, 2002; CUNHA, 2004; DAMATO, 2010).

Nos compósitos poliméricos de matriz epóxi reforçados com fibras de carbono, por exemplo, é observado que a velocidade de absorção de umidade até o nível máximo de saturação depende do conteúdo de vazios presente no material. Os vazios,

especialmente aqueles que ligam a superfície do compósito com o seu interior, aceleram a taxa de absorção da água pelo aumento da área superficial exposta do material à água, ou seja, quanto maior a porosidade da amostra maior é a absorção de umidade pelo compósito (COSTA, 2002; CUNHA 2004; DAMATO, 2010).

De acordo com as considerações normalmente encontradas em literatura, a umidade absorvida nos compósitos de fibras de carbono/resina epóxi pode resultar na redução do desempenho mecânico, principalmente da resistência e da rigidez desses compósitos, devido à plasticização da matriz, ocasionando o enfraquecimento da interface fibra/resina (DAMATO, 2010; LEE; PEPPAS, 1993).

Em uma matriz de resina epóxi, decréscimos no módulo de elasticidade e redução na temperatura de transição vítrea são evidências do mecanismo de plasticização da matriz. Nesse caso, quando se deseja utilizar as propriedades do material por um longo período de tempo torna-se necessário considerar a ação desse mecanismo de degradação da matriz polimérica (DAMATO, 2010; SHEN; SPRINGER, 1981).

O processo de plasticização é atribuído ao rompimento das ligações de van der Waals entre as cadeias poliméricas de éteres, aminas secundárias e grupos hidroxilas. Polímeros com grupamentos cetona e imida são mais resistentes à hidrólise, pois são menos polares, reduzindo, dessa forma, sua interação com a água. As tensões residuais são também reduzidas aumentando-se a viscoelasticidade do polímero. Particularmente, a interface fibra/resina também pode ser afetada, devido à quebra das ligações polares via reação química (DAMATO, 2010; FARIA, 2008).

O mecanismo de difusão da água em matrizes poliméricas é resultado da movimentação randômica das moléculas e pode, teoricamente, ser classificada em três categorias:

1. difusão Fickiana, em que a taxa de difusão é menor que a mobilidade dos segmentos de cadeias. O equilíbrio de sorção é rapidamente estabilizado, sendo inicialmente dependente do tempo (2ª Lei de Fick), até um certo limite, posteriormente se tornando independente da cinética de intumescimento;

2. no outro extremo considera-se que a taxa de difusão e a mobilidade são maiores, quando comparadas aos processos de relaxação das cadeias. O processo de sorção é fortemente dependente da cinética de intumescimento;

3. não Fickiano (difusão anômala), que ocorre quando a mobilidade de permeação da água e relaxação dos segmentos das cadeias são comparáveis. Este comportamento pode ser encontrado quando a difusão é analisada com os polímeros no estado vítreo ou em regiões próximas à temperatura de transição vítrea, em que os segmentos têm pouca mobilidade (DAMATO, 2010; BOTELHO; PARDINI; REZENDE, (2006, 2008); FARIA, 2008).

A umidade é um dos fatores que mais contribui para o aparecimento de porosidade, prejudicando o desempenho dos compósitos de uso aeronáutico. Um fato significativo é que os vazios favorecem a absorção de água pela matriz polimérica, implicando em um aumento potencial dos vazios pré-existentes (WOLF, 1993). No entanto, o limite máximo de absorção de água para compósitos poliméricos de fibra de carbono/resina epóxi é de 3% (MAZUR, 2010).

Já os efeitos ambientais causados pela exposição prolongada à radiação UV são irreversíveis. Os materiais poliméricos, quando expostos à radiação ultravioleta do sol, podem sofrer o processo de degradação a partir de um processo conhecido como cisão. A radiação ultravioleta do sol que incide sobre a superfície da terra encontra-se na faixa de 290 – 400 nm. A energia relacionada com esta faixa de frequência é comparável à energia de dissociação das ligações covalentes dos polímeros, que geralmente encontra-se entre 290-460 kJ/mol. Desta maneira, a radiação ultravioleta pode ocasionar uma reação foto-oxidativa que altera a estrutura química do polímero, com a presença de cisão e/ou a formação de ligações cruzadas (DAMATO, 2010; KUMAR; SINGH; NAKAMURA, 2002; MAZUR, 2010).

A cisão consiste no rompimento ou na ruptura de ligações das cadeias moleculares. Esse processo causa a separação dos segmentos da cadeia polimérica, reduzindo, consequentemente, a massa molar do polímero. A incidência da radiação UV mais próxima à superfície do compósito pode favorecer a formação de ligações cruzadas superficiais, que conduzem a uma excessiva fragilidade e, consequentemente, à formação de microtrincas na superfície do material. A presença desse tipo de dano

compromete as resistências mecânica e térmica do componente (CALLISTER, 2006; DAMATO, 2010; KUMAR; SINGH; NAKAMURA, 2002; MAZUR, 2010).

O efeito de envelhecimento acelerado por este processo pode causar a degradação física das resinas pela remoção de elétrons das camadas superiores dos compósitos poliméricos. Dentre os diferentes tipos de radiação UV, a que atinge a biosfera com maior intensidade, pois não são absorvidas pelo ozônio, é a chamada UVA que abrange comprimentos de onda que vai de 320 à 400nm (Q-LAB CORPORATION, 2006).

2.6 Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea (Tg) é definida como sendo a temperatura na qual um material amorfo ou semicristalino passa de um estado vítreo para um estado elastomérico ou borrachoso (MANO; MENDES, 1999).

Este importante efeito térmico é caracterizado como uma transição termodinâmica de segunda ordem e encontra-se relacionado com a temperatura na qual as macromoléculas adquirem maior grau de liberdade, passando de um estado vítreo para um estado borrachoso com um maior grau de mobilidade nas cadeias poliméricas; porém, sem mudanças estruturais , ou seja, sem mudança de estado físico do material (ORTIZ, 2008; SOUZA, SILVA; AMARAL, 2004).

O estado mais estável de uma substância, ou seja, o de menor energia é aquele no qual os átomos estão arranjados na forma cristalina. No entanto, apesar do processo de cristalização visar reduzir a energia total do sistema e ser a tendência natural, muitos processos não são capazes de atingir essa condição devido a processos cinéticos não favoráveis e acabam por se consolidarem em sólidos não-cristalinos ou amorfos ditos estados energeticamente metaestável. Em materiais poliméricos, essa situação é muito frequente e é resultado da dificuldade das macromoléculas de se adaptarem a sítios regularmente distribuídos no espaço devido a pequena mobilidade das macromoléculas em comparação a átomos e moléculas pequenas (LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE POLÍMEROS, **acesso** 10 fev. 2011; ORTIZ, 2008).

Em polímeros semicristalinos, a velocidade de resfriamento afeta diretamente os valores da Tg. Isso pode ser explicado a partir do conceito de tempo de relaxação molecular, o qual se caracteriza como o tempo necessário à adaptação da estrutura quando há uma variação de temperatura (LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE POLÍMEROS, **acesso** 10 fev. 2011). Como a parte amorfa do material (parte onde as cadeias moleculares se encontram desordenadas) é a responsável pela caracterização da transição vítrea, quanto mais cristalino for o material, menor será a representatividade da temperatura de transição vítrea (Figura 12) (LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE POLÍMEROS, **acesso** 10 fev. 2011; MENARD, 2004; ORTIZ, 2008; SOUZA; SILVA; AMARAL, 2004).

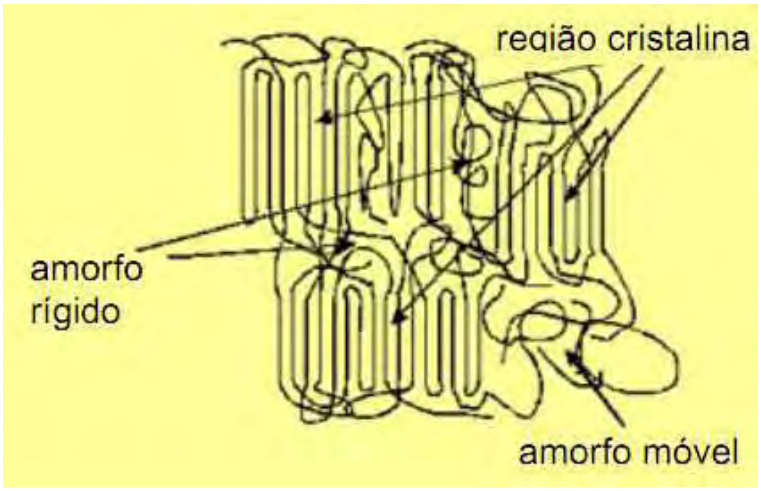


Figura 12 – Esquema de uma molécula de polímero semicristalino, evidenciando regiões amorfas e cristalinas (MENARD, 2004; ORTIZ, 2008).

Em temperaturas inferiores as da Tg, as moléculas não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação à outra, envolvendo apenas mudanças conformacionais. Em temperaturas superiores as da Tg, as cadeias poliméricas podem adquirir suficiente mobilidade para dar início ao processo de cristalização. Logo, um tempo de resfriamento lento de uma amostra fundida pode propiciar tempo suficiente para macromoléculas se acomodarem em sítios cristalinos (LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE POLÍMEROS, **acesso** 10 fev. 2011; MENARD, 2004; ORTIZ, 2008; SOUZA, SILVA; AMARAL, 2004).

No caso de resinas termorrígidas, tais como a resina epóxi que podem ser curadas com diferentes agente de cura e por rotas de síntese variadas que podem, ou não, favorecer a formação de ligações cruzadas e por tratamentos térmicos pós-cura, a Tg é apresentada como uma faixa de temperatura que varia de 40 à 200^{o}C em resinas DGEBA-Amina e não como uma temperatura definida (ORTIZ, 2008). Isto se deve ao fato que os valores de Tg variam com o aumento ou diminuição das forças intermoleculares secundárias e com a rigidez da cadeia. Os fatores estruturais que podem causar tal variação encontram-se descritos a seguir (CANEVAROLO JR., 2007; ORTIZ, 2008):

a) Mobilidade intrínseca das cadeias poliméricas (Rigidez/ flexibilidade).

Quanto menor a energia necessária para a rotação de ligações, maior será a facilidade para que as cadeias se movam para sítios regularmente distribuídos no espaço. Para isso é fundamental a arquitetura química das cadeias poliméricas. A presença de grupamentos rígidos dentro da cadeia principal promove maior rigidez à mesma, tendendo a aumentar a energia necessária para que as cadeias poliméricas se movam umas em relação às outras e, consequentemente, originam no aumento da temperatura de transição vítrea. Grupos químicos, cujas ligações com o restante da cadeia polimérica apresentam reduzidas energias para movimentos de rotação, quando inseridos nas cadeias poliméricas principais, proporcionam temperaturas de transição vítrea menores (CANEVAROLO JR., 2007; LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE POLÍMEROS, **acesso** 10 fev. 2011; ORTIZ, 2008).

b) Força atrativa entre as cadeias poliméricas

Quanto maior as energias das ligações entre as cadeias, maior será a quantidade de energia necessária para permitir que as cadeias se tornem livres e se desloquem umas sobre as outras. Os grupos polares existentes nas macromoléculas poliméricas são os principais responsáveis por aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando, consequentemente, as forças secundárias, acarretando uma tendência ao aumento da Tg (CANEVAROLO, 2007; LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE POLÍMEROS E COMPÓSTOS, **acesso** 10 fev. 2011; ORTIZ, 2008). Dentre estes, os

grupamentos polares que envolvem carbonila, são os mais comuns. Neste caso, os valores da polaridade do grupamento será maior ou menor em função do tipo de átomo ligado lateralmente apresentar a tendência de doar ou retirar elétrons (CANEVAROLO JR., 2007; LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE POLÍMEROS, **acesso** 10 fev. 2011; ORTIZ, 2008).

c) Grupo lateral

Quanto mais volumosos forem os grupamentos laterais, maior a tendência de ocorrerem intertravamentos com enrijecimento da cadeia polimérica e, consequentemente, serão necessários maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade. Logo, a Tg deve aumentar de forma proporcional ao seu volume (CANEVAROLO JR., 2007; ORTIZ, 2008).

d) Simetria

A presença de grupos laterais dispostos de maneira simétrica em relação ao eixo da cadeia principal não promove um aumento significativo na Tg. Estes grupos permitem movimentos equilibrados da molécula e não exigem elevados níveis de energia para que esta movimentação ocorra (CANEVAROLO JR., 2007; ORTIZ, 2008).

e) Copolimerização

Em copolímeros alternados e aleatórios, onde existe uma mistura a nível molecular das unidades monoméricas, o nível de energia exigido para que a molécula adquira mobilidade será uma média ponderal dos constituintes (monômeros). Logo, neste tipo de copolímero, o valor da Tg estará situado, de forma ponderal entre os valores de transição vítrea individuais dos homopolímeros. Este fator é mais importante no caso de polímeros termoplásticos (CANEVAROLO JR., 2007; ORTIZ, 2008).

f) Massa Molar

O aumento da massa molar dos polímeros, ou seja, o aumento do tamanho das cadeias poliméricas causa um aumento da energia necessária para a movimentação das cadeias, logo há um aumento da Tg (CANEVAROLO JR., 2007; LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE POLÍMEROS, **acesso** 10 fev. 2011; ORTIZ, 2008).

g) Volume livre

A presença de espaços não ocupados pelas moléculas ou volume livre, facilita as cadeias de se deslocarem umas em relação às outras e, consequentemente, origina uma diminuição na temperatura de transição vítrea. Neste caso em particular, as ramificações são especialmente importantes já que promovem um aumento do volume livre, facilitando a movimentação das cadeias e reduzindo o nível energético necessário para que ocorra a mobilidade das mesmas (CANEVAROLO JR., 2007; LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE POLÍMEROS, **acesso** 10 fev. 2011; ORTIZ, 2008).

No caso das resinas epóxi, os principais fatores estruturais que podem causar variações nos valores da Tg são rigidez/flexibilidade das cadeias poliméricas e o volume livre. No entanto, fatores externos podem, também, fazer com que os valores da Tg sofram alterações. Dentre os mais importantes pode ser citada a presença de materiais plastificantes que podem ser adicionados intencionalmente ou absorvidos pelo polímero ou compósito durante sua vida útil. Estes plastificantes são, normalmente, constituídos de moléculas de tamanho reduzido que tendem a se alojar entre as cadeias poliméricas aumentando, consequentemente, seu volume livre e o afastamento das cadeias moleculares que, conforme mencionado anteriormente, reduz as forças de atração intermoleculares secundárias e aumentam a mobilidade das cadeias reduzindo a quantidade de energia necessária para a movimentação das cadeias o que acarreta diminuição da Tg (CHOI, et al., 2001; GOERTZEN; KESSLER, 2007; ORTIZ, 2008; PAIVA et al., 2006).

A determinação da temperatura de transição vítrea pode ser realizada a partir de várias diferentes técnicas de análise térmica. Atualmente, a técnica de DSC ou Calorimetria Exploratória Diferencial é uma das mais conhecidas e utilizadas. Nesta técnica a Tg é determinada pela mudança de Cp (calor específico a pressão constante).

No entanto, esta técnica apresenta algumas restrições quanto ao seu uso. Muitas vezes, a determinação da Tg em compósitos poliméricos a partir desta técnica, torna-se difícil devido aos vários componentes presentes neste tipo de material e/ou devido às pequenas energias de transição envolvidas. Outra técnica, ainda pouco explorada, porém, que vem apresentando muita eficiência para este tipo de análise, é a técnica conhecida como TMA (*Thermal Mechanical Analyzer* ou análise termomecânica) que determina a temperatura de transição vítrea a partir da variação dos valores de coeficiente de expansão térmica linear (CTE). No entanto, a técnica que vem ganhando mais espaço para este tipo de determinação é o DMA (*Dynamic Mechanical Analysis* ou análise dinâmico-mecânica). Isto se deve à sua grande sensibilidade, que chega a ser de até três ordens de grandeza superior quando comparado às técnicas convencionais de análise térmicas citada anteriormente (ORTIZ, 2008; PAIVA et al., 2006).

2.7 Análise dinâmico-mecânica - DMA

Uma das formas de avaliação das propriedades viscoelásticas de compósitos poliméricos é o método que correlaciona a frequência com que um material é solicitado com as transições térmicas dos mesmos, a partir da obtenção de curvas de módulos em função do tempo ou temperatura medidas por DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) ou também denominado DMTA ou DMS. No último encontro do ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*), que ocorreu em 2006, ficou definido que a sigla normatizada para descrever esta técnica passa a ser DMA (CANEVAROLO JR., 2007; FERRY, 1980; ICTAC NOMENCLATURE OF THERMAL ANALYSIS, 2006; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; MENARD, 2004; ORTIZ, 2008; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION, 2001).

A técnica de análise térmica dinâmico-mecânica é muito utilizada em caracterizações de polímeros a partir da detecção de processos de relaxação, tanto no nível macroscópico quanto molecular por apresentar maior sensibilidade quando

comparada a outras técnicas convencionais de análise térmica, como a calorimetria exploratória diferencial ou a análise termomecânica. Desta forma, é possível utilizar esta técnica para determinar transições físico-químicas que envolvem pequenas quantidades de energia e que são normalmente imperceptíveis. Uma das aplicações mais utilizadas para o equipamento de DMA é a determinação da temperatura de transição vítrea (Tg), cuja vantagem sobre outras técnicas reside no método direto de medição, que permite determinar transições secundárias relacionadas à relaxação de grupos laterais da cadeia polimérica e a temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos (Tm) (CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009).

Nesta técnica, as tensões aplicadas no material podem ser de natureza senoidal ou periódica. Em geral, a tensão aplicada não se encontra em fase com a deformação, então é possível obter duas propriedades deste ensaio: o módulo e o ângulo de fase, ou módulo de perda. Os equipamentos de DMA se baseiam na aplicação de oscilação livre ou forçada. Conforme ilustra a Figura 13, na oscilação forçada, uma determinada amplitude é aplicada ao material. Neste ensaio pode-se variar a temperatura ou a frequência, mas a amplitude é mantida constante durante todo o ensaio. No experimento no modo de oscilação livre, a amostra é submetida à deformação em sua frequência natural de ressonância, e registra-se o decaimento da amplitude em função do tempo (CASSU; FELISBERT, 2005; ROCHA, 2009). Outros equipamentos aplicam tensão por vibração forçada, propagação de ondas ou pulso. O presente trabalho aborda com maiores detalhes a técnica dinâmico-mecânica, que utiliza oscilação forçada. Neste tipo de análise, a tensão (σ) e a deformação (ε) são funções oscilatórias, normalmente senoidais, com frequência angular (ω), que é igual a $2\pi f$ (CANEVAROLO JR., 2007; FERRY, 1980; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; MENARD, 2004; ORTIZ, 2008).

A técnica dinâmico-mecânica fornece informações sobre o módulo de armazenamento (E’), também chamado de módulo de rigidez dinâmico, o módulo de perda (E’’) e a tangente do ângulo de defasagem ($\tan \delta = E''/E'$), também chamado de amortecimento mecânico ou atrito interno. A correlação entre essas propriedades permite levantar dados dos materiais como cristalinidade ou grau de cura, orientação, massa molar, propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, rigidez,

envelhecimento e tempo de vida sob fadiga (CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009).

a) Oscilação forçada b) Oscilação livre

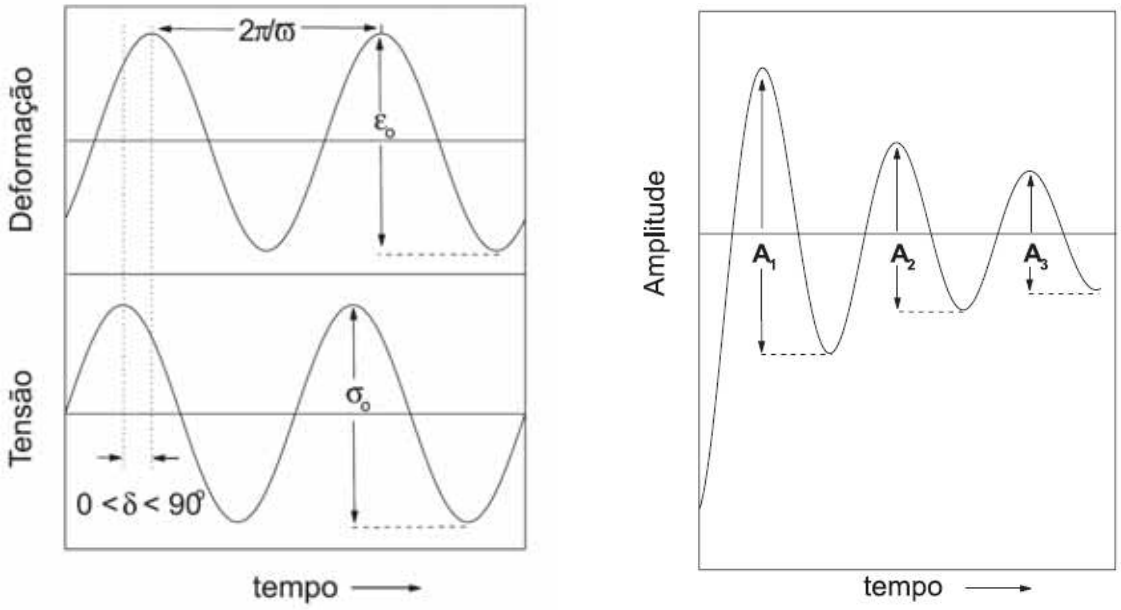


Figura 13 – Ensaio dinâmico-mecânico em material viscoelástico em diferentes modos: (a) oscilação forçada e (b) oscilação livre (CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009).

Quando um material elástico é solicitado a partir da aplicação de uma tensão senoidal, esse responde imediatamente por meio de uma deformação também senoidal. Como os materiais poliméricos apresentam natureza viscoelástica, estes apresentam ao mesmo tempo componentes deformacionais plásticas e elásticas quando submetidos a uma tensão senoidal a deformação também é senoidal, mas defasada em relação à tensão (Figura 14) (ROCHA, 2009).

Esta defasagem é resultado do tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares associados à relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela, bem como de grupos laterais ou parte deles. Assim, a deformação resposta se apresentará fora de fase em relação à solicitação aplicada (ROCHA, 2009).

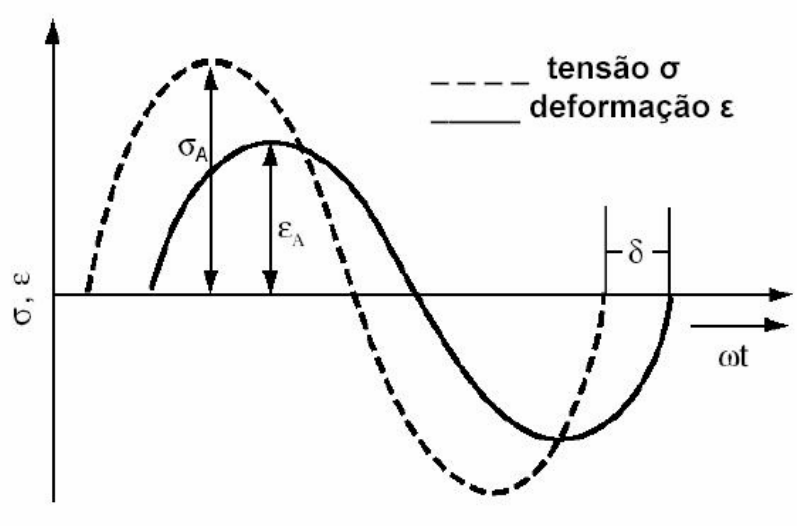


Figura 14 – Oscilação senoidal e resposta de um material viscoelástico linear ω = ângulo de fase, típico de ensaio dinâmico-mecânico (MENARD, 2004).

Entretanto, é conveniente separar a resposta elástica (completamente em fase) de outra viscosa (completamente fora de fase). Em um ensaio onde a amostra é deformada ciclicamente, tem-se (ROCHA, 2009):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 sen(\omega t) \qquad (1)$$

Na equação (1) ε(t) é a deformação após um determinado tempo t de ensaio, ε_0 é a deformação medida na amplitude máxima e ω é a frequência de oscilação. Neste ensaio, a deformação não deve ultrapassar 0,5%, impedindo ser atingido o limite do regime elástico linear do material. Como resposta à solicitação, a amostra responde com uma tensão também cíclica, dada pela equação (2) (ROCHA, 2009):

$$\sigma(t) = \sigma_0 sen(\omega t + \delta) \qquad (2)$$

Onde: σ(t) é a tensão em determinado tempo (t); σ_0 é a tensão máxima e (ωt +δ) é o ângulo em fase ou defasado. Ampliando a equação (1), obtêm-se a equação (3) (ROCHA, 2009):

$$\sigma(t) = \sigma_0 [sen(\omega t)\cos(\delta) + \cos(\omega t) sen(\delta)] \qquad (3)$$

A equação 3 pode ainda ser desmembrada em duas componentes: uma em fase com a deformação (equação (4)) e a outra fora de fase (equação (5)) (ROCHA, 2009).

$$\sigma'(t) = \sigma_0[sen(\omega t)\cos(\delta)] \quad (4)$$

$$\sigma''(t) = \sigma_0[\cos(\omega t)sen(\delta)] \quad (5)$$

Assim, o módulo de elasticidade do sistema pode ser calculado a partir da seguinte expressão (equação (6)) (ROCHA, 2009):

$$E = \frac{Amplitude\_de\_tensão}{Amplitude\_de\_deformação} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (6)$$

Portanto, calculam-se os módulos em fase com a deformação e fora de fase com a deformação de acordo com as equações (7) e (8), respectivamente (ROCHA, 2009):

$$E' = \frac{\sigma'}{\varepsilon'} = \frac{\sigma_0}{\in \cos(\delta)} \quad (7)$$

$$E'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon''} = \frac{\sigma_0}{\in sen(\delta)} \quad (8)$$

A soma vetorial do módulo de armazenamento, relativo à componente elástica E', e o módulo de perda, relativo à componente plástica E'', fornece o módulo de elasticidade complexo E* do sistema (equação (9)) (CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009). A representação gráfica do módulo de elasticidade (E*) pode ser observada na Figura 15 e pela forma escalar desta grandeza que é representada pela equação (10) (ROCHA, 2009).

$$E^* = E' + iE'' \quad (9)$$

$$E^* = \sqrt{\left(E^{'}\right)^2 + \left(E^{''}\right)^2} \qquad (10)$$

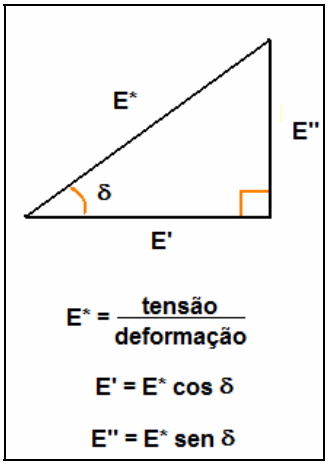


Figura 15 – Representação do módulo de elasticidade (ROCHA, 2009; TA INSTRUMENT BROCHURE, 2008).

O amortecimento é a razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (dissipada na forma de calor) e pela energia potencial máxima estocada por ciclo (totalmente recuperável). Esse pode ser obtido por meio da relação entre os módulos de perda e armazenamento (equações (11) e (12)) (ROCHA, 2009):

$$Tan\delta = \frac{E^{''}}{E^{'}} \qquad (11)$$

$$Tan\delta = \frac{G^{''}}{G^{'}} \qquad (12)$$

O amortecimento indica o quão longe encontra-se o comportamento do material do comportamento elástico ou viscoso ideal. Assim, materiais com elevado amortecimento dissipam muito da energia na forma de calor (tan $\delta = \infty$ ou $\delta = 90^o$), sendo este um comportamento típico para materiais puramente viscosos (materiais Newtonianos como a água são um exemplo desta categoria); enquanto materiais perfeitamente elásticos não apresentam amortecimento (tan $\delta = 0$), sendo este típico para materiais puramente elásticos (mola ideal, por exemplo). A Figura 16 ilustra a diferença entre o comportamento puramente elástico e o puramente viscoso (ROCHA,

2009; TA INSTRUMENTS BROCHURE, 2008) em função de seus diagramas cíclicos de tensão x deformação.

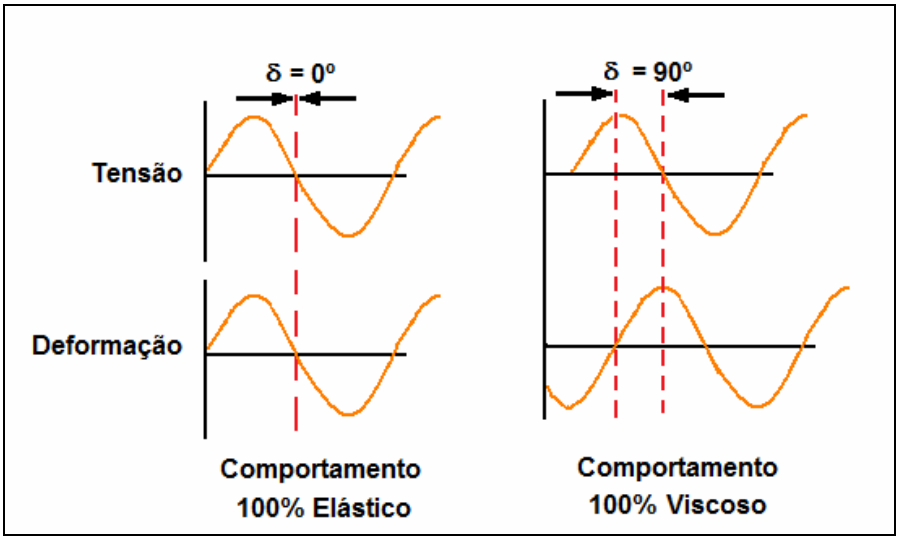


Figura 16 – Comparação entre comportamento elástico e viscoso (ROCHA, 2009; TA INST. BROCHURE, 2008).

Materiais poliméricos apresentam um comportamento intermediário e, por isso, são chamados viscoelásticos, onde $0 < \tan \delta < 90$, o que na prática é $0{,}0005 < \tan \delta$ (ex. para fibras de carbono) e $\tan \delta < 3$ (ex. para borrachas) ou seja, $0{,}0005 < \tan \delta < 3$ (Figura 17) (CANEVAROLO JR., 2007; MURAYAMA, 1978; ROCHA, 2009).

Um valor da tangente de perda elevado sinaliza redução de propriedades mecânicas do material em serviço: baixa estabilidade estrutural e, até dimensional, como decorrência da forte dissipação de calor. Neste caso, o efeito é indesejável para estruturas que suportam cargas por longos períodos de tempo (CANEVAROLO JR., 2007; ROCHA, 2009).

Ensaios dinâmico-mecânicos geralmente apresentam mais informações sobre o material que outros testes em geral, mesmo que todos os tipos de ensaios tenham teoricamente que apresentar a mesma informação. A característica do ensaio realizado em ampla escala de temperatura e frequência é sensível à estrutura química e física dos polímeros. Em muitos casos, esses tipos de análises são mais conhecidos para estudos envolvendo transições vítreas e secundárias em polímeros bem como em avaliações

morfológicas de polímeros semicristalinos (TA INSTRUMENT BROCHURE, 2008; ROCHA, 2009).

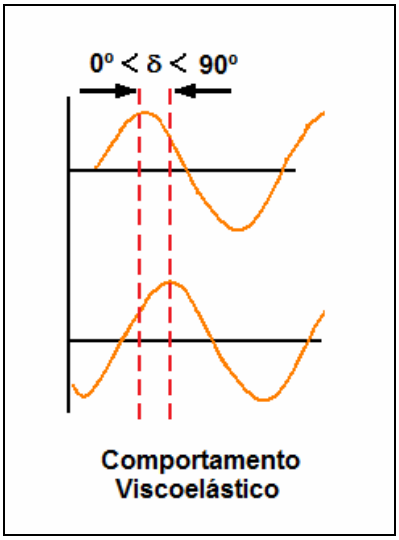


Figura 17 – Comportamento viscoelástico de materiais poliméricos (ROCHA, 2009; TA INST. BROCHURE, 2008).

Para polímeros amorfos, o comportamento dinâmico-mecânico na região de transição vítrea, pode variar de um comportamento típico de materiais rígidos para o de um material elastomérico e seu módulo pode variar, em média, de 10^3 a 10^4 Pa. Com isto, pode-se observar, então, nesta região (COSTA et al., 2006; ORTIZ, 2008; WETTON, MARSH, VAN-DE-VELDE, 1991):

1) A diminuição do módulo de armazenamento (E');

2) O aumento do módulo de perda (E");

3) O aumento do amortecimento mecânico ou atrito interno em um sistema viscoelástico (tan δ) (ORTIZ, 2008; WETTON, MARSH, VAN-DE-VELDE, 1991).

Na região em que o módulo de armazenamento (E') da curva de DMA apresenta um ponto de inflexão, a curva de tan δ passa por um máximo. O decaimento de E' pode variar de 10^9 Pa, quando o material apresenta aspecto vítreo para, aproximadamente, 10^6 Pa, quando o material apresenta aspecto borrachoso (MURAYAMA, 1978; ORTIZ, 2008).

Ainda na região de transição vítrea, o amortecimento e o módulo de perda (E") tornam-se elevados devido ao início dos movimentos *microbrownianos* das cadeias

moleculares. Em polímeros, em geral, alguns segmentos têm maior liberdade para se movimentar que outros. Um segmento com um menor grau de mobilidade (rígido), pode armazenar mais energia para uma dada deformação quando comparado a um segmento com maior grau de mobilidade (fase borrachosa). Desta forma, cada vez que um segmento mais rígido torna-se livre, o excesso de energia é dissipado como calor. Esta transição é tão distinta que é denominada de primária ou pico α (Figura 18) e refere-se a Tg do material (MURAYAMA, 1978; ORTIZ, 2008).

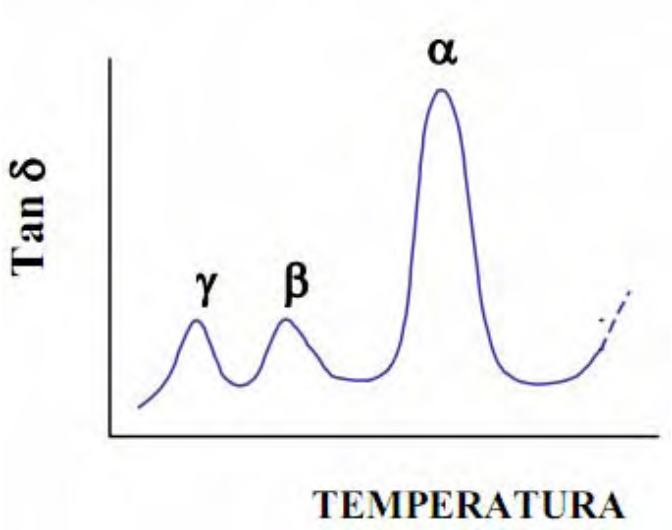


Figura 18 – Curva típica de polímeros amorfos em DMA, em que α corresponde a transição primária (Tg); β e γ correspondem as transições secundárias (MURAYAMA, 1978; ORTIZ, 2008).

Em alguns tipos de polímeros ou sistemas poliméricos, podem ser encontradas outras transições de relaxação no estado vítreo, em temperaturas inferiores a transição primária (Tg) e referem-se a movimentação de grupos laterais da cadeia polimérica. Estas são denominadas de transições secundárias e são representadas por β, γ, etc., em ordem decrescente em relação a Tg (MURAYAMA, 1978; ORTIZ, 2008).

O módulo de perda (E”) apresenta um máximo em temperatura um pouco menor do que o máximo de atrito interno (tan δ). O máximo de dissipação de calor por unidade de deformação ocorre na temperatura em que E” é máximo. Esta temperatura, a 1Hz de frequência, está próxima ao valor de temperatura de transição vítrea determinada por outros métodos, como por exemplo o DSC (MURAYAMA, 1978; ORTIZ, 2008).

No entanto, trabalhos tais como os apresentados por WINGARD (2000), KEUSCH e HAESSLER (1999) determinam a Tg de polímeros ou de sistemas poliméricos pelo máximo de tan δ, entretanto, em outros trabalhos a Tg é determinada pelo máximo de E" (SHIM et al., 1997; TANOGLU et al., 2001; WANG; PLOEHN, 1996).

Na tan δ (tangente de perda) em função do tempo, pode-se verificar mudanças a nível microscópico tais como relaxações moleculares ou mudanças a nível macroscópico como falha de adesão interfacial. Estes efeitos podem, também, serem observados em função da frequência de deformação aplicada no polímero. Desta forma, considerando-se a temperatura constante, polímeros que se deformam em altas frequências possuem módulo mais alto quando comparados a materiais que sofrem deformação em frequências mais baixas (ORTIZ, 2008; WETTON; MARSH; VAN-DE-VELDE, 1991).

É importante, ainda, analisar a diferença entre o módulo elástico obtido a partir do ensaio dinâmico e do módulo elástico obtido em ensaio estático. Como demonstrado anteriormente, o módulo elástico é obtido a partir da relação entre a tensão e a deformação. Em ensaios estáticos, o módulo de elasticidade, também chamado de módulo de Young, é obtido dentro da região linear de deformação, ou seja, onde há proporcionalidade entre a tensão aplicada e a deformação apresentada pelo material. Em ensaios dinâmicos, os módulos obtidos não necessariamente representam a região linear de comportamento do material, até mesmo porque a deformação encontra-se fora de fase (TA INSTRUMENT BROCHURE, 2008, ROCHA, 2009).

Em função dos efeitos que um material polimérico sofre com a temperatura e/ou com o tempo e da utilização cada vez maior de materiais compósitos, obtidos a partir da combinação de matrizes poliméricas termorrígidas ou termoplásticas com fibras de reforço, como material para aplicações estruturais ou de engenharia, deve-se reconhecer a necessidade de se prever os efeitos da temperatura e do tempo em materiais poliméricos. De encontro a estas necessidades a técnica de DMA vem ganhando destaque e seu uso tem sido cada vez mais difundido (BANDEIRA;

BOTELHO; COSTA, 2010; ORTIZ, 2008; SICHINA, 1999; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION, 2001).

2.8 Método de frequências multiplexadas

Como apresentado anteriormente, a análise das propriedades viscoelásticas dos materiais em diferentes frequências pode ser um processo demorado, visto que, geralmente, realizam-se análises em várias frequências para se obter o seu comportamento e otimizar a metodologia de análise por DMA ou gerar curvas mestres.

No entanto, utilizando-se o método frequências multiplexadas (algoritmo matemático, patente U.S. 5287749 e 5452614 pertencente a SII-Nanotechnology-SEIKO), é possível a obtenção de uma determinada análise a várias frequências de uma só vez, visto que este método aplica um somatório das frequências desejadas realizando, em apenas uma análise, a varredura das várias frequências (Figura 19). No modo convencional de varredura de multifrequências uma única frequência discreta é aplicada na amostra sequencialmente por vez, enquanto que no modo de medida de frequências multiplexadas a amostra é exposta a todas as frequências em um único instante. O resultado é um complexo de ondas senoidais de tensão e deformação que são deconvolucionadas utilizando-se a tecnologia de Transformada de Fourier em tempo real e comparadas para computar quantitativamente as propriedades viscoelásticas do material estudado (SII NANOTECHNOLOGY, 2009; SII NANOTECHNOLOGY, **acesso** 27 jun. 2009).

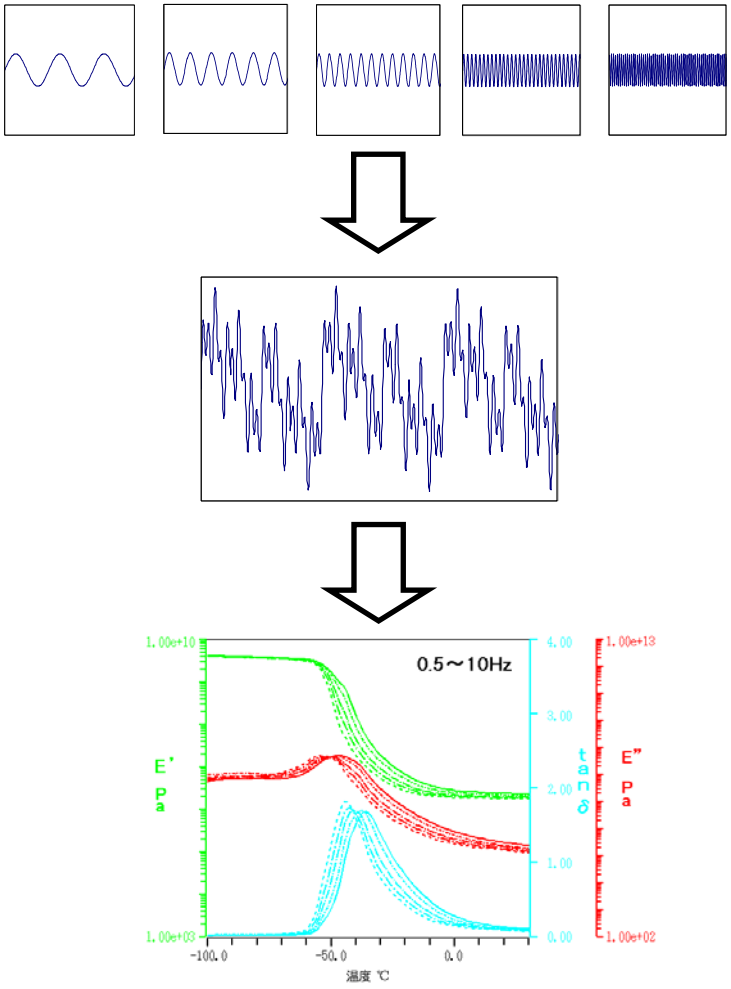


Figura 19 – Esquema do somatório das frequências desejadas aplicada, realizando-se em apenas uma análise a varredura das várias frequências
(SII NANOTECHINOLOGY, 2009; SII NANOTECHINOLOGY, acesso 27 jun. 2009).

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo visa apresentar os materiais avaliados, bem como, as diversas técnicas experimentais utilizadas para a avaliação das propriedades dos materiais e desenvolvimento do presente trabalho. A Figura 20 apresenta a metodologia adotada, que foi planejada para ser executada de forma sistemática, abordando as etapas relacionadas.

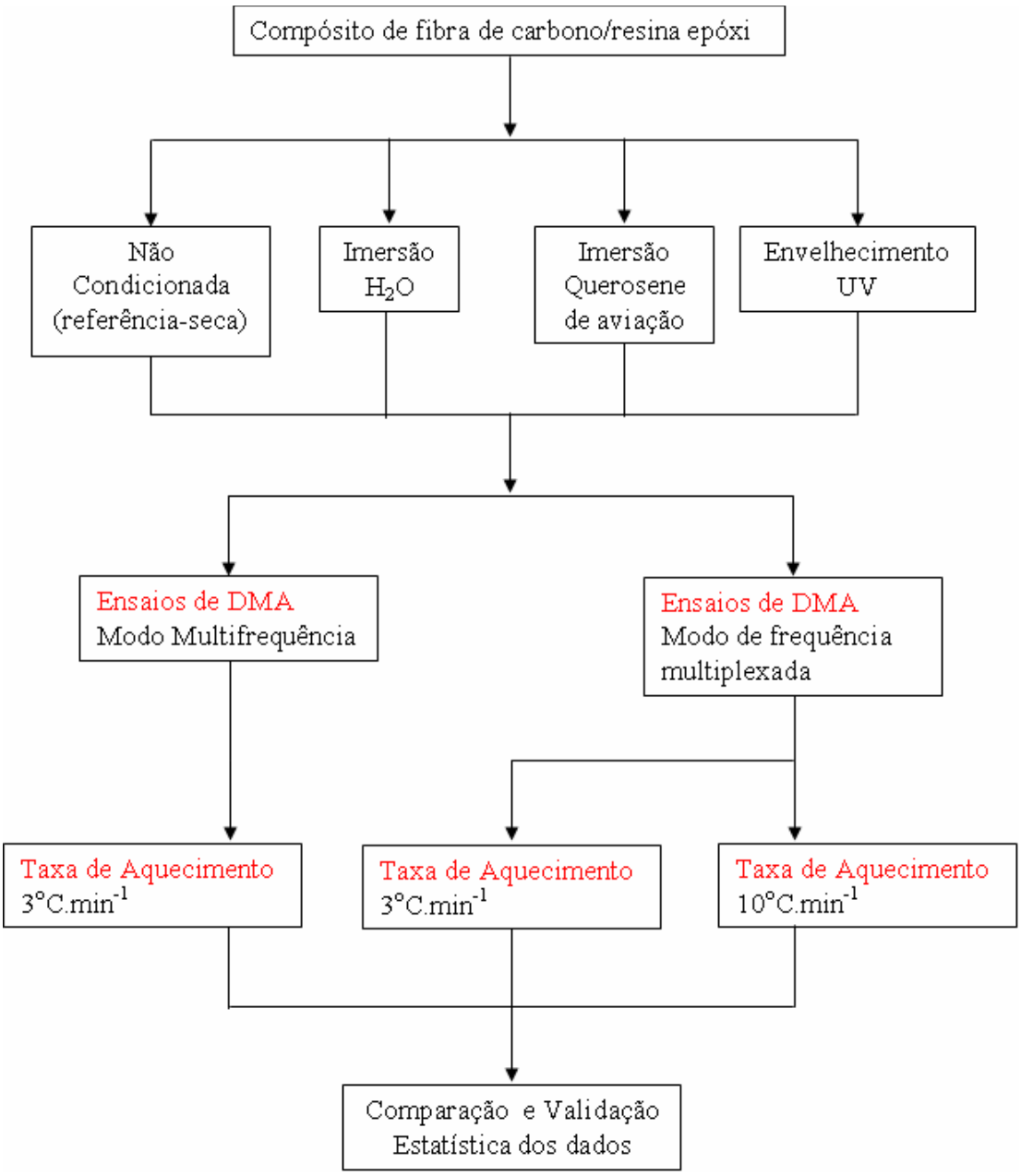


Figura 20 – Fluxograma de execução deste trabalho.

3.1 Materiais utilizados

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foram utilizados compósitos poliméricos fabricados a partir de fitas unidirecionais de fibras de carbono impregnadas com matriz epóxi e cedidos gentilmente pela empresa Alltec Indústria Componentes em materiais compostos Ltda, localizada em São José dos Campos – SP.

A matriz epóxi utilizada para impregnar as fibras de reforço de carbono foi a HexPly® F584TM. Esta é uma resina epóxi tenacificada com a utilização de termoplásticos de alto desempenho visando maximizar o alongamento das fibras de carbono de elevada resistência, mantendo uma capacidade de temperatura serviço em ambiente úmido de 99ºC. Este sistema oferece maior módulo e resistência ao impacto que as resinas epóxi termorrígidas convencionais com cura a 177ºC. Este tipo de filme polimérico utilizado para impregnar reforços de carbono é denominado de *interleaf*. Esta combinação agrega ao sistema de resina características superiores à resina pura, de modo que atualmente vem sendo considerado como estado da arte na área de sistemas epóxi de uso aeroespacial e mantido como segredo industrial por um número reduzido de empresas (HEXCEL CORPORATION, 2005; ORTIZ , 2008; TURPIN, 1990).

Todas as amostras, utilizadas no presente trabalho, foram obtidas a partir de uma placa de compósito com dimensões (300 x 300) mm processada a partir da laminação manual utilizando 8 camadas de fita unidirecional de pré-impregnado de carbono/epóxi, dispostas na sequência de empilhamento (0º). Este compósito foi curado em uma autoclave, disponível na empresa Alltec, a 177ºC com 0,70 MPa de pressão e vácuo de 0,083 MPa. Este material pré-impregnado foi identificado como FT145-12”-F584 com fibra de carbono T300. O compósito consolidado possui espessura nominal de 1,5mm. O Anexo 1 apresenta a ficha informativa (*Data Sheet*) do material utilizado.

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Inspeção visual dos compósitos poliméricos

Os compósitos cedidos pela empresa ALLTEC foram avaliados, inicialmente, por inspeção visual para verificação da compactação, da existência de delaminação e de porosidade superficial provenientes do processo de fabricação a que este material foi submetido.

3.2.2 Microscopia acústica - Ultrassom

Os compósitos foram analisados, também, por inspeção em ultrassom utilizando, para esta finalidade, um equipamento da marca *Matec Ultrassonic Inspection System*, modelo MUIS 32, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, campus de Guaratinguetá, para avaliar o conteúdo de vazios, detectar eventuais corpos estranhos, delaminações, porosidades superficiais e interlaminares, acúmulo de resina dentre outros problemas inerentes do processo de fabricação utilizado (Figura 21).

A inspeção das placas foi realizada utilizando-se um sistema de inspeção por ultrassom automático C (*C-Scan*) por transmissão via jato de água (meio acoplante) que reduz o espalhamento das ondas e as direciona para o alvo a ser verificado.



Figura 21 – Equipamento de ultrassom *C-Scan* por imersão em água.

Os dados de atenuação (A_T) são registrados graficamente e utiliza-se um padrão de cores para distinguir os níveis de atenuação em cada ponto do corpo de prova. A escala de cores gerada está relacionada com o sinal de tensão expresso em Volts (V) no transdutor emissor V_1 e no transdutor receptor (V_2) (equação (13)). Assim, a atenuação é determinada pela equação 1, onde 10V equivalem a uma atenuação de 0dB - cor branca, 0V equivale a atenuação completa, correspondendo a 0% de retorno do sinal emitido ou atenuação total (cor negra) e os demais são função destes (Figura 22).

$$A_T = 20\log\frac{V_1}{V_2} \tag{13}$$

Onde: A_T é a atenuação expressa em dB (deciBel);

V_1 é o sinal da tensão expresso em Volts e emitido pelo transdutor emissor

V_2 é o sinal da tensão em Volts e recebido pelo transdutor receptor.



Figura 22 – Legenda do mapa de cores.

A calibração do equipamento foi realizada de acordo com as especificações do fabricante. Neste trabalho, o método utilizado foi o de pulso-eco, com transdutor de 10MHz plano e ganho variando entre 18 e 20 dB.

3.2.3 Determinação da fração volumétrica em fibras do compósito

A fração volumétrica em fibras do compósito foi determinada pela digestão ácida da matriz polimérica de acordo com a norma ASTM 3171 (2009).

A partir desta metodologia, as amostras com dimensões de (50 x 10 x 1,5) mm (comprimento, largura e espessura) e com massa de, aproximadamente, 1,5g, foram secas em estufa a 100^{o}C por cerca de 1h, sendo estas depois dissolvidas em meio de

ácido sulfúrico concentrado a quente (100 +/- 5^{o}C), conforme especificado no procedimento B desta norma. Posteriormente, o meio foi oxidado com peróxido de hidrogênio 50% (v/v) até que a solução se apresentasse translúcida (CÂNDIDO, 2001; ORTIZ, 2008).

Após a digestão da matriz, os resíduos foram filtrados, lavados com água destilada, secos e pesados em balança analítica com precisão ao décimo de miligrama (CÂNDIDO, 2001).

A fração volumétrica do reforço e da resina foram calculadas de acordo com as equações (14) e (15) a partir da massa de fibra obtida no ensaio e da massa específica dos constituintes do compósito em análise. O conteúdo de vazios pode ser obtido como apresentado na equação (16) (CÂNDIDO, 2001; ORTIZ, 2008).

$$V_f = \left(\frac{M_f}{P_A}\right)\left(\frac{\rho_L}{\rho_f}\right)*100 \quad (14)$$

$$V_r = \left(\frac{\left(P_A - M_f\right)}{P_A}\right)\left(\frac{\rho_L}{\rho_r}\right)*100 \quad (15)$$

$$V_V = 100 - \left(V_f + V_r\right) \quad (16)$$

Onde: V_f é o volume da fibra, V_r volume da resina, V_v volume de vazios, P_A massa da amostra, M_f massa da fibra, ρ_L massa específica do compósito, ρ_f massa específica da fibra e ρ_r massa específica da resina.

Neste trabalho, os testes foram realizados em triplicata no Laboratório de Química do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/FEG.

3.2.4 Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho – FT-IR

A técnica de FT-IR (Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier) foi utilizada para a caracterização da resina epóxi presente no compósito polimérico.

A aplicação desta técnica baseia-se na existência de diversos modos de variação das posições relativas de um átomo ou de um conjunto de átomos, pertencentes a uma estrutura molecular, com frequência natural compatível à frequência de oscilação do campo elétrico da radiação na faixa do infravermelho (BOTELHO, 1998; HUMMEL, 1984; REZENDE, 1991). Sendo assim, espectroscopia de infravermelho é a medida de luz que é absorvida pela amostra, causando frequências vibracionais nas moléculas. O espectro de infravermelho apresenta picos na frequência correspondente as energias absorvidas pela molécula, o que permite a caracterização de grupos funcionais ou até da substância (ABRAMS, 1992).

A maioria das aplicações desta técnica se refere a compostos orgânicos que proporcionam numerosas bandas mais estreitas que em conjunto facilitam a caracterização dos produtos; enquanto que em compostos inorgânicos há a formação de bandas largas que se sobrepõem, dificultando a caracterização estrutural do material.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Instrumentação da Divisão de Química (AQI/IAE), utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR modelo *Spectrum One* da *PerkinElmer Ltda*. O espectro de transformada foi obtido na região do MIR (Região Média do Infravermelho) que varia de 4000 a 400 cm^{-1}, com ganho de 1, resolução de 4 cm^{-1}, 8 varreduras e velocidade de 0,2 cm^{-1}/s para as técnicas de pastilha de KBr e filme pirolisado do composto sem extração.

O acessório de UATR (*Universal Atenuated Total Reflectance*) também foi utilizado para a avaliação da matriz polimérica. No entanto, as condições foram as seguintes: região de 4000 a 550 cm^{-1}, ganho 1, resolução de 4 cm^{-1}, 8 varreduras, velocidade de 0,2 cm^{-1}/s e torque de 100N.

3.2.5 Análise Térmica

3.2.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A técnica de análise térmica denominada de DSC, tem com princípio a avaliação da diferença da energia absorvida ou liberada por uma substância em relação a um material de referência em função da temperatura ou tempo, quando ambos são submetidos à uma programação controlada de temperatura (COSTA, 1998; PRIME, 1981).

Basicamente, o ensaio mede a ocorrência de reações endotérmicas e exotérmicas pela variação de energia entre a amostra e a referência, ambos detectados por termopares alojados próximos as panelas ou cápsulas que contêm as substâncias sob análise (COSTA, 1998; PRIME, 1981).

A Figura 23 apresenta o esquema de funcionamento do equipamento DSC 6220 da empresa SII *Nanotechnology Inc*. conhecido como DSC por fluxo de calor, utilizado no presente trabalho.

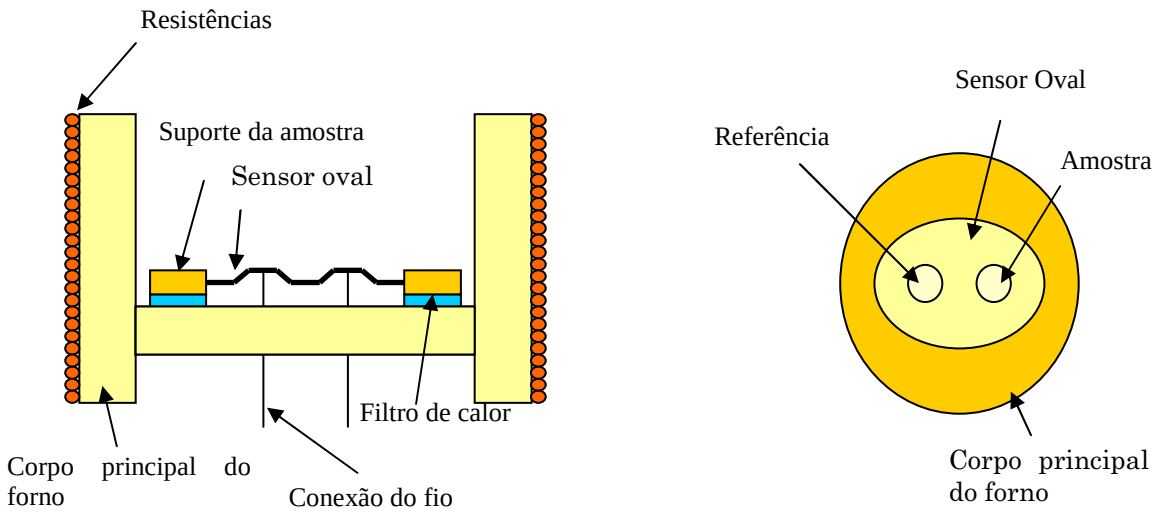


Figura 23 – Esquema do forno do equipamento DSC da *SII Nanotechnology Inc.* (*SII Nanotechnology Inc.*; 2009).

A Figura 24 exemplifica uma curva padrão de DSC para um material polimérico. Se o polímero for amorfo, este passa por uma transição vítrea (Tg), sendo os valores apresentados na abcissa proporcionais à variação de dH/dt. A convenção dos picos ou

concavidades para representar reações endotérmicas e exotérmicas varia dependendo da norma utilizada para a construção do equipamento (COSTA, 1998; PRIME, 1981).

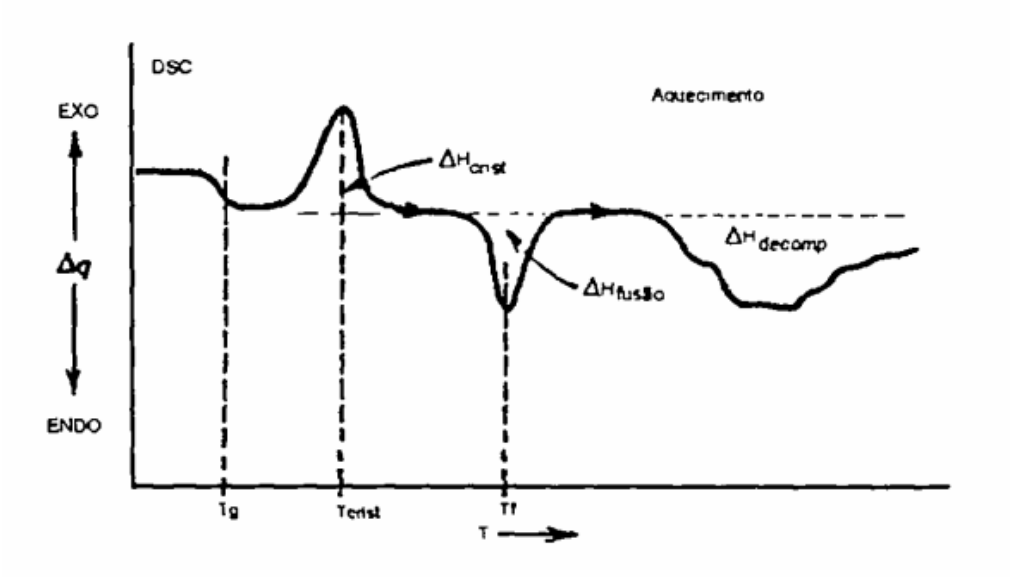


Figura 24 – Curva de DSC para um material polimérico (COSTA, 1998; PRIME, 1981). ΔH é a entalpia envolvida no sistema.

De acordo com a norma DIN 51007, a direção da ordenada com sinal negativo (exo para baixo) deve ser selecionada para processos exotérmicos, enquanto que a norma ASTM E 472 especifica a representação no sentido positivo das ordenadas (exo para cima) para reações exotérmicas.

A área do pico é calculada ao longo do tempo de acordo com a equação (17) como uma integral da diferença entre o sinal do DSC e da linha de base, mesmo se a escala de temperatura for relacionada com o eixo x.

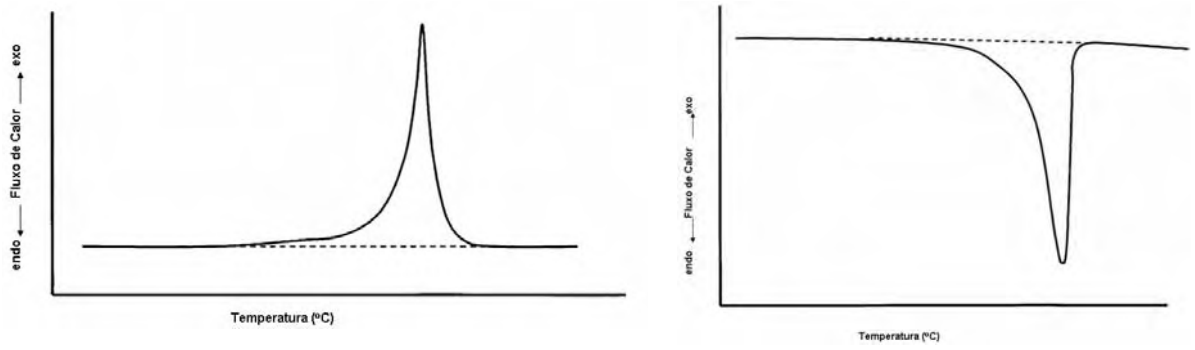
$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} [DSC(t) - linha\_de\_base(t)]dt \qquad (17)$$

A integração é sempre realizada a partir do menor tempo (t_1) para o maior tempo (t_2) de análise, pois o calor é determinado a partir de um processo dinâmico. Portanto, a integral é sempre positiva, se a diferença DSC(t) – referência(t) for positiva e negativa se DSC(t) – referência(t) for negativa no intervalo de integração em estudo (*NETZSCH*, 2007).

O pico exotérmico (Figura 25a) representa uma reação que envolve liberação de calor. Após a cristalização, a curva tende a voltar à sua linha de base devido à necessidade de absorver calor para equilibrar o sistema. O inverso ocorre para as temperaturas de fusão e de decomposição do sistema (Figura 25b) (COSTA, 1998; PRIME, 1981).

Neste trabalho, as análises de DSC foram realizadas com o intuito de determinar a temperatura de transição vítrea (Tg) do compósito estudado para fins de comparação com os dados obtidos no DMA 6100 da *SII Nanotechnology Inc*. e obtenção dos valores de cura residual da matriz polimérica.

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC), sob condições dinâmicas, foram realizadas em um equipamento *SII Nanotechnology-SEIKO* Modelo 6220 (Figura 26), disponível no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/FEG, previamente calibrado com índio e zinco, sob fluxo constante de nitrogênio (20mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}. Como recipiente para amostra foram utilizadas panelas de alumínio lacradas com massa de aproximadamente 10mg. O programa computacional existente no módulo central do equipamento é o *Muse Measurement* – Versão 6.2U (1989 - 2006). Este programa permite o gerenciamento das análises, bem como, a avaliação das curvas obtidas.



(a) (b)

Figura 25 – Representação esquemática de picos exo e endotérmicos obtidos por DSC (ASTM D 3418, 2008).

Para minimizar os erros envolvidos neste processo, foram pesadas tampas e panelas e separadas em grupos com pesos aproximados. As amostras foram colocadas nestes recipientes de forma a não provocarem diferenças significativas nas leituras devido a diferenças na superfície de contato amostra/panela/sensor, tamanho e

geometria da amostra e empacotamento, possibilitando com isso, a obtenção de dados reprodutivos.



Figura 26 – Equipamento de DSC da SII Nanotechnology -Seiko, modelo 6220.

3.2.5.2 Análise termomecânica - TMA

A análise termomecânica é a técnica a partir da qual a deformação de uma substância, sob carga não oscilatória, é medida em função da temperatura ou tempo (este quando a temperatura é constante), enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [1].

De forma geral, a análise termomecânica pode ser utilizada no estudo das mudanças nas dimensões (comprimento, espessura ou largura) de uma amostra a partir de variações da temperatura do material (ICHIMURA, 1985).

A deformação mecânica em materiais ocorre, principalmente, de três modos: tração, cisalhamento e compressão (Figura 27). Quando uma tensão é aplicada sobre um corpo sólido, este tende a sofrer uma deformação proporcional. A razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida define o módulo do material. Quanto maior o módulo, maior a resistência à deformação do mesmo (Tabela 2)[1].

A Figura 28 apresenta o esquema de operação do equipamento TMA/SS 7100 da empresa *SII Nanotechnology Inc.* utilizado no presente trabalho. Basicamente, este

[1] COSTA, M. L. **Anotações de aula –Curso de Análise Térmica.** UNESP/FEG, Guaratinguetá, 2010 apud.

equipamento é composto de uma ponta de teste que fica em contato com a amostra sendo este acoplado a um sensor de deslocamento vertical (LVDT) de forma que, qualquer variação na dimensão da amostra possa ser detectada. A amostra é colocada sobre um suporte de quartzo dentro de um forno com temperatura programável e controlada [1].

A Figura 29 mostra uma curva padrão de TMA para uma amostra de neoprene. A partir desta curva pode-se avaliar a transição vítrea por meio da intersecção de duas retas tangentes a curva. A primeira linha tangente é selecionada a partir de um ponto antes do início do evento e a segunda a partir do ponto de inflexão da curva.

Os compósitos poliméricos de fibra de carbono/resina epóxi foram ensaiados em um TMA/SS 6100 (*Thermo Mechanical Analysis*) marca *SII-Nanotechnology Inc. - Seiko,* modelo EXSTAR6000, *SW Muse Standard Analysis* Versão 6.2U, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP-FEG. Este equipamento foi calibrado em altura, temperatura e força, de acordo com as especificações do fornecedor, e checado periodicamente com padrões. O objetivo deste teste foi a obtenção das temperaturas de transição vítrea para a comparação com os resultados obtidos nas análises de DMA.

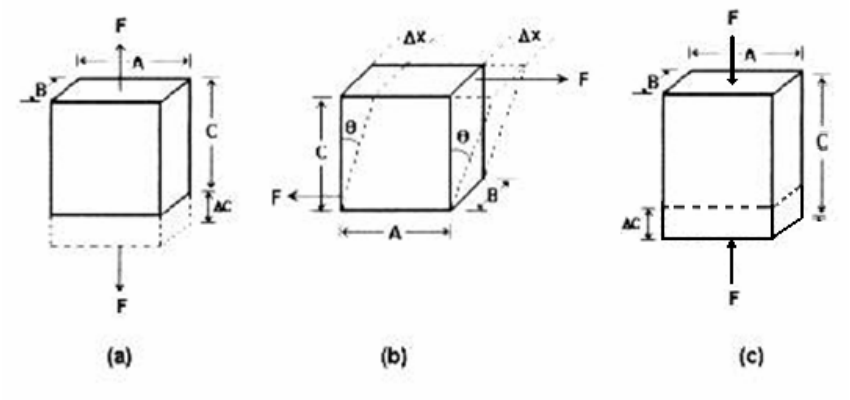


Figura 27 – Deformação por (a) tração, (b) cisalhamento e (c) compressão[1] .

Para os ensaios de TMA as amostras foram cortadas em fresas e lixadas para a obtenção de dimensões repetitivas de (7,0 x 7,0 e 1,5) mm (comprimento x largura x

[1] COSTA, M. L. **Anotações de aula –Curso de Análise Térmica.** UNESP/FEG, Guaratinguetá, 2010 apud.

espessura) e deixadas expostas a um ambiente com temperatura, umidade e luz controladas, por um período não inferior a 24h.

Os corpos de prova foram analisados em triplicata, utilizando-se o modo de compressão sob as seguintes condições: modo de medida: expansão; medidas dinâmicas na faixa de 30 a 270 ºC; taxa de aquecimento de 3ºC.min^{-1}; força de 49 mN e atmosfera de N_2 (100 mL.min^{-1}).

Tabela 2: Tipos de módulo em função da deformação sofrida pelo material[1].

Tipos de Deformação	Tensão	Deformação	Módulo	Compliância
Tração	$\sigma t = F / AB$	$\varepsilon = \Delta C / C$	Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young $E = \sigma t / \varepsilon$	de Tração $D = 1 / E$
Cisalhamento	$\sigma s = F / AB$	$\gamma = (\Delta x/C) = \tan \theta$	Módulo de Cisalhamento $G = \sigma s / \gamma$	de Cisalhamento $J = 1 / G$
Compressão	$P = F /$ área	$\varepsilon c = -\Delta V/V0$	Módulo de Compressão $K = P / \varepsilon c$	de Compressão $B = 1 / K$

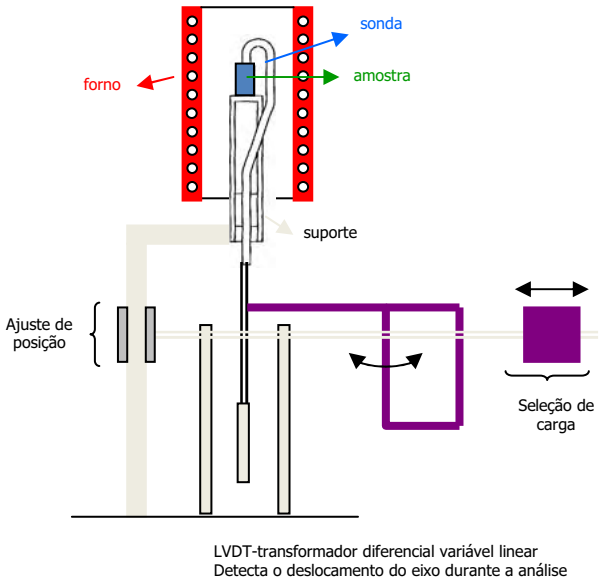
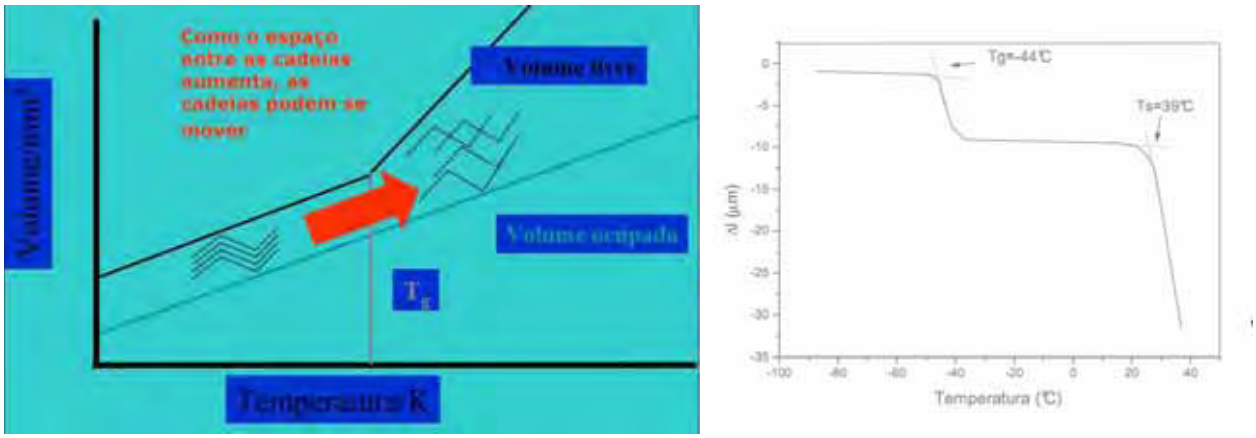


Figura 28 – Características básicas do equipamento TMA [1].

[1] COSTA, M. L. **Anotações de aula –Curso de Análise Térmica.** UNESP/FEG, Guaratinguetá, 2010 apud.



(a) (b)

Figura 29 – Exemplo de uma análise de neoprene: (a) Variação do volume livre para determinação da Tg; (b) determinação da Tg e da temperatura de amolecimento (T_S) [1].

3.2.5.3 Análise termogravimétrica - TGA

A termogravimetria ou TGA é a técnica na qual se mede a mudança da massa em função da temperatura ou tempo, quando a amostra está submetida a um programa controlado de temperatura [1].

A Figura 30 exemplifica uma curva padrão de TGA. De acordo com a norma E 2550, a T_i (Temperatura inicial) é a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa para um determinado conjunto de condições experimentais e T_f (Temperatura final) é a menor temperatura indicando que o processo responsável pela variação de massa foi concluído.

A temperatura de *onset* (T_{onset}) é a temperatura extrapolada de início da variação de massa. Esta é determinada pela interseção de duas retas tangentes a curva. A primeira linha tangente é selecionada a partir de um ponto na curva anterior ao decaimento e a segunda tangente é construída a partir do ponto de inflexão da curva de TGA[5]. A variação de massa pode ser avaliada, mediante a escolha de um ponto anterior ao evento e um ponto após o evento que se deseja dimensionar.

[1] COSTA, M. L. **Anotações de aula –Curso de Análise Térmica.** UNESP/FEG, Guaratinguetá, 2010 apud.

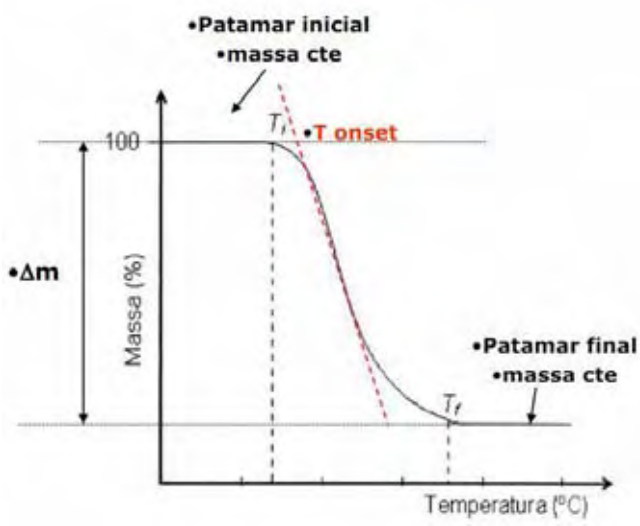


Figura 30 – Curva de decomposição térmica de um material[1].

As análises foram realizadas, em triplicata, utilizando-se o equipamento TG/DTA 6200, modelo EXSTAR6000 da *SII Nanotechnology* (Figura 31). Para todas as análises foi utilizada uma massa de aproximadamente 12,0 mg, porta-amostra de platina e alumina como material de referência. As amostras foram aquecidas utilizando-se taxa de aquecimento de 10 ºC.min^{-1}, sob fluxo constante de nitrogênio de 100 mL.min^{-1} e em uma faixa de temperatura compreendida entre 25 e 1000 ºC. Os ajustes e a calibração foram realizados de acordo com as especificações do fabricante.

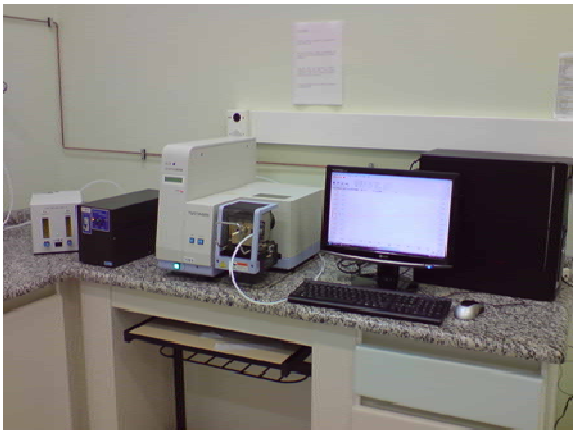


Figura 31 – Equipamento de TG/DTA da *SII Nanotechnology*, modelo 6000.

[1] COSTA, M. L. **Anotações de aula –Curso de Análise Térmica.** UNESP/FEG, Guaratinguetá, 2010 apud.

As análises de TGA visam a obtenção dos dados para o cálculo do volume da fibra (equações (18), (19) e (20)) para comparação com os dados obtidos na digestão ácida.

$$\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m V_m \tag{18}$$

$$W_f = \frac{\rho_f}{\rho_c} V_f \tag{19}$$

$$W_m = \frac{\rho_m}{\rho_c} V_m \tag{20}$$

Onde ρ_f, ρ_c, e ρ_m são, respectivamente, a massa específica da fibra, do compósito e da matriz; V_f e V_m é o volume teórico da fibra e da matriz e W_f e W_m são os volumes da fibra e da matriz.

3.3. Preparação dos corpos de prova

O tamanho dos corpos de prova, para as análises de DMA, foi definido de acordo com a norma ASTM A4064-06 e da garra utilizada para ensaio no equipamento DMA 6100 da *SII Nanotechnology Inc*. Para a obtenção de um corte com qualidade, minimizando a possibilidade de delaminação devido às fibras de carbono serem naturalmente rígidas e frágeis e o compósito unidirecional ser bastante sensível à delaminação, as amostras foram cortadas em fresadora universal disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/FEG.

Os corpos de prova apresentados na Figura 32 possuem dimensões de 50 mm de comprimento, 10 mm de largura e 1,5 mm de espessura com variação máxima, entre eles, de 2% conforme a norma citada.



Figura 32 – Corpos de prova para ensaios em DMA.

3.4. Condicionamento da amostra

3.4.1 Não condicionada (referência–seca)

As amostras, após secas em estufa, à cerca de 110^{o}C, até massa constante, foram removidas da estufa e armazenadas em dessecador a temperatura e luz controladas por um período não inferior à 24h. Estas amostras foram utilizadas como amostras de referência, não sendo condicionadas, e sim, analisadas e comparadas com as amostras condicionadas.

3.4.2 Úmidas

A grande faixa de aplicação de compósitos poliméricos envolve um inevitável contato com líquidos e vapores, inclusive os orgânicos e os aquosos, ou mesmo exposições em variações de temperatura e umidade, que podem afetar o desempenho dos compósitos tanto a curto como a longo prazo (THOMASON, 1995).

Visando avaliar os efeitos da exposição a ambientes com elevados teores de umidade e temperatura, as amostras foram imersas em água, à temperatura de 80^{o}C por um período de 72h. Este procedimento foi baseado na norma ASTM D 5229/ D

5229M-92, procedimento B, destinada a compósitos estruturais a serem submetidos aos ensaios mecânicos na condição úmida. Esta norma determina que o valor máximo de temperatura recomendado para matrizes poliméricas epóxi curada a 177^{o}C é a utilizada no ensaio.

Os corpos de prova foram removidos após 1, 2, 4, 24, 48 e 72h para a avaliação da saturação na absorção de umidade a partir do ganho de massa em uma balança analítica com precisão ao décimo de miligrama.

Os efeitos dessa remoção sobre a determinação do ganho de massa é desprezível. A operação de remoção das amostras foi realizada rapidamente de forma a evitar o contato com o ambiente e, consequentemente, interferência no conteúdo de umidade absorvida.

3.4.3 Querosene de aviação

Para avaliar os efeitos da exposição das amostras a um ambiente rico em querosene de aviação, os corpos de prova foram imersos neste produto por 72h à temperatura ambiente.

O ganho de massa foi avaliado após 1, 2, 4, 24, 48 e 72h em uma balança analítica com precisão de 0,1mg. O efeito dessa remoção é desprezível para a determinação do ganho de massa; visto que todo o procedimento foi realizado de forma a minimizar o contato com o ambiente e a interferência de absorção do produto.

3.4.4 Radiação ultravioleta

No intuito de avaliar o processo de envelhecimento e, consequentemente, os efeitos da degradação física da matriz polimérica pela ação da radiação ultravioleta, corpos de prova de compósitos de fibra de carbono/resina epóxi foram expostos as condições artificiais de intempérie simulada, em uma câmara de climatização por radiação UV marca QUV *Accelerated Weathering Tes*t, modelo *QUV/Spray with solar*

eye irradiance control, que utiliza lâmpadas do tipo UVA-340 de acordo com a norma ASMT G 155.

Estas lâmpadas oferecem a melhor simulação possível da luz solar na região de comprimento de onda de 365nm até a região crítica do corte de energia solar a 295nm (Figura 33), sendo que a sua emissão de pico é a 340 nm. Estas são muito utilizadas para comparação entre diferentes tipos de polímeros, pois não apresentam saída de UV abaixo do limite solar normal a 295nm e, consequentemente, não degradam o material tão rapidamente quanto as lâmpadas UVB, acarretando uma correlação melhor com a resistência do material ao ar livre.

Este condicionamento foi realizado durante 600h que equivalem a aproximadamente 7 meses de envelhecimento em clima tropical (ASMT G 155, 2005). O ciclo de envelhecimento acelerado é repetido a cada 120 min sendo que 102 min são destinados a insolação com teor de umidade relativa de 55 +/- 5% e temperatura de 63 °C +/- 3% e 18 min são utilizados para condensação. Este equipamento encontra-se disponível no Laboratório de Condicionamento Ambiental do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/FEG.

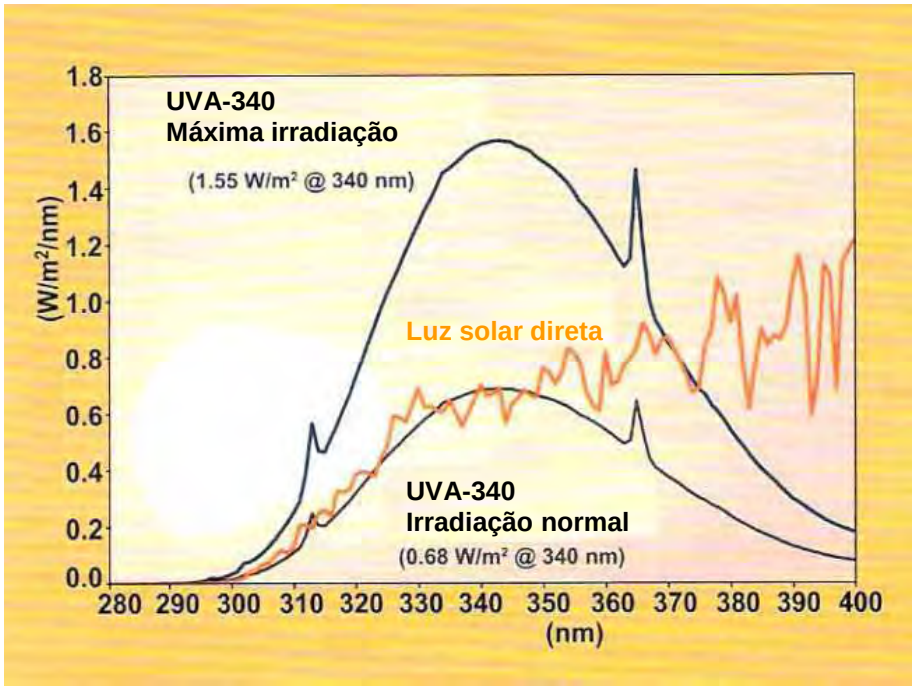


Figura 33 – Comparação entre as lâmpadas UVA-340 com a luz solar (Q-LAB, 2009).

Utilizando-se deste condicionamento, foi avaliada a variação de massa do corpo de prova antes e após sua exposição a radiação UVA. Utilizou-se, para isso, uma balança analítica com precisão de 0,1 mg.

3.5 Análise dinâmico-mecânica - DMA

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados com o objetivo de avaliar a resposta do material quando da aplicação de uma tensão senoidal ou periódica. As amostras, utilizadas para este ensaio foram secas em estufa e condicionadas em umidade, em querosene de aviação e exposta à radiação UVA.

De forma geral, estes equipamentos são compostos por: um motor que aplica uma força senoidal sobre uma amostra, resultando em uma onda senoidal medida usando-se um LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*), que é um conjunto de sensores para medição de deslocamento linear. A temperatura pode ser alterada a partir de um conjunto forno-sistema de resfriamento e todo o sistema é purgado com um gás, visando manter uma atmosfera controlada (Figuras 34 e 35).

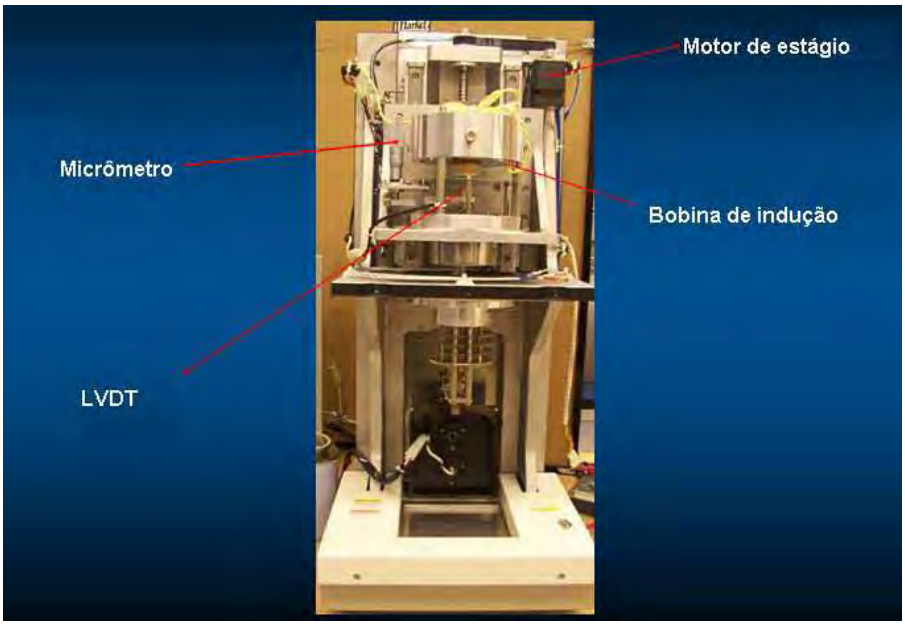


Figura 34 – Vista frontal do equipamento DMA 6100 marca *SII-Nanotechnology Inc* (*SII-Nanotechnology Inc, 2009)*

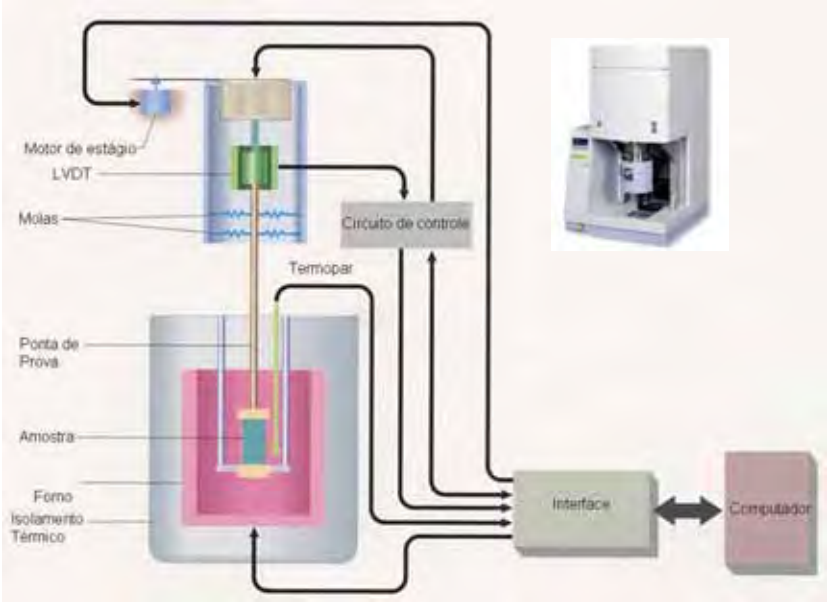


Figura 35 – Teoria de operação do equipamento DMA 6100 marca SII-Nanotechnology Inc (*SII-Nanotechnology Inc, 2009).*

Os corpos de prova (preparados conforme item 3.3) foram analisados em triplicata em um DMA 6100 marca *SII-Nanotechnology Inc.* (Figura 36), disponível no laboratório de análises térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP-FEG, utilizando-se o modo de deformação denominado *Bend* (ou *Dual Cantilever*) sob as seguintes condições:

Modo de medida: multifrequência;

Medidas dinâmicas na faixa de: 30 à 300ºC;

Taxa de aquecimento: $3^{o}C.min^{-1}$ e $10^{o}C.min^{-1}$;

Amplitude: 10 μm;

Força: 2000 mN;

Atmosfera: N_2

Fluxo gasoso: 100 $mL.min^{-1}$;

Frequências: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10 Hz.

Com a finalidade de comparação os mesmos parâmetros foram utilizados com o modo de medida de frequências multiplexadas.



Figura 36 – Equipamento de DMA da SII Nanotechnology, modelo 6100

As dimensões foram medidas utilizando-se de um paquímetro digital, sendo que as medidas de espessura foram tomadas no ponto mais próximo da linha central da amostra, onde o eixo de força e vibração faz contato com o corpo de prova durante a varredura por DMA.

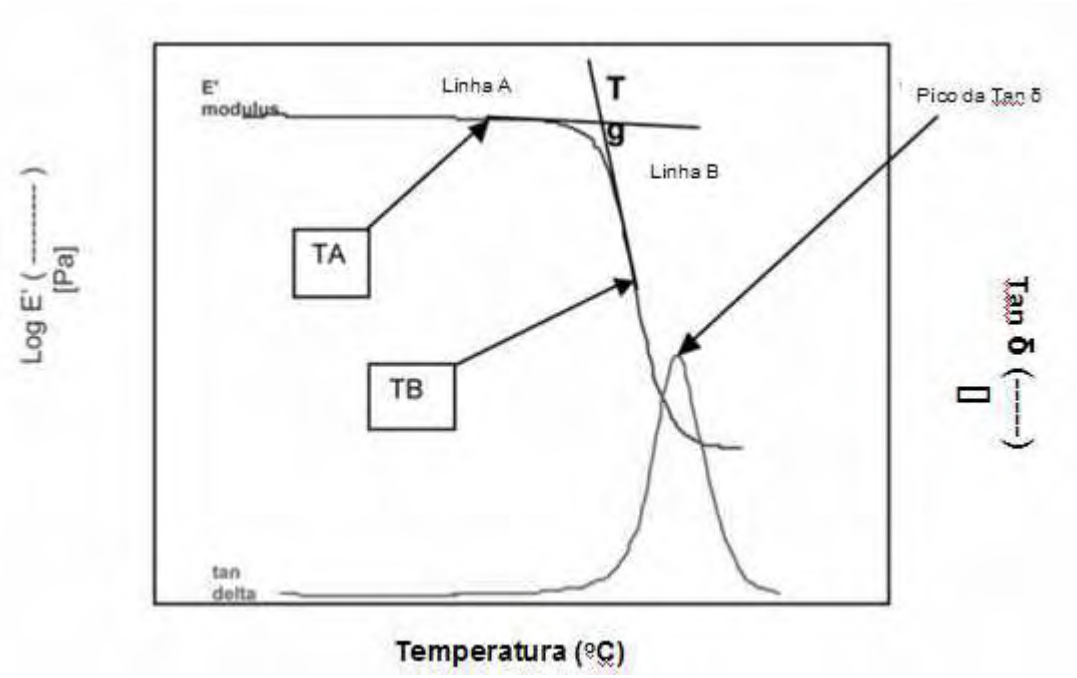


Figura 37 – Determinação da Tg em DMA de acordo com a norma ASTM D 7028 (ASTM D 7028, 2007).

Para a análise da temperatura de transição vítrea (Tg), considerou-se a temperatura de *onset* na curva de E', de acordo com a norma ASTM D 7028 (2007) e o ponto máximo do pico para E'' e de pico máximo de tan δ. No entanto, o E' é mais

conservativo, portanto, este vem sendo utilizado na indústria aeronáutica (MIL-HDBK-17-2F, 2002).

Neste trabalho, a Tg também foi determinada a partir da interseção de duas retas tangentes ao módulo de armazenamento (E'). A primeira linha tangente (linha A ou TA) é selecionada a partir de um ponto, na escala de temperatura antes da transição e a segunda linha tangente (linha B ou TB) é construída a partir do ponto de inflexão (Figura 37).

3.6 Tratamento matemático

Todos os dados obtidos por DMA foram tratados para avaliação da variância (S^2), que mostra o quanto os resultados variam em relação à média (equação (21)); do desvio padrão (S), que fornece o grau de precisão dos dados que é calculado em relação ao valor médio (equação (22)); do coeficiente de variação (CV), que compara o desvio padrão com a média visando expressar a medida da variabilidade em percentagem (equação (23)); da distribuição de F de Snedecor, que permite verificar se as variâncias das populações a que pertencem as amostras podem ser consideradas homogêneas com o nível de confiança desejado (equação (24) e Anexo 2); da distribuição "t de Student" (t), que representa a distribuição de frequências de uma grandeza Z, obtida dividindo-se a distância entre a média amostral e a média populacional pelo desvio padrão amostral (Anexo 3); da comparação entre médias pela distribuição t ou com um valor de referência (equação (25), (26), (27) e (28)) e da regressão linear simples que estabelece uma relação de causalidade (equação (28), (30), (31), (32) e (33)) de modo a avaliar os resultados obtidos e a comparação com os dados obtidos entre testes realizados em diferentes equipamentos.

No caso específico, onde se estabelece uma relação de causalidade, é possível quantificar a mudança observada em uma das variáveis quando a outra se altera por meio de regressão linear simples. O coeficiente de correlação linear de *Pearson* ou, simplesmente coeficiente de correlação (r), indica qual o grau de correlação entre as médias estudadas e pode variar de -1 a +1. Quando os valores estão próximos de +1, a

correlação entre as duas variáveis é alta e diretamente proporcional. Quando a correlação se aproxima de 0 (zero) as correlações entre as variáveis é pouco significativa. Finalmente, quando os valores estão próximos de -1 a correlação linear é alta e inversamente proporcional.

$$S^2 = \frac{\sum \left(x_i - \bar{x}\right)^2}{n-1} \tag{21}$$

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum \left(x_i - \bar{x}\right)^2}{n-1}} \tag{22}$$

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} * 100 \tag{23}$$

$$F_{calc} = \frac{S_A^2}{S_B^2}, onde \ldots S_A^2 \rangle S_B^2 \tag{24}$$

$$t_{calc} = \frac{\left|\overline{X}_A - \overline{X_B}\right|}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B}}} \text{ (para comparação com variância homogenias)} \tag{25}$$

$$t_{calc} = \frac{\left|\overline{X}_A - \overline{X_B}\right|}{\sqrt{\frac{S_A^{\ 2}}{n_A} + \frac{S_B^{\ 2}}{n_B}}} \text{ (para comparação com variância heterogenias)} \tag{26}$$

$$S_p = \sqrt{\frac{\left(n_A - 1\right)S_A^2 + \left(n_B - 1\right)S_B^2}{n_A + n_B - 2}} \tag{27}$$

$$t_{calc} = \frac{\overline{X} - \mu}{S / \sqrt{n}} \text{ (para comparação da média com um valor especificado como referências)} \tag{28}$$

$$Y = a + bX \tag{29}$$

$$a = \overline{Y} - b\overline{X} \tag{30}$$

$$b = r_{X,Y} * \frac{S_Y}{S_X} \tag{31}$$

$$r_{X,Y} = \frac{\mathrm{cov}(X,Y)}{S_X S_Y} \tag{32}$$

$$\mathrm{cov}(X,Y) = S_{X,Y} = \frac{\sum\left[\left(x_i - \overline{x}\right)\left(y_i - \overline{y}\right)\right]}{n-1} \tag{33}$$

Onde:

S^2 é a variância;

x_i é referente aos valores individuais;

$\overline{x}$ é um ponto de referência, usualmente a média das observações;

n é o número de amostras;

S é o desvio padrão;

CV é o coeficiente de variação;

$\overline{X}$ é o valor médio;

F é a distribuição de F de Snedecor;

t é a distribuição “t de Student”;

S_p é o desvio padrão ponderado;

μ é a média populacional (ou valor teórico);

a é o coeficiente linear da reta;

b é o coeficiente angular da reta;

r é o coeficiente de correlação entre duas variáveis;

cov (X,Y) é a covariância.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados e discussões obtidos ao longo deste trabalho, enfatizando a caracterização físico-química dos compósitos utilizados na determinação da temperatura de transição vítrea por diferentes metodologias para obtenção de curvas de DMA por dois métodos diferentes. Também serão apresentados aqui os estudos realizados envolvendo a influência dos condicionamentos em ambientes úmidos, em ambientes ricos em querosene de aviação e após a exposição à radiação UVA na temperatura de transição vítrea dos compósitos poliméricos estudados.

4.1 Ensaios morfológicos

4.1.1 Inspeção visual dos compósitos

Os compósitos estudados neste trabalho, quando analisados via inspeção visual, não apresentaram diferenças significativas quanto à compactação, delaminação, empenamento e porosidade superficial.

4.1.2 Microscopia acústica - Ultrassom

Com auxílio do ensaio de ultrassom, pode-se avaliar a qualidade do compósito de fibra de carbono/epóxi fornecido pela empresa Alltec. Na escala de cores, ilustrada na Figura 38, encontra-se relacionado cada cor com o percentual de retorno do sinal, sendo que cores mais escuras indicam um material de baixa qualidade e alto nível de defeitos, enquanto que cores mais claras representa regiões com maior homogeneidade.

A partir do ensaio por ultrassom, obteve-se o gráfico de cores indicando o nível de porosidade e a não homogeneidade do material como recebido. A Figura 39 é representativa da imagem obtida a partir da análise de ultrassom para o material recebido.

A Figura 38 apresenta a legenda do mapa de cores utilizado para quantificar a atenuação do sinal emitido pelo equipamento no compósito, desta forma, a cor preta corresponde a 0% de retorno do sinal emitido, indicando uma menor densidade do compósito nessa região. Já a cor branca corresponde a 100% do retorno do sinal emitido, indicando uma região de maior densidade ou de menor incidência de defeitos. Comparando-se a Figura 38 com a Figura 39, pode-se observar uma homogeneidade na distribuição de cores do compósito avaliado, com predominância das cores branca, vermelha e amarela, que indicam, respectivamente, 100, 80 e 65% de retorno do sinal obtido ou de baixa incidência de defeito.

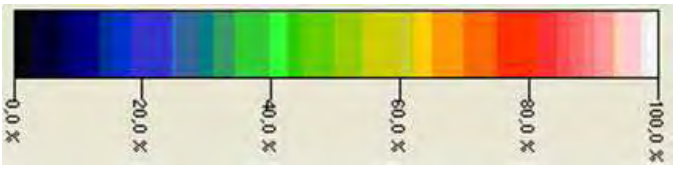


Figura 38 – Escala de cores utilizada nos ensaios de ultrassom com as respectivas porcentagens de retorno de sinal.

O canto superior direito da Figura 39 apresenta pontos secos (cor preta), que indicam defeitos nesta região, provavelmente devido ao processo de laminação, sem, no entanto, comprometer o restante da placa. O mesmo ocorre com os pontos verdes na região central do compósito, que indica diferença de atenuação que, por sua vez, foi atribuída a um desalinhamento das fibras neste ponto, o que não chega a comprometer o desempenho do compósito polimérico.

A diferença de coloração branca-vermelha foi atribuída a um pequeno empenamento da placa de compósito recebida. Estas regiões podem ficar, então, mais próximas ou mais distantes do transdutor gerando, assim, respostas diferentes do restante do compósito.

Porém, de forma geral, não foram detectados defeitos que comprometam o desempenho do compósito como recebido, sendo este considerado adequado para os ensaios de caracterização termomecânica.

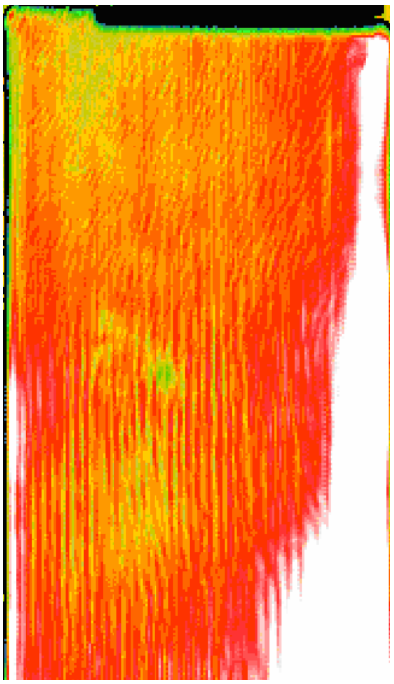


Figura 39 – Mapa de ultrassom do compósito polimérico fornecido pela Alltec.

4.2 Determinação da fração volumétrica em fibras no compósito recebido

O valor médio da fração volumétrica em fibras encontrado no compósito, como recebido, foi de 59,5% (Tabela 3). Este valor medido está de acordo com os resultados encontrados em literatura para este tipo de compósito (ODAGIRI, 1998), que apresenta valores na faixa de 55 a 63% de fração volumétrica para compósitos de uso aeronáutico. Porém, o valor encontrado no presente trabalho, apresenta uma diferença de 7,6% do valor nominal apresentado pelo fornecedor dos pré-impregnados utilizados na produção do compósito, que é de 55% em volume de fibras (Anexo 1).

A Tabela 3 apresenta os resultados médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação de cada medida realizada (foram utilizadas 3 amostras para este ensaio).

Considerou-se, a massa específica da fibra de 1,77 g.cm^{-3} de acordo com a literatura[1] e o peso específico da resina epóxi como sendo 1,22, de acordo com as especificações fornecidas pela empresa Hexcel® (Anexo 1).

Os valores de fração volumétrica da matriz encontrados (Tabela 3) estão de acordo com o especificado pelo fornecedor, que determina uma variação de 35 a 39% no volume de resina (Anexo 1).

Mediante os resultados encontrados, considerou-se que o compósito está dentro das especificações estabelecidas para uso aeronáutico e, portanto, pode ser considerado como adequado para o estudo no presente trabalho.

Tabela 3: Fração volumétrica da fibra e da resina no compósito FT145-12”-F584/T300.

Amostra	Fração volumétrica de fibra (%)	Fração volumétrica de resina (%)
1	61,0	37,1
2	59,7	36,9
3	57,9	38,0
Média	59,5	37,3
Desvio padrão	1,57	0,582
CV (%)	2,64	1,56

CV (%) – coeficiente de variação

4.3 Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho – FT-IR

A caracterização da resina epóxi, presente no compósito polimérico estudado neste trabalho, via FT-IR é de difícil realização, uma vez que normalmente estas resinas comerciais apresentam-se combinadas com agentes tenacificantes (podendo este ser de natureza termoplástica ou elastomérica) e com agentes de cura. Como são sólidos, a técnica mais apropriada de análise é com a utilização de pastilha de KBr. Hoje, porém, utiliza-se o acessório conhecido como UATR (técnica de FT-IR por reflexão) que embora seja uma técnica de superfície apresenta excelentes resultados.

[1] COSTA, M. L. **Anotações de aula –Curso de Análise Térmica.** UNESP/FEG, Guaratinguetá, 2010.

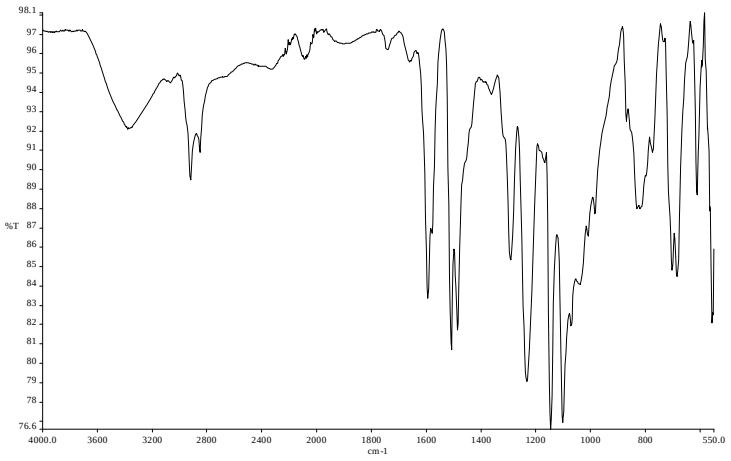


Figura 40 – Espectro de FT-IR obtido pela técnica de UATR com torque de 100N da superfície do compósito sem nenhum tratamento.

Os espectros obtidos da resina epóxi a partir das análises por pastilha de KBr (Figura 40) e por UATR (Figura 41) são muito similares entre si. Além disso, estes espectros também são similares a outros de resina epóxi obtidos na literatura[1], sob as mesmas condições (Figura 42 e Tabela 4) (ROMÃO et al., 2003). Assim, pode-se afirmar que a matriz utilizada no compósito polimérico estudado no presente trabalho é a resina epóxi.

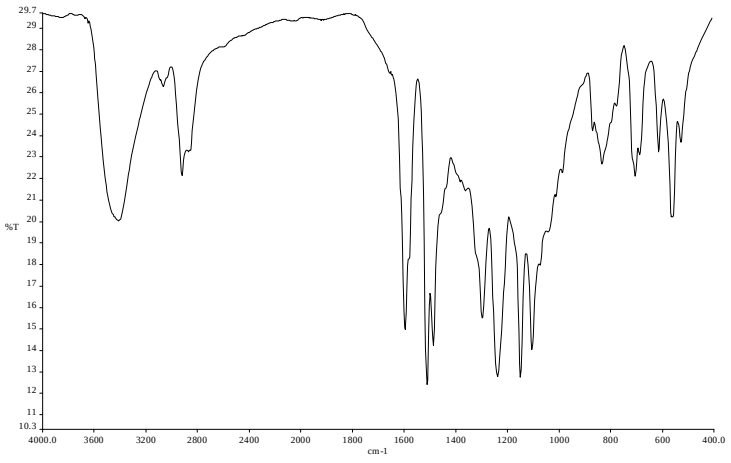


Figura 41 – Espectro de FT-IR (técnica transmissão/KBr 0,8:400mg) do compósito polimérico estudado no presente trabalho.

[1] DUTRA, R. L. **Anotações de aula –Curso de FTIR**. AQI/IAE, São José do Campos, 2010

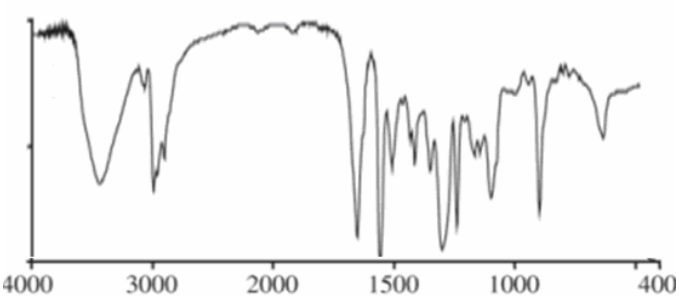


Figura 42 – Espectro de FT-IR (técnica transmissão/KBr 1:400mg) de uma resina epóxi obtido da literatura (ROMÃO et al, 2003).

Tabela 4: Bandas características da resina epóxi obtidas pela técnica de pastilha de KBr e atribuídas aos modos vibracionais típicos (SMITH, 1979).

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Modo vibracional
3067	C - H	ν
1239	C - OC	ν
835	Epóxi terminal	Vibração do anel
775	C – H (Di-substituído – 1,1 e 1,2)	δ

ν (vibração simétrica); δ (deformação angular).

Outra forma de se avaliar este compósito, é a partir da técnica conhecida por pirólise, que promove uma quebra da cadeia e, muitas vezes, leva a informações relacionadas às matérias-primas utilizadas para se obter o produto final. A amostra sofreu pirólise diretamente no bico de Bunsen, portanto, sem temperatura controlada (Figura 43). No entanto, por esta técnica, foi possível determinar o agente de cura utilizado (Tabela 5), pela comparação com a literatura e confirmar a presença das bandas características da resina epóxi pela comparação com espectros obtidos da literatura sob as mesmas condições (Figura 44) (ROMÃO et al, 2003). Porém, um cuidado muito grande deve ser tomado na hora da interpretação, pois, o pirolisado de uma resina epóxi é muito semelhante ao espectro de uma resina fenólica.

Conforme observado na Tabela 5, as bandas referentes ao espectro de FT-IR encontram-se em regiões características para absorção das aminas aromáticas secundárias, indicando que este seja o agente de cura utilizado no compósito polimérico estudado no presente trabalho.

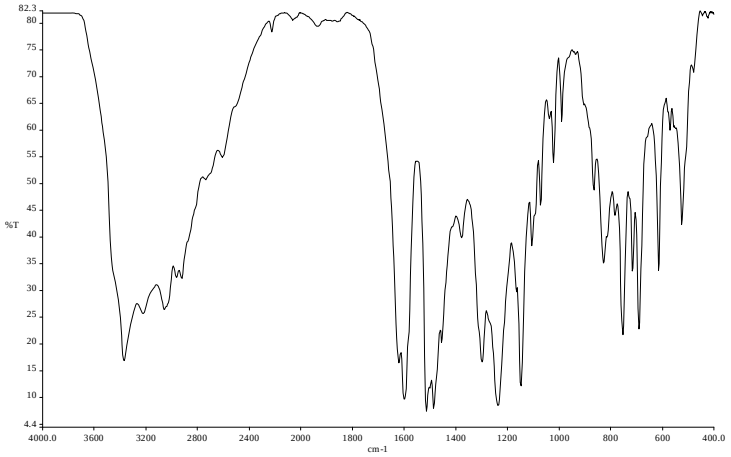


Figura 43 – Espectro de FT-IR (técnica de transmissão/pirólise em bico de Bunsen) do compósito polimérico estudado no presente trabalho (filme líquido).

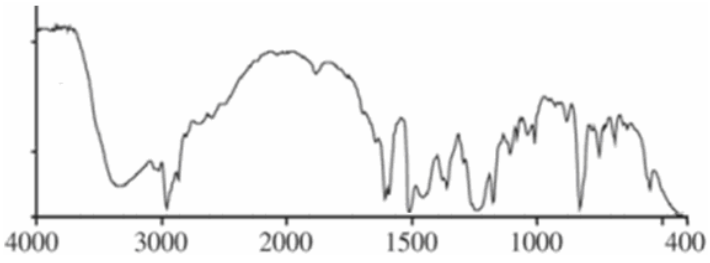


Figura 44 – Espectro de FT-IR (técnica de transmissão/pirólise em bico de Bunsen) de uma resina epóxi obtida da literatura (filme líquido) (ROMÃO et al., 2003).

Tabela 5: Bandas características de aminas aromáticas secundárias obtidas pela técnica de pirólise (filme líquido) e atribuídas aos modos vibracionais típicos (SMITH, 1979).

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Modo vibracional
3370	N - H	ν
1515	CHN	δ
1299	C - N	ν
1237	N - R	ν

ν (vibração simétrica); δ (deformação angular).

As inconsistências observadas entre os espectros obtidos a partir da literatura e os obtidos experimentalmente no presente trabalho, bem como a sobreposição de algumas bandas, podem ser justificadas pela diferença entre as formulações das resinas epóxi comercialmente disponíveis e dos agentes de cura presentes no sistema. No entanto, a partir da comparação dos espectros obtidos com os disponíveis na literatura[1] e, pela

[1] DUTRA, R. L. **Anotações de aula –Curso de FTIR**. AQI/IAE, São José do Campos, 2010

ausência de absorção em faixa típica de resina fenólica (3593-3617 cm^{-1}), considerou-se o material como uma resina epóxi curada com amina aromática secundária, o que está de acordo com as informações fornecidas pelo fabricante (Anexo 1).

4.4 Análise Térmica

4.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

De posse das curvas de DSC apresentadas na Figura 45, pode-se obter, a partir do desvio da linha base, a temperatura de início da transição vítrea (Tg_{onset}), que corresponde à temperatura inicial extrapolada, a temperatura final extrapolada (Tg_{endset}) e o ponto médio (Tg_m), sendo este último usualmente utilizado como valor de Tg.

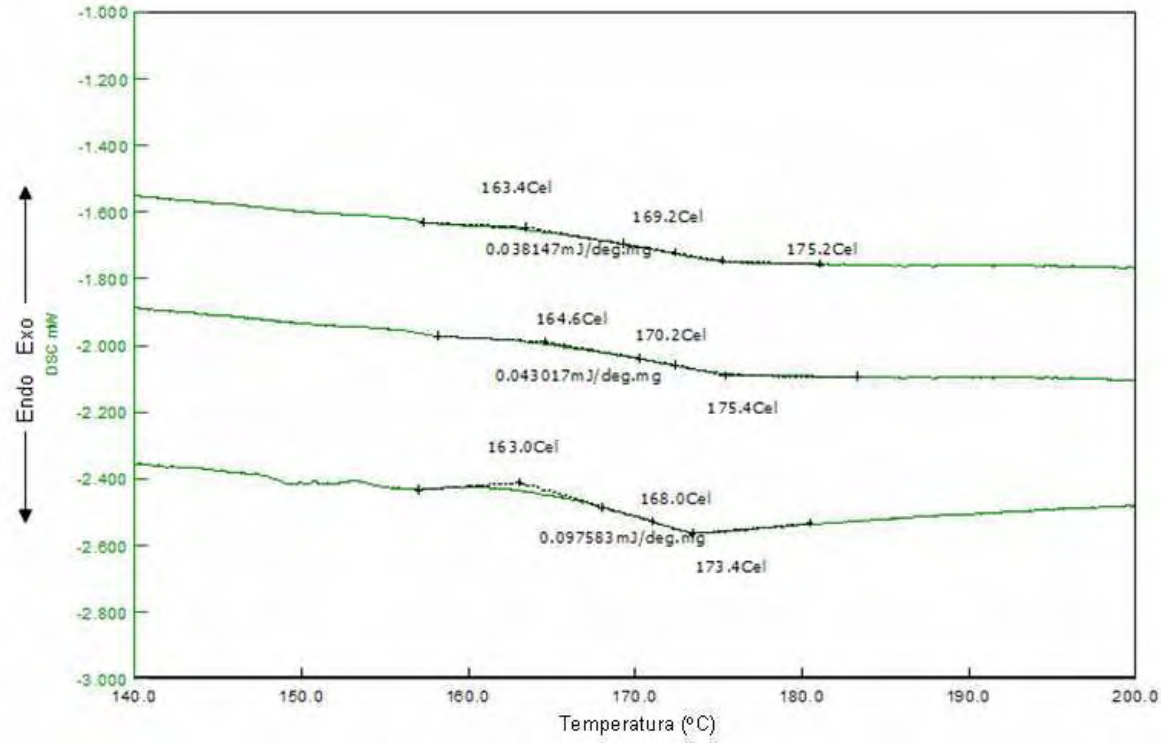


Figura 45 – Curva de DSC do compósito FT145-12”-F584/T300 para obtenção de sua Tg.

Durante o desenvolvimento deste trabalho as análises foram realizadas em triplicata e tomou-se como valor de Tg, o valor médio obtido das replicatas das medidas destas réplicas, sendo este de 169,1^{o}C (Tabela 6), para as devidas comparações que serão realizadas com os valores de Tg obtidos por DMA, por TMA e com a especificação do fornecedor (Anexo 1).

Os resultados das replicatas apresentam-se coerentes entre si, com coeficiente de variação (CV em %) inferior a 1% para os três valores de Tg obtidos. Verifica-se, ainda, uma diferença percentual de 1,09% (Tabela 6) entre o valor da Tg médio e o valor teórico da Tg fornecido pelo fabricante do pré-impregnado, sendo este de 171^{o}C (Anexo 1) para a resina epóxi seca em estufa (não condicionada).

Tabela 6: Valores da transição vítrea obtidos via DSC do compósito FT145-12”-F584/T300.

Amostra	Tg inicial (^{o}C)	Tg média (^{o}C)	Tg final (^{o}C)	Diferença em módulo do valor teórico com o valor médio (%)
1	163,4	169,2	175,2	1,053
2	164,6	170,2	175,4	0,4678
3	163,0	168,0	173,4	1,754
Média	163,7	169,1	174,7	1,092
Desvio padrão	0,8327	1,102	1,102	---
CV (%)	0,5088	0,6513	0,6306	---
teste t (comparação com valor padrão)	---	2,935	---	---
t tabelado para 95% de confiabilidade		4,303		---

O valor de t calculado (Tabela 6) é menor que o valor de t tabelado (Anexo 3), o que indica que o valor teórico encontra-se dentro do intervalo de variação permitido com nível de confiança de 95%; ou seja, para este nível de confiança não há diferença estatística significativa entre a Tg do compósito polimérico obtida via DSC no presente trabalho e a Tg fornecida pelo fabricante de pré-impregnados utilizados na fabricação do compósito (Anexo1).

Tabela 7: Valores da temperatura inicial (*onset*), final (*endset*) e de pico obtidos a partir dos gráficos de cura residual do compósito FT145-12”-F584/T300.

Amostra	T_{onset} (^oC)	T_{pico} (^oC)	T_{endset} (^oC)
1	215,5	244,9	264,2
2	215,2	244,1	262,8
3	212,6	243,4	260,9
Média	214,4	244,1	262,6
Desvio padrão	1,595	0,7506	1,656
CV (%)	0,7437	0,3074	0,6306

Tabela 8: Valores de entalpia e grau de cura do compósito FT145-12”-F584/T300.

Amostra	1	2	3
Entalpia de cura residual (mJ/mg)	- 9,48	- 9,71	- 9,65
Média (mJ/mg)		- 9,61	
Desvio padrão		0,119	
CV (%)		1,24	
Entalpia de cura da resina (mJ/mg)		-287	
Grau de cura – valor médio (%)		96,6	

O grau de cura obtido no compósito polimérico FT145-12”-F584/T300 (Figura 46), definido como a razão entre o número de insaturações interligadas e o número de insaturações iniciais (CARVALHO, 2002), está de acordo com os valores especificados pela literatura (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011), que determina que o teor de reticulação após a cura seja superior a 95%, ou seja, o material deve apresentar uma cura residual menor que 5% (Tabelas 7 e 8). Nas resinas epóxi, este percentual de material não curado visa permitir uma maior movimentação das cadeias, melhorando a resistência ao impacto do produto final e aumentando o tempo de vida dos artefatos (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). No presente trabalho, o grau de cura foi obtido a partir da relação entre a entalpia de cura obtida para um pré-impregnado de resina epóxi tipo F584 (-287 $J.g^{-1}$) com o valor de entalpia obtido do compósito curado estudado (-9,61 $J.g^{-1}$). Assim, pode-se afirmar que o grau de cura do compósito fornecido pela Alltec encontra-se dentro das especificações exigidas pela literatura estando adequado para o desenvolvimento do presente estudo.

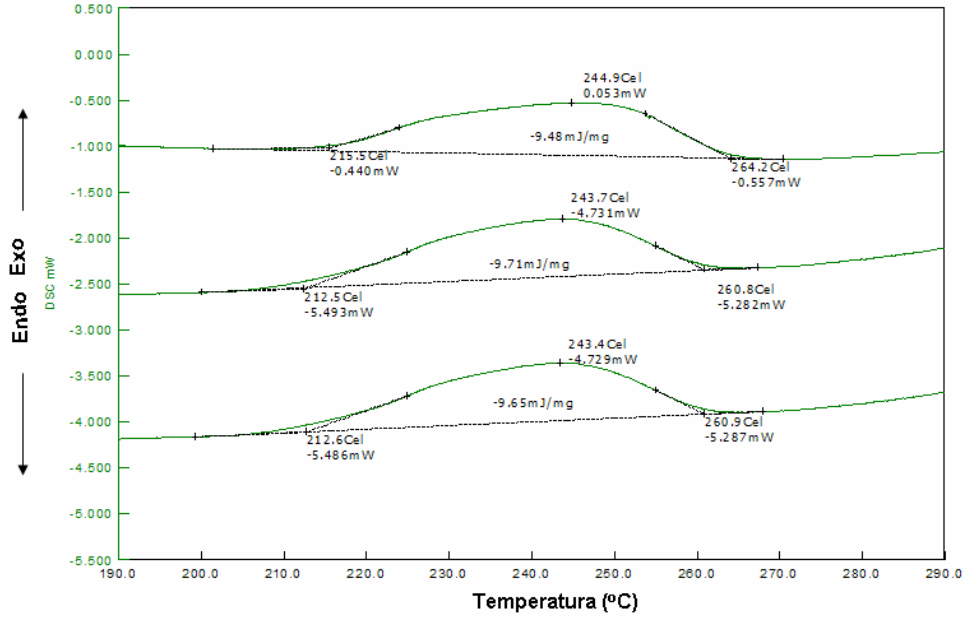


Figura 46 – Curvas de DSC para obtenção do valor de cura residual do compósito FT145-12”-F584/T300.

4.4.2 Análise termomecânica - TMA

A Figura 47 apresenta as curvas de TMA obtidas a partir desta análise do compósito de fibra de carbono/resina epóxi estudado no presente trabalho. As análises foram realizadas em triplicata. Os resultados de Tg apresentam-se coerentes entre si, com coeficiente de variação inferior a 1% (Tabela 9) e uma diferença percentual de aproximadamente 3,14% entre a Tg obtida pela média e o valor teórico fornecido pelo fabricante de pré-impregnados, que é de 171^{o}C (Anexo 1), para a resina não condicionada.

Com a finalidade de se comparar os resultados obtidos por TMA com os obtidos por DSC, calculou-se a distribuição F de *Snedecor*, que permite verificar as variâncias das populações a que pertencem estas amostras e se as mesmas podem ser consideradas homogêneas com o nível de confiança desejado. O valor de F calculado (F_{calc}) foi comparado ao F tabelado (F_{tab}). O valor de F_{tab} (Anexo 2), sendo este último dado em função do grau de liberdade das amostras, que, por sua vez, é calculado, para cada conjunto, com o número total de amostras do conjunto menos 1.

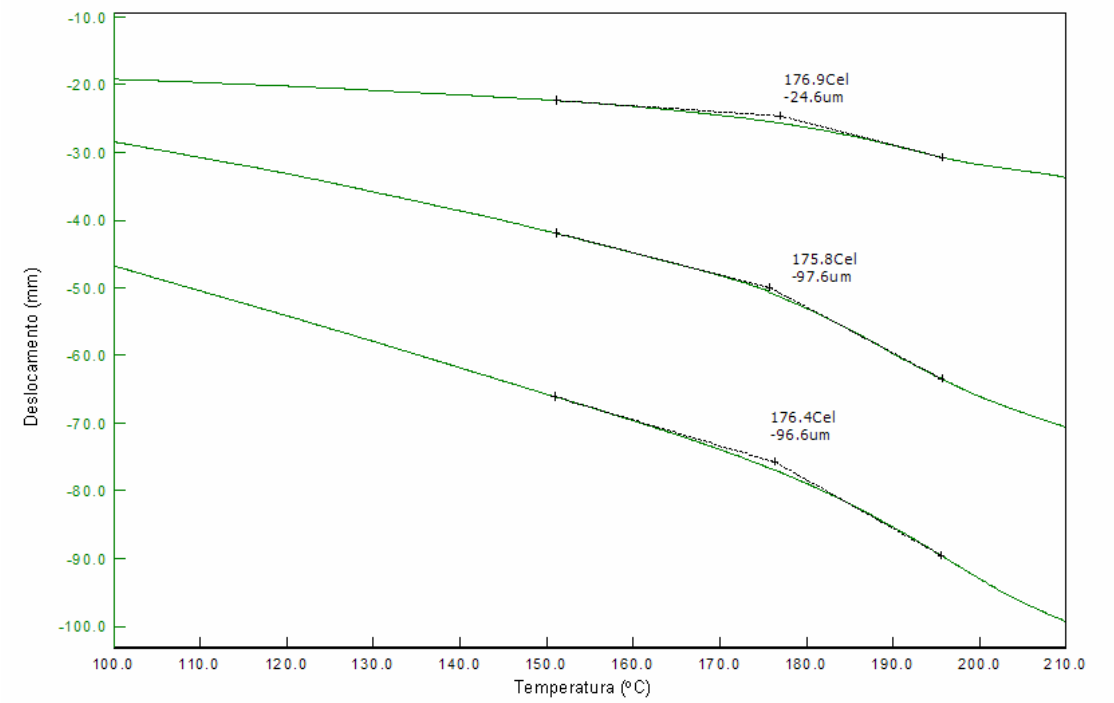


Figura 47 – Curvas de TMA para obtenção da Tg do compósito FT145-12”-F584/T300.

A Tabela 9 mostra que F_{calc} é menor que F_{tab}, logo aceita-se, com nível de 95% de confiança, a homogeneidade das variâncias. Portanto, os dois métodos (DSC e TMA) são adequados para a determinação da temperatura de transição vítrea deste compósito polimérico.

No entanto, na comparação entre os valores de Tg determinados por DSC e por TMA, ou seja, das duas médias com variâncias homogêneas (Tabela 9), observou-se que t calculado (t_{calc}) é maior que t tabelado (t_{tab}) (Anexo 3), indicando que os resultados obtidos por DSC são diferentes estatisticamente daqueles obtidos por TMA. Em outras palavras, quando t_{calc} é maior que $t_{tab,}$ rejeita-se a hipótese de que os resultados são estatisticamente idênticos. Esta diferença entre os valores se deve basicamente ao fato dos equipamentos apresentarem diferentes princípios de operação. A técnica de DSC mede a variação de energia liberada ou absorvida por um sistema, enquanto o TMA mede a variação do deslocamento linear (expansão e contração) quando uma amostra é submetida à temperatura. Além disso, a literatura (MENARD, 2004) mostra que a temperatura de transição vítrea medida por DSC pode apresentar até 20^{o}C de diferença quando medida pelas técnicas de TMA e de DMA.

Tabela 9: Valores de Tg obtidos pelo método de TMA do compósito FT145-12”-F584/T300 e alguns dados estatísticos.

Amostra	1	2	3
Tg via TMA (^{o}C)	176,9	175,8	176,4
Média dos valores de Tg		176,4	
Desvio Padrão		0,5508	
C.V. (%)		0,3123	
Homogeneidade da Variância ($F_{Tabelado}$)		19,00	
Homogeneidade da Variância ($F_{Calculado}$)		2,000	
teste t (variância homogênea)		9,746	
t tabelado com 95% de confiabilidade		4,303	
Diferença entre a Tg em módulo teórica e a Tg média (%)	3,450	2,807	3,158
Média da diferença (%)		3,138	

4.4.3 Análise termogravimétrica - TGA

As curvas da Figura 48 apresentam a variação de massa das amostras de compósito polimérico em função da temperatura (triplicata), ou seja, o gráfico da decomposição térmica da amostra em atmosfera inerte. Pode-se observar que o compósito decompõe-se em uma única etapa, apresentando um resíduo final de aproximadamente 78%, correspondente a fibra de carbono que não é degradada em presença de nitrogênio.

Tabela 10: Valores obtidos a partir das curvas de TGA do compósito FT145-12”-F584/T300.

Amostra	1	2	3	Média (^{o}C)	Desvio Padrão	CV (%)
T_{onset} (^{o}C)	371	369	368	369	1,53	0,414
T_{endset} (^{o}C)	422	421	419	421	1,53	0,363
Variação de massa entre 200 a 800 ^{o}C (%)	20,0	21,0	22,9	21,3	1,47	6,91
Resíduo (%)	79,5	78,3	76,4	78,1	1,56	2,00
Fração Volumétrica de fibra (%)	69,4	68,3	66.7	68,1	1,36	1,99
Fração Volumétrica de resina (%)	26,1	27,6	30,0	27,9	1,97	7,06

Os resultados da análise de termogravimetria encontram-se apresentados na Tabela 10 e demonstram boa correlação entre os dados obtidos de valores de perda de massa (parte polimérica), sendo este de aproximadamente, 21,3% e dos valores de resíduo, de aproximadamente, 78,1% (fibra de carbono).

No entanto, a fração volumétrica de fibra do compósito apresentou um valor médio de 68,1% (Tabela 10), sendo este acima dos valores apresentados em literatura (ODAGIRI, 1998) para compósitos de uso aeronáutico (faixa de 55 a 63%) e, também, do valor de 55% em volume de fibra especificado pelo fornecedor (Anexo 1). Os volumes da resina encontrados (Tabela 10), também não estão de acordo com o especificado pelo fabricante, que determina uma variação de 35 a 39% de volume de resina presente no pré-impregnado (Anexo 1).

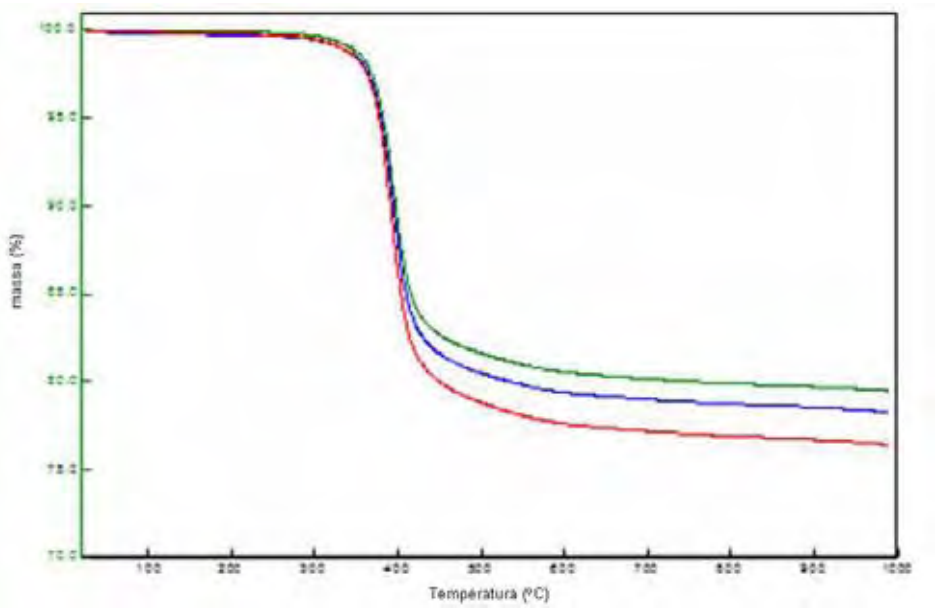


Figura 48 – Curvas de TGA do compósito FT145-12”-F584/T300.

As diferenças observadas entre as frações volumétricas realizadas de acordo com a norma ASTM D 3171 - procedimento B de 2009 e a fração volumétrica feita em TGA se deve, principalmente, a erros de amostragem, visto que uma amostra com massa média de 12mg pode não ser representativa do todo, indicando que a análise de digestão ácida é mais adequada para esta finalidade.

4.4.4 Análise dinâmico-mecânica - DMA

Neste trabalho foram realizadas as análises dinâmico-mecânicas do compósito de fibra de carbono/resina epóxi estudado. Todas as análises pertinentes a este tópico encontram-se apresentadas no Apêndice 1 desta dissertação. A temperatura de transição vítrea foi medida pelos 3 métodos apresentados no item Materiais e Métodos sendo estes: *onset* do módulo de armazenamento (E'), pico do módulo de perda (E'') e pico em tan δ. Todas as análises apresentaram apenas um pico em tan δ, indicando que o sistema de resina epóxi F584, que é tenacificada pela incorporação de termoplástico/elastômero, encontra-se totalmente homogêneo constituindo-se de uma mistura de componentes totalmente miscíveis entre si.

4.4.4.1 Amostra não condicionada solicitada pelo modo de multifrequência

As amostras não condicionadas (referência-seca) foram solicitadas a taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ e de $10^{o}C.min^{-1}$, nas frequências de 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 Hz, e os resultados destas medidas estão apresentados nas Tabelas 11 e 12.

Em experimentos dinâmico-mecânicos conduzidos isotermicamente, quando a frequência é variada, as cadeias poliméricas absorvem energia em faixas de frequência características. A absorção de energia só ocorrerá quando a escala de tempo do experimento, ditada pela frequência, for igual ao tempo necessário para que o material sofra uma determinada relaxação, denominado tempo de relaxação. Como a absorção de energia mecânica de polímeros ocorre em uma faixa de frequência ν (1/ν=tempo), isto significa que o material apresenta uma distribuição de tempos de relaxação, podendo esta se encontrar associada, por exemplo, a um segmento de cadeia em diferentes microambientes. Os tempos de relaxação são dependentes da temperatura, decaindo com o aumento desta (MENARD, 2004). Assim, pode-se observar pela Tabela 11, que os valores de Tg (transição coordenada) aumentam com o aumento da frequência. Desta forma, a transição térmica só ocorre quando a frequência de ensaio for igual à frequência de movimentação segmental ou da cadeia polimérica. Portanto,

um aumento na frequência de ensaio desloca a transição térmica para maiores temperaturas, pois só assim, o polímero consegue atingir a mesma frequência do ensaio (a temperatura influencia na mobilidade da cadeia polimérica e, conseqüentemente, no tempo relacionado à sua relaxação).

Tabela 11: Valores de Tg obtidos do compósito FT145-12”-F584/T300 a partir das curvas de DMA em modo multifrequência com taxa de aquecimento de 3^{o}C min^{-1}.

		Tg das amostras (^{o}C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (^{o}C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	165,0	164,5	165,0	164,8	0,2887	0,1751
	1,0	168,4	165,6	168,2	167,4	1,562	0,9331
	2,0	171,6	168,3	168,8	169,6	1,779	1,049
	5,0	175,8	173,0	172,3	173,7	1,852	1,066
	10,0	178,6	176,7	175,2	176,8	1,704	0,9636
E"	0,5	183,9	182,4	180,7	182,3	1,601	0,8781
	1,0	185,1	183,6	183,8	184,2	0,8144	0,4422
	2,0	188,2	186,6	186,9	187,2	0,8505	0,4542
	5,0	191,4	189,9	190,1	190,5	0,8144	0,4276
	10,0	192,9	193,2	193,4	193,2	0,2517	0,1303
Tan δ	0,5	192,6	189,4	187,9	190,0	2,401	1,264
	1,0	193,9	192,5	190,9	192,4	1,501	0,7801
	2,0	196,9	193,8	194,0	194,9	1,735	0,8902
	5,0	199,9	198,8	197,2	198,6	1,358	0,6835
	10,0	203,0	202,0	200,5	201,8	1,258	0,6234
teste t (comparação Tg medida por E’ a 1Hz com valor padrão obtido da literatura)		3,992					
t tabelado com 95% de confiabilidade					4,303		
Diferença em módulo do valor teórico com a valor médio a 1Hz (%)		1,52	3,16	1,64			
Média da diferença (%)					2,10		

A fim de se comparar dados obtidos no presente trabalho com aqueles obtidos em literatura, optou-se por usar a frequência de 1Hz, que se tornou o valor de referência

na literatura, uma vez que já há algumas décadas costuma-se trabalhar com frequências de ressonância do material (CANEVAROLO JR., 2007). Além disso, a norma ASTM D 7028 de 2010, especifica que a Tg de um material polimérico deve ser determinada utilizando-se o valor médio de transição vítrea obtido em 1Hz pelo decaimento do módulo de armazenamento (E').

Os valores apresentados na Tabela 11, para as amostras ensaiadas a $3^{o}C.min^{-1}$ e solicitadas a 1Hz, demonstram resultados coerentes entre si, com variação em torno de 1% e uma diferença percentual de 2,10% quando comparado o valor de Tg médio (obtido por E'= 167,4^{o}C) com o valor teórico (171^{o}C), fornecido pelo fabricante de pré-impregnado (Anexo 1). Este valor corresponde a uma variação máxima de 5^{o}C, que está de acordo com a especificação do fabricante do equipamento (SII NANOTECHNOLGY INC., 2009).

Tabela 12: Valores de Tg do compósito FT145-12"-F584/T300 obtidos a partir das curvas de DMA em modo multifrequência com taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$.

		Tg das amostras (^{o}C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (^{o}C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	162.5	162.3	162.3	162.4	0.1155	0.0711
	1,0	163.7	163.2	163.2	163.4	0.2887	0.1767
	2,0	165.1	164.2	164.6	164.6	0.4509	0.2739
	5,0	167.7	166.3	166.4	165.7	2.303	1.39
	10,0	169.6	167.5	167.9	168.3	1.115	0.6624
E"	0,5	166.6	171.2	171.8	169.9	2.845	1.675
	1,0	170.2	174.9	175.7	173.6	2.972	1.712
	2,0	174.3	179.1	174.3	175.9	2.771	1.575
	5,0	178.9	178.1	178.9	178.6	0.4619	0.2586
	10,0	183.9	183.1	183.9	183.6	0.4619	0.2515
Tan δ	0,5	183.1	182.3	189.1	184.8	3.717	2.011
	1,0	187.2	186.4	187.3	187	0.4933	0.2638
	2,0	191.6	190.9	191.8	191.4	0.4726	0.2469
	5,0	190.6	195.9	196.7	194.4	3.315	1.7005
	10,0	195.7	195	195.9	195.5	0.4726	0.2417

Além disso, o valor de t calculado (Tabela 11) é menor que o valor de t tabelado (Anexo 3), o que indica que o valor teórico (171^{o}C obtido da literatura) está dentro do intervalo de variação permitido com nível de confiança de 95%; ou seja, para este nível de confiança não há diferença estatística significativa entre o valor de Tg medido experimentalmente no presente trabalho (a partir de E') e o valor relatado na literatura (Anexo 1).

Os resultados obtidos das amostras solicitadas nas diferentes frequências à 10^{o}C.min^{-1} (Tabela 12), apresentam um bom coeficiente de variação (próximo a 1%), no entanto, os dados apresentam pequenas incoerências (E'') e, consequentemente, em tan δ. Ou seja, é esperado que com o aumento da frequência ocorra um aumento nos valores de transição vítrea (MENARD, 2004). Isto, no entanto, não ocorre de forma progressiva para todas as medidas. As diferenças observadas podem ser causadas pela elevada taxa de aquecimento, levando a não homogeneidade da temperatura na amostra e, consequentemente, erro de leitura. Porém, deve-se ressaltar que se for considerado os valores médios das medidas de E', E" e, consequentemente, tan delta, verifica-se que a temperatura de transição vítrea aumenta com o aumento da frequência. Assim, para o material estudado, fica uma sugestão de análise em maiores taxas de aquecimento que as convencionalmente utilizadas em estudos de DMA (< 3°C.min^{-1}).

A Tabela 13 apresenta uma comparação entre os valores de Tg medidos experimentalmente por DSC e TMA e comparados com os obtidos por DMA. Conforme observado na Tabela 13, a distribuição F de *Snedecor* para F_{calc} é menor que F_{tab} para as duas médias (DSC e TMA) comparadas com a média obtida a 1Hz no módulo de armazenamento (E') da curva de DMA; logo aceita-se, com nível de 95% de confiança, a homogeneidade das variâncias. Portanto, todos os métodos utilizados neste trabalho se mostram adequados para medidas de temperatura de transição vítrea, sendo que o mais preciso é o DMA (MENARD, 2004).

Os valores de t calculado (t_{calc}) entre as duas médias de Tg (obtidos por DSC e por DMA) demonstram que t_{calc} é menor que t tabelado, ou seja, quando comparados entre si, os métodos são estatisticamente iguais e um método não é mais eficiente ou preciso que o outro pois não há diferença crítica entre eles.

Na comparação entre as duas médias de Tg (obtidos por TMA e por DMA) com variâncias homogêneas (Tabela 13), observou-se que t calculado (t_{calc}) para o TMA é maior que t tabelado (t_{tab}) (Anexo 3), ou seja, rejeita-se a hipótese de que os resultados são estatisticamente idênticos. No entanto, é possível determinar uma relação de causalidade, isto é, quantificar a mudança observada em uma das variáveis quando a outra se altera por meio de regressão linear simples.

O valor de r (coeficiente linear de *Pearson* ou, simplesmente coeficiente de correlação), para as médias de Tg obtidas por TMA em comparação aos valores de Tg obtidos por DMA, indicam que a relação entre as mesmas é elevada (r = 0,9183), considerando-se o grau de liberdade igual a dois. Sendo assim, é possível determinar uma equação da reta (equação (29)) através do método dos mínimos quadrados (equação (30) à (31)) obtendo-se a equação 34, onde a (122,17), corresponde ao coeficiente linear da reta, b (0,3238), corresponde ao coeficiente angular da reta, *Y* corresponde aos valores de Tg obtidos por DMA e *X* aos valores de Tg obtidos por TMA (Figura 49).

$$Y = 122{,}17 + 0{,}3238\,X \qquad (34)$$

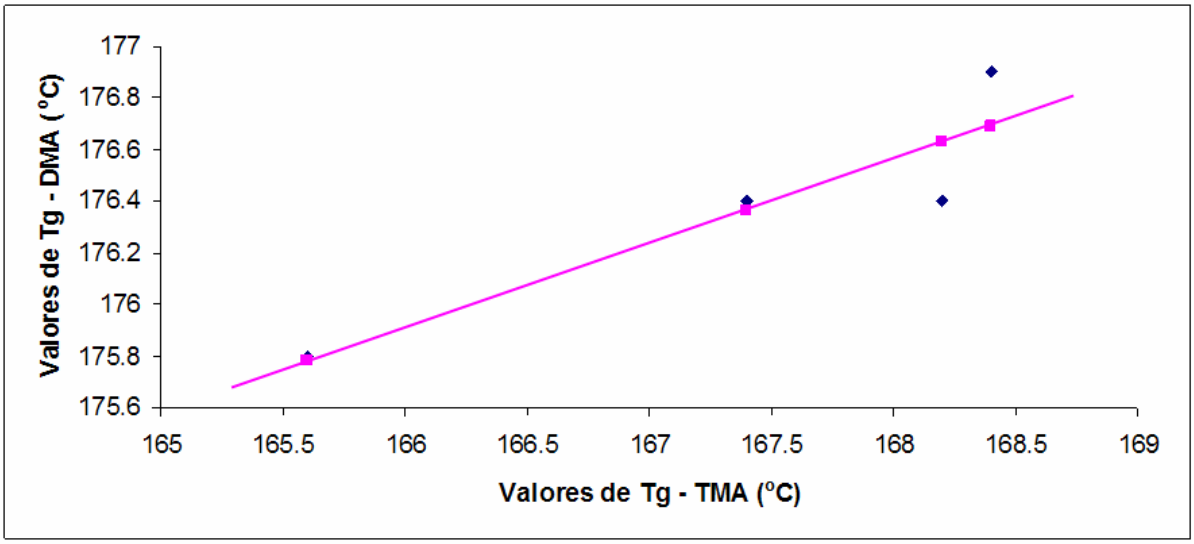


Figura 49 – Gráfico da equação da reta DMA X TMA para o compósito FT145-12”-F584/T300.

Tabela 13: Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA em modo multifrequência com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ em relação ao DSC e ao TMA.

Homogeneidade da Variância ($F_{Tabelado}$)	19,000
Homogeneidade da Variância ($F_{Calculado}$) DSC-DMA	1,418
Homogeneidade da Variância ($F_{Calculado}$) TMA-DMA	2,836
t tabelado com 95% de confiabilidade	4,303
teste t (variância homogênea) DSC-DMA	1,840
teste t (variância homogênea) TMA-DMA	10,68
Coeficiente de correlação entre as variáveis do DMA e do TMA (r)	0,9183

Com isto, para o material estudado no presente trabalho, apesar da Tg ser medida por equipamentos com diferentes princípios de operação, pode-se desenvolver uma equação matemática que prevê qual o valor de Tg será obtido se medido por TMA ou DMA para o compósito FT145-12”-F584/T300.

4.4.4.2 Amostra não condicionada solicitada pelo modo de frequências multiplexadas

Conforme mencionado anteriormente, no modo convencional de varredura de multifrequências uma única frequência discreta é aplicada na amostra sequencialmente por vez, enquanto que no modo de medida de frequências multiplexadas a amostra é exposta a todas as frequências em um único instante. O resultado é um complexo de ondas senoidais de tensão e deformação que são deconvolucionadas utilizando-se a tecnologia de Transformada de Fourier em tempo real e comparadas para computar quantitativamente as propriedades viscoelásticas do material estudado (SII NANOTECHNOLOGY, 2009; SII NANOTECHNOLOGY, **acesso** 27 jun. 2009).

Assim, a Tabela 14 apresenta os resultados das medidas de Tg, do compósito polimérico de carbono/epóxi, obtidas via modo de medida de frequências multiplexadas. Como observado anteriormente, no modo multifrequência, o aumento da frequência de ensaio desloca a temperatura de transição vítrea para maiores valores.

Tabela 14: Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de medida de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de 3^{o}C min^{-1}.

		Tg das amostras (^{o}C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (^{o}C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	166,5	164,5	165,9	165,6	1,026	0,6196
	1,0	169,8	167,0	168,2	168,3	1,405	0,8345
	2,0	170,4	169,0	170,2	169,9	0,7572	0,4458
	5,0	174,2	172,7	175,3	174,1	1,305	0,7498
	10,0	176,5	174,6	176,5	175,9	1,097	0,6237
E''	0,5	180,4	181,3	181,4	181,0	0,5508	0,3042
	1,0	183,2	182,9	183,1	183,1	0,1528	0,0834
	2,0	185,6	185,0	184,7	185,1	0,4582	0,2476
	5,0	188,5	186,6	186,4	187,2	1,159	0,6192
	10,0	189,1	187,1	187,0	187,7	1,185	0,631
Tan δ	0,5	189,1	187,1	190,4	188,9	1,662	0,8802
	1,0	192,0	189,3	191,5	190,9	1,436	0,7523
	2,0	194,3	191,5	192,1	192,6	1,474	0,7653
	5,0	198,7	196,5	200,5	198,6	2,003	1,009
	10,0	202,0	199,5	200,5	200,7	1,258	0,6271
teste t (comparação Tg medida por E’ a 1Hz com valor padrão obtido da literatura)		3,228					
t tabelado com 95% de confiabilidade					4,303		
Diferença em módulo do valor teórico com a valor médio a 1Hz (%)		0,702	2,34	1,64			
Média da diferença (%)					1,56		

Além disso, os valores, apresentados na Tabela 14, para as amostras ensaiadas à 3^{o}C.min^{-1} são coerentes entre si, com coeficiente de variação em torno de 1% para os valores de Tg obtidos a 1Hz analisados a partir do decaimento de E’. Verifica-se, também, uma diferença percentual de 1,56% entre os valores de Tg (média) e o valor teórico, fornecido pelo fabricante, de 171^{o}C (Anexo 1) para a resina seca. O teste t, usado para comparação entre o valor teórico, acima mencionado, e o valor obtido experimentalmente via modo de frequências multiplexadas, indica que não há

diferença estatística significativa entre o valor de Tg medido e o valor de Tg usado como referência (171^{o}C).

Visando comparar os resultados obtidos pelo DMA a 3^{o}C.min^{-1} no modo convencional de multifrequência com os dados obtidos na mesma taxa no modo de frequências multiplexadas, calculou-se a distribuição F de *Snedecor*, que permite verificar as variâncias das populações a que pertencem estas amostras e se as mesmas podem ser consideradas homogêneas com o nível de confiança desejado. O valor de F calculado (F_{calc}) foi comparado ao F tabelado (F_{tab}) (Tabela 15), mostrando que F_{calc} é menor que F_{tab} , logo aceita-se, com nível de 95% de confiança a homogeneidade das variâncias. Portanto o método proposto (frequências multiplexadas) é equivalente ao método convencional (multifrequência).

Os valores de t calculado (t_{calc}) entre as duas médias de Tg, demonstram que o valor de t_{calc} é menor que t_{tab}, ou seja, os dois métodos utilizados para obtenção das Tgs são estatisticamente iguais e um método não é mais eficiente/preciso que o outro pois não há diferença crítica entre eles. Assim, pode-se concluir que estudos por DMA podem ser feitos tanto pelo método de frequências multiplexadas como pelo método convencional de multifrequência, com a vantagem de ser mais rápido na obtenção de resultados.

Tabela 15: Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA em modo de medida de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de 3^{o}C.min^{-1} em relação ao DMA no modo multifrequência.

Homogeneidade da Variância ($F_{Tabelado}$)	19,000
Homogeneidade da Variância ($F_{Calculado}$)	1,112
t tabelado com 95% de confiabilidade	4,303
teste t (variância homogênea)	0,9385

A Tabela 16 apresenta os valores de Tg obtidos utilizando-se o método de frequências multiplexadas na taxa de aquecimento de 10^{o}C.min^{-1}. Observa-se que, os coeficientes de variação encontram-se abaixo de 1% para a triplicata dos valores de Tg obtidos a partir do decaimento de E', ou seja, os resultados são repetitivos. Quando se compara o valor médio de Tg, obtido a frequência de 1Hz pelo onset de E', com o

valor teórico fornecido pelo fabricante de pré-impregnados (171^{o}C, Anexo 1), verifica-se que existe uma diferença percentual de 1,56% (Tabela 16). Isto mostra que os valores de Tg são iguais.

Tabela 16: Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de 10^{o}C min^{-1}.

		Tg das amostras (^{o}C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (^{o}C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	167,1	167,3	168,6	167,7	0,8144	0,4858
	1,0	169,2	169,0	170,3	169,5	0,7000	0,4130
	2,0	170,4	170,6	171,7	170,9	0,7000	0,4096
	5,0	173,2	172,3	173,6	173,0	0,6658	0,3848
	10,0	173,9	173,7	174,7	174,1	0,5292	0,3039
E"	0,5	178,5	179,0	179,4	179,0	0,4509	0,2520
	1,0	180,3	180,7	181,2	180,7	0,4509	0,2495
	2,0	182,1	182,3	183,0	182,5	0,4726	0,2590
	5,0	183,9	184,1	184,8	184,3	0,4726	0,2565
	10,0	183,9	184,1	184,8	184,3	0,4726	0,2565
Tan δ	0,5	183,9	184,1	184,8	184,3	0,4726	0,2565
	1,0	187,7	185,9	186,7	186,8	0,9018	0,4829
	2,0	187,7	187,6	188,5	187,9	0,4933	0,2625
	5,0	191,5	189,4	192,3	191,1	1,498	0,7839
	10,0	195,4	193,1	194,1	194,2	1,153	0,5938
teste t (comparação Tg medida por E’ a 1Hz com valor padrão obtido da literatura)		3,712					
t tabelado com 95% de confiabilidade					4,303		
Diferença em módulo do valor teórico com a valor médio a 1Hz (%)		1,05	1,17	0,41			
Média da diferença (%)					0,88		

Pode-se, ainda, comparar os resultados de Tg, obtidos via método de medida de frequências multiplexadas, realizados a diferentes taxas de aquecimento, 3 e 10^{o}C.min^{-}

^{1o}C e com o valor de Tg referência (171^{o}C, Anexo 1). Verifica-se, ainda, que F_{calc} e t_{calc} (Tabela 16 e 17) em relação aos valores tabelados (Anexo 2 e 3), ou seja, com nível de 95% de confiança apresentam variâncias homogêneas e os métodos estudados são estatisticamente iguais entre si, portanto, um método (convencional multifrequência) não pode ser considerado como sendo mais eficiente/preciso que o outro método proposto (frequências multiplexadas em diferentes taxas de aquecimento), pois não há diferença crítica entre eles.

Este fato, confere ao método de frequências multiplexadas um grande diferencial em relação ao método convencional, pois as análises realizadas no modo multifrequência com taxa de aquecimento de 3^{o}C.min^{-1} tem duração de 90 minutos, enquanto que a análise no modo de medida de frequências multiplexadas a 10^{o}C.min^{-1} tem duração de apenas 27 minutos, sendo portanto, este mais rápido na obtenção dos resultados das propriedades viscoelásticas dos materiais.

Tabela 17: Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de 10^{o}C.min^{-1} em relação ao DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de 3^{o}C.min^{-1}.

Homogeneidade da Variância ($F_{Tabelado}$)	19,000
Homogeneidade da Variância ($F_{Calculado}$)	0,4987
t tabelado com 95% de confiabilidade	4,303
teste t (variância homogênea)	1,393

Na tentativa de se explorar mais a capacidade do método de frequências multiplexadas, realizou-se análises de DMA com as mesmas amostras de compósitos poliméricos a taxa de aquecimento de 20^{o}C.min^{-1}. Entretanto, os resultados obtidos nas amostras solicitadas à 20^{o}C.min^{-1} (Tabela 18), no modo de frequências multiplexadas, apresentam dados inconsistentes, uma vez que os valores de Tg, obtidos pelo pico de E" e pelo pico de tan δ, não aumentam proporcionalmente com o aumento da frequência. Entretanto, deve-se ressaltar que se for observado apenas o valor médio da Tg, os dados obedecem ao aumento da temperatura com o aumento da frequência. Isto sugere que se o estudo por DMA for realizado em replicatas pode-se utilizar taxas de aquecimento de até 20^{o}C.min^{-1} no modo de frequências multiplexadas.

Este fato consiste em uma total quebra de paradigma, uma vez que a literatura clássica de DMA (ASTM D7028, CANEVAROLO JR., 2007, MENARD, 2004) sugere que as análises devam ser realizadas em taxas de aquecimento muito lentas, < $3^{o}C.min^{-1}$. Porém, este estudo foi validado para o compósito de fibra de carbono/epóxi, devendo ser comprovado para outros tipos de materiais.

Tabela 18: Valores de Tg do compósito FT145-12"-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $20^{o}C.min^{-1}$.

		Tg das amostras (^{o}C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (^{o}C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	171,2	171,9	174,5	172,5	1,739	1,008
	1,0	172,2	172,4	175,1	173,2	1,620	0,935
	2,0	173,8	174,0	177,3	175,0	1,966	1,123
	5,0	175,7	175,0	179,9	176,9	2,650	1,498
	10,0	176,6	177,1	181,5	178,4	2,696	1,511
E"	0,5	184,9	182,3	182,6	183,3	1,422	0,7762
	1,0	184,9	182,3	186,8	184,7	2,259	1,220
	2,0	184,9	186,6	186,8	186,1	1,044	0,5610
	5,0	188,9	186,6	186,8	187,4	1,274	0,6798
	10,0	188,9	186,6	186,8	187,4	1,274	0,6798
Tan δ	0,5	188,9	190,7	195,0	191,5	3,134	1,636
	1,0	193,0	194,7	195,0	194,2	1,079	0,5553
	2,0	193,0	194,7	195,0	194,2	1,079	0,5553
	5,0	196,9	198,8	199,0	198,2	1,159	0,5847
	10,0	200,8	198,8	199,0	199,5	1,102	0,5520

4.5 Condicionamento por imersão em água

Visando avaliar os efeitos da exposição a ambientes com elevados teores de umidade e temperatura, as amostras de compósito de fibra de carbono/epóxi foram imersas em água à temperatura de $80^{o}C$ por um período de 72h.

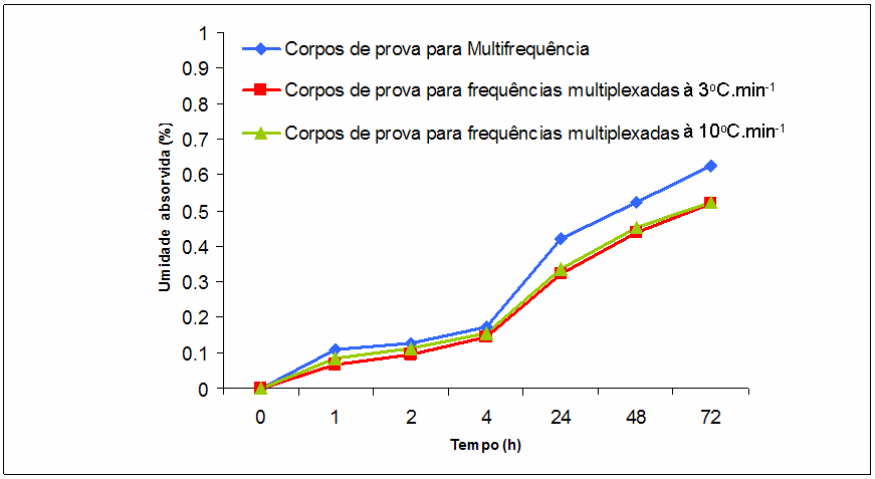


Figura 50 – Gráfico de absorção de umidade em função do tempo de exposição para os compósitos FT145-12”-F584/T300.

Os corpos de prova foram removidos após 1, 2, 4, 24, 48 e 72h para avaliação do ganho de massa em uma balança analítica com precisão ao décimo de miligrama. Os resultados de ganho de massa são apresentados na Figura 50 e na Tabela 19, demonstrando uma absorção máxima de água em torno de 0,6% após 72h de exposição.

Tabela 19: Valores de absorção de umidade obtidos a partir da média de três corpos de prova de compósitos FT145-12”-F584/T300.

Tempo (h)	Umidade absorvida – Corpo de prova para solicitação em modo multifrequência (%)	Umidade absorvida – Corpo de prova para solicitação em modo de frequências multiplexadas à $3^{o}C.min^{-1}$ (%)	Umidade absorvida – Corpo de prova para solicitação em modo de frequências multiplexadas à $10^{o}C.min^{-1}$ (%)
1	0	0	0
2	0,11116	0,06547	0,08552
4	0,12826	0,09393	0,11402
24	0,17386	0,14517	0,15393
48	0,42182	0,32165	0,33637
72	0,52158	0,43836	0,45325

4.5.1 Amostra úmida solicitada pelo modo de multifrequência

As amostras, submetidas ao condicionamento por imersão em água por 72 horas, foram ensaiadas em DMA no modo multifrequência com o intuito de se observar a influência da umidade na temperatura de transição vítrea dos compósitos de fibra de carbono/epóxi. A Tabela 20 apresenta os resultados encontrados a partir deste estudo. Considerando-se a medida da Tg realizada a frequência de 1Hz e obtida pelo decaimento de E', verifica-se que a Tg da amostra condicionada é de aproximadamente 157°C, enquanto que a Tg não condicionada obtida e apresentada na Tabela 11 é de 167°C. Este dado indica que a absorção de umidade promoveu uma redução na Tg de aproximadamente 10^{o}C, demonstrando que os compósitos de fibra de carbono/resina epóxi são afetados quando expostos a este agente.

O mecanismo de absorção de água em compósitos poliméricos vem sendo amplamente estudado na literatura (CÂNDIDO; REZENDE; ALMEIDA, 2000; HARPER; STAAB; CHEN, 1987; ISHAI, 1975; PAPLHAM et al, 1995; THOMASON, 1995[a,b]) e, pode causar um efeito plasticizante com consequente redução da temperatura de transição vítrea, como o observado no presente trabalho (COSTA, 2002).

A absorção de água, em geral, promove a redução nos valores das propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos; e isso tem sido atribuído, em parte, à degradação da interface fibra/matriz polimérica (ISHAI, 1975; LEE; PEPPAS, 1993; THOMASON, 1995). Casos especiais ocorrem em compósitos com matriz epóxi reforçada com fibra de vidro e/ou de carbono, onde se observa que a sensibilidade à umidade pode ser amenizada quando se utiliza determinados tratamentos superficiais na fibra (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; PROCESSING AND FABRICATION TECHNOLOGY, 1990; GUPTA; DRZAL, 1985; THOMASON, 1995[a,b];). Porém, embora uma melhora nas propriedades do compósitos sejam possíveis, o fenômeno de como a água e a fibra/tratamento superfície/matriz interagem não é bem compreendido. Uma das hipóteses é que a água seja absorvida preferencialmente ao longo da interface da fibra/matriz a partir de um efeito de capilaridade. Além disso, a presença de água na interface, provavelmente, induz a uma hidrolisação das ligações

entre o revestimento (*coating*) e a superfície da fibra, resultando, nos dois casos, em uma degradação da adesão fibra/matriz. Entretanto, o papel exato que a interface exerce no processo de absorção de água não é completamente entendido e existem conflitos entre os resultados disponíveis na literatura (CÂNDIDO; REZENDE; ALMEIDA, 2000; CHOI et al, 2001; COSTA, 2002; HARPER; STAAB; CHEN, 1987; ISHAI, 1975; PAPLHAM et al., 1995; THOMASON, 1995[a,b]).

Tabela 20: Valores de Tg do compósito FT145-12"-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo multifrequência com taxa de aquecimento de 3°C min^{-1} após imersão em água.

		Tg das amostras (°C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (°C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	154,1	154,4	155,3	154,6	0,6245	0,4039
	1,0	156,4	156,1	156,9	156,5	0,4041	0,2583
	2,0	158,1	157,8	160,2	158,7	1,308	0,8240
	5,0	160,7	160,4	161,8	161,0	0,7371	0,4579
	10,0	162,3	161,6	163,3	162,4	0,8544	0,5261
E"	0,5	166,2	166,0	165,9	166,0	0,1528	0,0920
	1,0	167,5	167,3	168,9	167,9	0,8718	0,5192
	2,0	170,5	170,3	170,2	170,3	0,1528	0,0897
	5,0	173,7	173,6	173,4	173,6	0,1528	0,0880
	10,0	175,2	175,1	176,7	175,7	0,8963	0,5102
Tan δ	0,5	169,7	171,3	171,2	170,7	0,8963	0,5250
	1,0	172,7	172,6	172,4	172,6	0,1528	0,0885
	2,0	175,8	175,7	175,5	175,7	0,1528	0,0870
	5,0	179,0	178,9	178,7	178,9	0,1528	0,0854
	10,0	182,3	182,1	182,0	182,1	0,1528	0,0839
teste t (comparação Tg medida por E' a 1Hz com valor padrão obtido da literatura)			62,29				
t tabelado com 95% de confiabilidade					4,303		
Diferença em módulo do valor teórico com a valor médio a 1Hz (%)		8,54	8,71	8,24			
Média da diferença (%)					8,50		

Os valores de Tg apresentados na Tabela 20, para as amostras analisadas a $3^{o}C.min^{-1}$ pelo modo de multifrequência, após imersão em água à temperatura de $80^{o}C$ por 72h, apresentam resultados coerentes entre si, com coeficiente de variação inferior a 1% para todas as frequências analisadas, ou seja, os dados de Tg obtidos são repetitivos. A diferença percentual de 8,50% apresentada entre os valores de Tg obtidos a partir da média medida a 1Hz no decaimento do módulo de armazenamento (E') e o valor teórico, fornecido pelo fabricante, de $171^{o}C$ (Anexo 1), para a resina não condicionada, mostra que a amostra sofreu alterações pela exposição às condições acima descritas. Este fato é reforçado pelo valor de t que demonstra a relação entre os dados obtidos (Tg experimental) e o valor de referência (valor informado pelo fabricante do pré-impregnado) acima citado. Neste caso, o valor de t calculado encontra-se muito acima do valor de t tabelado indicando que o valor teórico não se apresenta dentro do intervalo de variação permitido para o nível de confiança de 95%; ou seja, para este nível de confiança as amostras apresentam diferença estatística significativa entre elas, como era esperado.

4.5.2 Amostra úmida solicitada pelo modo de frequências multiplexadas

Assim como realizado com as amostras de compósitos não condicionados, as amostras condicionadas por imersão em água foram, também avaliadas pelo método de medida de frequências multiplexadas. Os resultados destas medidas encontram-se apresentados na Tabela 21.

As análises realizadas no modo de medida de frequências multiplexadas a $3^{o}C.min^{-1}$ quando comparadas (valores obtidos a 1Hz no módulo de armazenamento (E'), $155^{o}C$), ao valor teórico, fornecido pelo fabricante, de $171^{o}C$, apresentam os mesmos resultados que os dados obtidos a partir do modo multifrequência. Isto significa que, o t calculado encontra-se muito acima do valor de t tabelado, indicando que o valor teórico não se apresenta dentro do intervalo de variação permitido com o nível de confiança de 95%; ou seja, para este nível de confiança as amostras apresentam diferença estatística significativa com relação ao valor de referência (Tabela 21). Assim, pode-se afirmar que as medidas de Tg realizadas no modo de

frequências multiplexadas também apresentaram redução no seu valor de aproximadamente 12^{o}C, confirmando que a umidade tenacifica a matriz polimérica causando uma diminuição no valor da temperatura de transição vítrea do compósito estudado.

Tabela 21: Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de 3^{o}C min^{-1} após imersão em água.

		Tg das amostras (^{o}C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (^{o}C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	153,3	153,4	153,2	153,3	0,1000	0,06523
	1,0	155,0	155,5	154,6	155,0	0,4509	0,2909
	2,0	157,1	157,6	157,1	157,3	0,2887	0,1836
	5,0	158,8	158,8	158,8	158,8	0,0000	0,0000
	10,0	161,4	161,1	159,5	160,7	1,0214	0,6357
E"	0,5	165,2	165,5	165,5	165,4	0,1732	0,1047
	1,0	167,5	167,8	167,7	167,7	0,1528	0,9110
	2,0	170,2	170,0	170,0	170,1	0,1155	0,0679
	5,0	172,4	172,3	172,2	172,3	0,1000	0,05804
	10,0	173,5	172,8	172,8	173,0	0,4041	0,2336
Tan δ	0,5	171,3	170,6	171,1	171,0	0,3606	0,2108
	1,0	173,0	173,4	174,0	173,5	0,5033	0,2902
	2,0	176,3	176,2	176,8	176,4	0,3214	0,1822
	5,0	180,1	179,5	180,2	179,9	0,3786	0,2104
	10,0	182,9	182,9	183,5	183,1	0,3464	0,1892
teste t (comparação Tg medida por E’ a 1Hz com valor padrão obtido da literatura)		61,33					
t tabelado com 95% de confiabilidade					4,303		
Diferença em módulo do valor teórico com a valor médio a 1Hz (%)		9,36	9,06	9,59			
Média da diferença (%)					9,34		

Tabela 22: Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $3^oC.min^{-1}$ em relação ao DMA no modo multifrequência com taxa de aquecimento de $3^oC.min^{-1}$ após imersão em água.

Homogeneidade da Variância ($F_{Tabelado}$)	19,000
Homogeneidade da Variância ($F_{Calculado}$)	1,116
t tabelado com 95% de confiabilidade	4,303
teste t (variância homogênea)	2,685

Tabela 23: Valores de Tg do compósito FT145-12"-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^oC\ min^{-1}$ após imersão em água.

		Tg das amostras (^oC)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (^oC)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	155,7	156,0	155,5	155,7	0,2517	0,1616
	1,0	156,4	156,7	156,4	156,5	0,1732	0,1107
	2,0	158,3	158,8	158,3	158,5	0,2887	0,1822
	5,0	160,7	160,7	161,1	160,8	0,2309	0,1436
	10,0	162,3	162,3	162,3	162,3	0,0000	0,0000
E"	0,5	165,0	165,0	165,2	165,1	0,1155	0,0700
	1,0	166,7	166,6	166,7	166,7	0,05774	0,0346
	2,0	168,4	168,3	168,3	168,3	0,05774	0,3430
	5,0	170,2	170,0	169,9	170,0	0,1528	0,08984
	10,0	171,9	171,6	171,6	171,7	0,1732	0,1009
Tan δ	0,5	170,2	170,0	169,9	170,0	0,1528	0,0898
	1,0	171,9	171,6	171,6	171,7	0,1732	0,1009
	2,0	173,7	173,4	174,9	174,0	0,7937	0,4562
	5,0	177,2	176,8	176,5	176,8	0,3512	0,1986
	10,0	179,0	180,3	179,9	179,7	0,6658	0,3704
teste t (comparação Tg medida por E' a 1Hz com valor padrão obtido da literatura)			145,0				
t tabelado com 95% de confiabilidade					4,303		
Diferença em módulo do valor teórico com a valor médio a 1Hz (%)		8,54	8,36	8,54			
Média da diferença (%)					8,48		

Visando comparar os resultados obtidos pelo DMA no modo de frequências multiplexadas, quando analisados a $3^{o}C.min^{-1}$, com os dados obtidos na taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$, modo multifrequência, calculou-se a distribuição F de *Snedecor* cujas variâncias podem ser consideradas homogêneas com o nível de confiança desejado, ou seja, de 95% (Tabela 22). O valor de F calculado (F_{calc}) é menor que F_{tab}. Além disso, os valores de t calculado (t_{calc}) entre as duas médias demonstram que o valor de t_{calc} é menor que t tabelado, ou seja, os métodos são estatisticamente iguais e o um método não é mais eficiente/preciso que o outro método proposto, pois não há diferença crítica entre eles. Este fato confirma que a repetibilidade dos dados é significativa, mesmo a taxas de aquecimento consideradas elevadas para o DMA (Tabelas 23 e 24). Além disso, os valores apresentam-se consistentes e com coeficiente de variação inferior à 1%.

Tabela 24: Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$ em relação ao DMA no mesmo modo com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ após imersão em água.

Homogeneidade da Variância ($F_{Tabelado}$)	19,000
Homogeneidade da Variância ($F_{Calculado}$)	2,603
t tabelado com 95% de confiabilidade	4,303
teste t (variância homogênea)	3,216

4.6 Condicionamento por imersão em querosene de aviação

Para avaliar os efeitos da exposição das amostras de compósitos de fibra de carbono/epóxi, a um ambiente rico em querosene de aviação, corpos de prova foram imersos neste produto por 72h à temperatura ambiente. A Figura 51 e a Tabela 25 apresentam os dados de ganho de massa relacionados com este condicionamento. Observa-se que ocorreu uma absorção máxima, de querosene de aviação, de aproximadamente 0,3% após 72h de exposição.

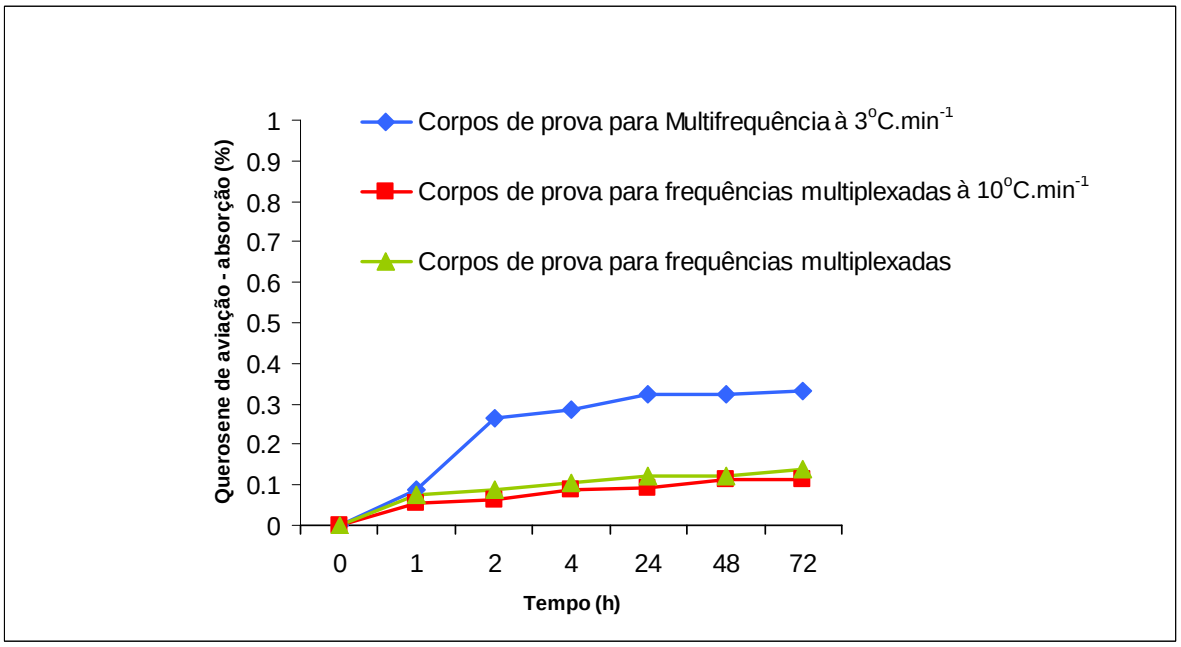


Figura 51 – Ganho de massa em função do tempo de exposição em querosene para os corpos de prova do compósitos FT145-12"-F584/T300.

Tabela 25: Valores obtidos pela média de três corpos de prova para teor de absorção de querosene de aviação.

Tempo (h)	Querosene absorvida – Corpo de prova para solicitação em modo Multifrequêncial (%)	Querosene absorvida – Corpo de prova para solicitação em modo de frequências multiplexadas à $3^{o}C.min^{-1}$ (%)	Querosene absorvida – Corpo de prova para solicitação em modo de frequências multiplexadas à $10^{o}C.min^{-1}$ (%)
1	0	0	0
2	0,08625	0,05573	0,07652
4	0,26450	0,06409	0,09018
24	0,28463	0,08917	0,10386
48	0,32201	0,09195	0,12024
72	0,32201	0,11146	0,12298

O ganho de massa de 0,3% é pequeno quando comparado ao ganho de 0,6% observado para as amostras submetidas ao condicionamento higrotérmico. Apesar do querosene promover as solubilização da resina epóxi não curada, esse apresenta pouco ou nenhum efeito, à curto prazo, quando em contato com os compósitos de fibra de carbono/resina epóxi. Isto se deve basicamente a grande dimensão das moléculas de

querosene se comparadas às das moléculas de água, o que dificulta a penetração no meio após a formação de ligações cruzadas na resina epóxi.

4.6.1 Amostra após imersão em querosene de aviação em modo de multifrequência

A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos a partir dos ensaios de DMA para as amostras imersas em querosene de aviação. A partir deste experimento, verifica-se que o valor da Tg média, medido a 1 Hz no decaimento de E', é de aproximadamente 171°C, não sendo observada variação significativa com relação ao valor encontrado de Tg das amostras não condicionadas (167°C – Tabela 9). Este fato confirma que a querosene de aviação tem pouco ou nenhuma influência na Tg de compósitos poliméricos.

Tabela 26: Valores de Tg do compósito FT145-12"-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo multifrequência com taxa de aquecimento de 3^{o}C min^{-1} após imersão querosene de aviação.

		Tg das amostras (^{o}C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (^{o}C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	165,4	168,7	167,5	167,2	1,670	0,9990
	1,0	167,8	171,2	172,6	170,5	2,468	1,448
	2,0	169,7	173,8	175,0	172,8	2,779	1,608
	5,0	172,8	176,6	180,1	176,5	3,651	2,069
	10,0	176,4	178,7	182,7	179,3	3,188	1,779
E"	0,5	181,7	181,3	182,5	181,8	0,6110	0,3360
	1,0	183,0	184,3	185,5	184,3	1,250	0,6785
	2,0	186,2	185,7	186,8	186,2	0,5508	0,2957
	5,0	189,5	188,8	190,1	189,5	0,6506	0,3434
	10,0	192,9	192,1	193,4	192,8	0,6557	0,3401

Tabela 26: Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo multifrequência com taxa de aquecimento de 3^{o}C min^{-1} após imersão querosene de aviação.

	0,5	189,0	190,1	191,4	190,2	1,201	0,6318
	1,0	192,1	193,1	192,7	192,6	0,5033	0,2613
Tan δ	2,0	193,4	194,5	195,8	194,6	1,201	0,6175
	5,0	196,6	199,7	199,1	198,5	1,644	0,8284
	10,0	199,8	203,2	202,4	201,8	1,778	0,8809
teste t (comparação Tg medida por E’ a 1Hz com valor padrão obtido da literatura)		0,3274					
t tabelado com 95% de confiabilidade					4,303		
Diferença em módulo do valor teórico com a valor médio a 1Hz (%)		1,87	0,117	0,936			
Média da diferença (%)					0,974		

Tal fato também pode ser confirmado a partir da relação do valor de t calculado (Tabela 26) com o valor de t tabelado, onde t_{cal} é menor que t_{tab} (Anexo 3), o que representa que o valor teórico (171^{o}C - Anexo 1) encontra-se dentro do intervalo de variação permitido com nível de confiança de 95%; ou seja, para este nível de confiança não há diferença estatística significativa entre as Tg das amostras avaliadas.

Nota-se, ainda, que os coeficientes de variação encontram-se abaixo de 2% para as três medidas dos valores de Tg (triplicata), portanto, os resultados são repetitivos. Os valores de Tg obtidos à 3^{o}C.min^{-1} em modo multifrequência apresentam diferença percentual entre o valor médio, obtido à 1Hz pelo módulo de armazenamento (E’), de aproximadamente 1% em relação ao valor teórico fornecido pelo fabricante, de 171^{o}C (Anexo 1) para a resina não condicionada. Portanto, a Tg medida experimentalmente é igual a Tg fornecida pelo fabricante de pré-impregnado.

4.6.2 Amostra após imersão em querosene de aviação em modo de frequências multiplexadas.

Assim como foi realizado com as amostras não condicionadas, as amostras condicionadas por imersão em querosene de aviação foram, também, avaliadas pelo método de medida de frequências multiplexadas. Os resultados provenientes destas medidas encontram-se apresentados na Tabela 27 para a taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$.

Tabela 27: Valores de Tg do compósito FT145-12"-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $3^{o}C\ min^{-1}$ após imersão em querosene de aviação.

		Tg das amostras (^{o}C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (^{o}C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	164,9	164,9	167,5	165,8	1,501	0,9056
	1,0	167,5	166,3	169,6	167,8	1,670	0,9954
	2,0	169,1	169,8	171,8	170,2	1,401	0,8231
	5,0	172,0	173,3	175,2	173,5	1,609	0,9276
	10,0	174,3	175,0	176,5	175,3	1,124	0,6413
E"	0,5	180,3	181,2	181,6	181,0	0,665	0,3678
	1,0	182,5	183,6	183,3	183,1	0,5686	0,3105
	2,0	184,2	186,5	186,1	185,6	1,229	0,6621
	5,0	186,4	187,6	187,9	187,3	0,7937	0,4238
	10,0	187,0	188,8	188,5	188,1	0,9644	0,5127
Tan δ	0,5	187,0	188,3	188,5	187,9	0,8144	0,4334
	1,0	190,3	190,6	190,9	190,6	0,3	0,1574
	2,0	192,4	193,4	192,6	192,8	0,5292	0,2744
	5,0	196,3	197,2	197,9	197,1	0,8021	0,4069
	10,0	199,5	200,4	200,8	200,2	0,6658	0,3325
teste t (comparação Tg medida por E' a 1Hz com valor padrão obtido da literatura)		3,318					
t tabelado com 95% de confiabilidade					4,303		
Diferença em módulo do valor teórico com a valor médio a 1Hz (%)		2,05	2,75	0,829			
Média da diferença (%)					1,87		

Verifica-se, neste caso, que a Tg média obtida pelo decaimento de E' a 1 Hz (Tabela 27) é de aproximadamente 168^{o}C, enquanto que a Tg das amostras não condicionadas obtida pelo mesmo método de frequências multiplexadas na mesma taxa de aquecimento, 3^{o}C.min^{-1}, é de 164^{o}C (Tabela 11), confirmando que a imersão em querosene não promove alterações significativas no valor da Tg do compósito de fibra de carbono/resina epóxi em estudo.

Observando-se a Tabela 28, os valores de F_{calc} apresentam-se menores que os de F_{tab}, para os dados obtidos à taxa de aquecimento 3^{o}C.min^{-1} pelo modo de medida de frequências multiplexadas, em comparação com os dados obtidos pelo modo multifrequência na mesma taxa de aquecimento. Logo, estes dados apresentam homogeneidade com nível de confiança de 95% (Tabela 28). Além disso, o valores de t calculado (t_{calc}), entre as duas médias, demonstra que t_{calc} é menor que t tabelado, ou seja, os métodos são estatisticamente iguais entre si, portanto, um método não é mais eficiente/preciso que o outro método proposto, pois não há diferenças críticas entre eles, confirmando mais uma vez, a confiabilidade nesta nova metodologia (de frequências multiplexadas).

Outro fator importante a ser considerado neste estudo consiste na comparação do valor de Tg medida experimentalmente com o valor da Tg de referência (171^{o}C). Como t_{calc} é menor que t tabelado (Tabela 28) não há diferença estatística entre as Tgs das amostras e a da referência. Além disso, os valores de transição vítrea apresentam boa coerência entre si com coeficiente de variação e desvios padrão baixos (Tabela 28).

Tabela 28: Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de 3^{o}C.min^{-1} em relação ao DMA no modo multifrequência com a mesma taxa de aquecimento após imersão em querosene de aviação.

Homogeneidade da Variância ($F_{Tabelado}$)	19,000
Homogeneidade da Variância ($F_{Calculado}$)	0,6767
t tabelado com 95% de confiabilidade	4,303
teste t (variância homogênea)	2,327

A Tabela 29 apresenta os resultados obtidos a partir do ensaio de DMA realizado no modo de medida de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$. O valor da Tg medida a 1Hz por E' é de aproximadamente $170^{o}C$ (Tabela 27), valor este idêntico ao obtido para a Tg medida sob as mesmas condições mas com a amostra não condicionada (Tabela 13). Este dado confirma, mais uma vez, que a exposição por 72 horas a querosene não causou mudanças significativas na matriz polimérica do compósitos estudado no presente trabalho.

Tabela 29: Valores de Tg do compósito FT145-12"-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C\ min^{-1}$ após imersão em querosene de aviação.

		Tg das amostras (^{o}C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (^{o}C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	167,7	168,6	168,4	168,2	0,4726	0,2809
	1,0	169,6	169,8	170,5	170,0	0,4726	0,2780
	2,0	170,3	171,7	171,2	171,1	0,7094	0,4147
	5,0	171,9	1731	172,9	172,6	0,6429	0,3724
	10,0	173,8	175,0	175,2	174,7	0,752	0,4335
E"	0,5	178,2	179,8	179,8	179,3	0,9237	0,5153
	1,0	180,0	181,6	181,6	179,9	0,1414	0,0786
	2,0	181,8	183,4	183,5	182,9	0,9539	0,5216
	5,0	183,6	185,2	185,3	184,7	0,9539	0,5165
	10,0	183,6	185,2	187,1	185,3	1,752	0,5165
Tan δ	0,5	183,6	185,2	185,3	184,7	0,9539	0,5165
	1,0	185,5	187,1	187,1	186,6	0,9238	0,4495
	2,0	187,3	189,0	190,9	189,1	1,801	0,9525
	5,0	191,1	190,8	192,7	191,3	1,021	0,5333
	10,0	192,9	194,6	194,6	194,0	0,9815	0,5058
teste t (comparação Tg medida por E' a 1Hz com valor padrão obtido da literatura)			3,787				
t tabelado com 95% de confiabilidade			4,303				
Diferença em módulo do valor teórico com a valor médio a 1Hz (%)		0,8187	0,7018	0,2924			
Média da diferença (%)					0,6043		

Verifica-se, ainda, que os resultados obtidos no modo de medida de frequências multiplexadas à taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$, apresentam-se homogêneos com nível de confiança de 95%. O fator F de Snedecor mostra que os dados obtidos a $10^{o}C.min^{-1}$ são estatisticamente iguais aos dados obtidos pelo modo de medida de frequências multiplexadas na taxa de $3^{o}C.min^{-1}$, confirmando, desta forma, a repetibilidade dos dados mesmo à taxas de aquecimento consideradas elevadas para o DMA (Tabelas 29 e 30). Além disso, os valores apresentam-se consistentes e com coeficiente de variação inferior à 1%, com diferença percentual de 1,87% em relação ao valor de Tg fornecido pelo fabricante do pré-impregenado (Anexo 1).

Tabela 30: Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$ em relação ao DMA no mesmo modo de medida com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ após imersão em querosene de aviação.

Homogeneidade da Variância ($F_{Tabelado}$)	19,000
Homogeneidade da Variância ($F_{Calculado}$)	3,534
t tabelado para 95% de confiabilidade	4,303
teste t (variância homogênea)	2,564

4.7 Condicionamento por exposição à radiação ultravioleta

No intuito de avaliar o processo de envelhecimento e, consequentemente, os efeitos da degradação física da matriz polimérica pela ação da radiação ultravioleta, que promove a remoção de elétrons das camadas mais externas dos compósitos poliméricos, os corpos de prova foram expostos as condições artificiais de intempérie simulada.

A partir deste estudo, foi observado que após a exposição à radiação UVA por 600h, ocorreu uma redução significativa da massa das amostras analisadas, como pode ser observado a partir da Figura 52 e da Tabela 31. Verifica-se, ainda, que para o

tempo estudado, as amostras apresentaram um perda de massa de aproximadamente 0,26%.

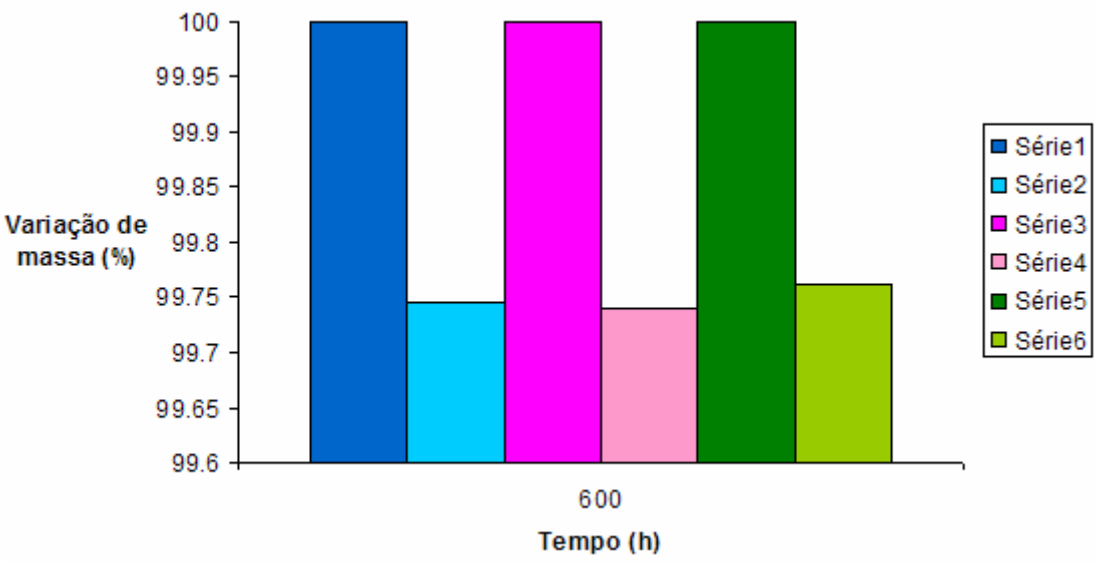


Figura 52 – Comparação entre os valores médios de perda de massa após exposição à radiação UVA (as séries 1, 3 e 5 representam cdps não condicionados, e as série 2, 4 e 6 submetidos ao UVA).

Tabela 31: Valores obtidos a partir da média de três corpos de prova para a perda de massa do compósito FT145-12”-F584/T300 após exposição à UVA.

Tempo (h)	Variação de massa (%) – Corpo de prova para solicitação em modo multifrequência	Variação de Massa (%) – Corpo de prova para solicitação em modo de frequências multiplexadas à $3^{o}C.min^{-1}$	Variação de massa (%) – Corpo de prova para solicitação em modo de frequências multiplexadas à $10^{o}C.min^{-1}$
1	100,0	100,0	100,0
600	99,74	99,74	99,76

4.7.1 Amostra após exposição à radiação UVA em modo de multifrequência

A Tabela 32 apresenta os resultados obtidos por DMA no modo multifrequência para as amostras submetidas a radiação UVA por 600h. Verifica-se que a Tg média obtida pelo modo de multifrequência para as amostras expostas nesta condição é de aproximadamente 166°C (considerando 1Hz e decaimento da curva de E’).

Considerando o valor de Tg tabelado de 171°C (Anexo 1), o valor de t_{calc} é maior que t_{tab}, demonstrando que há uma diferença estatística entre as Tgs da amostras expostas à radiação UVA e a Tg referência. Isto se deve basicamente a degradação da matriz polimérica no compósito pela retirada de elétrons da superfície (camada mais externa) do polímero pela radiação UVA (COSTA, 2002). Outro fator importante a ser considerado são os valores de transição vítrea que apresentam boa coerência entre si com coeficiente de variação e desvio padrão baixos (Tabela 32).

Tabela 32: Valores de Tg do compósito FT145-12"-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo multifrequência com taxa de aquecimento de 3°C min^{-1} após exposição à radiação ultravioleta.

		Tg das amostras (°C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (°C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	162,8	164,2	162,5	163,2	0,9074	0,5561
	1,0	165,3	166,8	165,1	165,7	0,9292	0,5606
	2,0	167,7	168,2	167,0	167,6	0,6028	0,3596
	5,0	170,5	171,2	169,1	170,3	1,069	0,6280
	10,0	173,8	173,0	172,4	173,1	0,7024	0,4058
E"	0,5	181,8	181,9	179,1	180,9	1,588	0,8779
	1,0	184,9	184,9	182,1	184,0	1,616	0,8787
	2,0	186,2	186,2	183,4	185,3	1,167	0,8726
	5,0	189,4	189,4	186,6	188,5	1,616	0,8577
	10,0	192,7	192,7	190,0	191,8	1,559	0,8127
Tan δ	0,5	187,2	187,2	186,2	186,8	0,5774	0,3090
	1,0	190,2	190,2	187,4	189,3	1,616	0,8541
	2,0	193,2	193,3	190,6	192,4	1,531	0,7958
	5,0	196,4	196,5	193,8	195,6	1,531	0,7827
	10,0	199,7	199,8	197,2	198,9	1,473	0,7406
teste t (comparação Tg medida por E' a 1Hz com valor padrão obtido da literatura)			9,818				
t tabelado com 95% de confiabilidade					4,303		
Diferença em módulo do valor teórico com a valor médio a 1Hz (%)		3,33	2,46	3,45			
Média da diferença (%)					3,08		

4.7.2 Amostra após exposição à radiação UVA em modo de frequências multiplexadas

A Tabela 33 apresenta os resultados obtidos de Tg pelo uso da técnica de DMA utilizando o modo de medida de frequências multiplexadas realizado a taxa de aquecimento de $3^oC.min^{-1}$. Verifica-se que o valor médio da Tg a 1Hz é de 165^oC, dado este exatamente igual a Tg obtida no modo de multifrequência. Desta forma, é confirmando, por comparação direta, que o modo de frequências multiplexadas pode ser usado em substituição ao método convencional de multifrequência para o material estudado no presente trabalho.

Na Tabela 33 é realizada a comparação entre o valor de Tg (1Hz) com o valor da Tg de referência (171^oC). Observa-se que t_{calc} é maior que t tabelado (Anexo 1), logo há diferença estatística entre as Tgs das amostras ensaiadas e a referência (nível de confiança 95%), indicando que a exposição a radiação UVA por 600 horas afeta a temperatura de transição vítrea dos compósitos estudados.

Nas comparações entre as médias de Tg obtidas à taxa de aquecimento de $3^oC.min^{-1}$ pelo modo de medida de frequências multiplexadas e os dados obtidos pelo modo multifrequência, observa-se que o valor de F_{calc} apresenta-se menor que o de F_{tab}, logo, para o nível de confiança de 95%, os dados apresentam homogeneidade (Tabela 34). Além disso, os valores de t calculado (t_{calc}) entre as duas médias demonstram que o valor de t_{calc} é menor que o encontrado para t_{tab}, ou seja, os métodos são estatisticamente iguais, e o método não é mais eficiente/preciso que o outro método proposto, pois não há diferença crítica entre eles, confirmando mais uma vez a confiabilidade desta nova metodologia de operação, o modo de medida de frequências multiplexadas (Tabela 34).

A Tabela 35 apresenta os dados das Tgs das amostras submetidas ao condicionamento UVA e ensaiadas por DMA pelo modo de medida de frequências multiplexadas à $10^oC.min^{-1}$. Os resultados de transição vítrea estão coerentes entre si e com coeficiente de variação abaixo de 1%.

Tabela 33: Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de 3^{o}C min^{-1} após exposição à radiação UVA.

		Tg das amostras (^{o}C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (^{o}C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	164,4	163,7	163,7	163,9	0,4041	0,2446
	1,0	164,9	165,4	164,6	165,0	0,4041	0,2450
	2,0	166,8	167,9	166,8	167,2	0,6351	0,3799
	5,0	169,8	170,3	169,8	170,0	0,2887	0,1698
	10,0	172,4	173,1	172,6	172,7	0,3606	0,2088
E''	0,5	178,0	178,7	178,1	178,3	0,3786	0,2124
	1,0	179,6	181,0	180,3	180,3	0,7000	0,3882
	2,0	182,3	183,3	182,5	182,7	0,5292	0,2896
	5,0	184,0	185,0	183,5	184,2	0,7638	0,4147
	10,0	184,5	185,5	184,6	184,9	0,5508	0,2979
Tan δ	0,5	184,0	185,5	184,1	184,5	0,8386	0,4545
	1,0	186,8	187,8	186,7	187,1	0,6083	0,3251
	2,0	189,6	190,0	188,3	189,3	0,8888	0,4695
	5,0	194,2	194,5	192,6	193,8	1,021	0,5271
	10,0	197,6	197,8	195,4	196,9	1,332	0,6762
teste t (comparação Tg medida por E’ a 1Hz com valor padrão obtido da literatura)			25,86				
t tabelado com 95% de confiabilidade					4,303		
Diferença em módulo do valor teórico com a valor médio a 1Hz (%)		3,57	3,27	3,74			
Média da diferença (%)					3,53		

Tabela 34: Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de 3^{o}C.min^{-1} em relação ao DMA no modo de medida multifrequência com taxa de aquecimento de 3^{o}C.min^{-1} após exposição à radiação UVA.

Homogeneidade da Variância ($F_{Tabelado}$)	19,000
Homogeneidade da Variância ($F_{Calculado}$)	0,4350
t tabelado para 95% de confiabilidade	4,303
teste t (variância homogênea)	1,150

Tabela 35: Valores de Tg do compósito FT145-12”-F584/T300, obtidos a partir das curvas de DMA em modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C\ min^{-1}$ após exposição à radiação UVA.

		Tg das amostras (^{o}C)					
	Frequência (Hz)	1	2	3	Média (^{o}C)	Desvio Padrão	CV (%)
E'	0,5	164,5	164,4	163,9	164,3	0,3214	0,1957
	1,0	165,2	166,5	166,5	166,1	0,7506	0,4520
	2,0	166,5	168,2	167,7	167,5	0,8737	0,5217
	5,0	169,4	170,0	170,7	170,0	0,6506	0,3826
	10,0	170,7	170,7	172,6	171,3	1,097	0,6402
E''	0,5	175,9	177,5	179,4	177,6	1,752	0,9866
	1,0	177,6	180,3	181,1	179,7	1,834	1,021
	2,0	179,4	181,4	182,8	181,2	1,709	0,9430
	5,0	181,2	184,3	185,1	183,5	2060	1,122
	10,0	183,1	184,8	186,8	184,9	1,852	1,001
Tan δ	0,5	183,1	183,7	183,4	183,4	0,3000	0,1636
	1,0	184,9	184,8	185,7	185,1	0,4933	0,2664
	2,0	186,8	188,2	188,6	187,9	0,9452	0,5031
	5,0	190,6	191,6	194,3	192,2	1,914	0,9960
	10,0	192,5	195,6	197,1	195,1	2,346	1,203
teste t (comparação Tg medida por E’ a 1Hz com valor padrão obtido da literatura)		25,86					
t tabelado com 95% de confiabilidade					4,303		
Diferença em módulo do valor teórico com a valor médio a 1Hz (%)		3,39	2,63	2,63			
Média da diferença (%)					2,88		

Observa-se, ainda, que os dados apresentam uma diferença estatística entre as Tgs das amostras e a Tg referência (t_{calc} é maior que t_{tab}), para o nível de confiança de 95%. Isto, provavelmente, se deve aos efeitos da radiação UV sobre a matriz polimérica.

Quando da comparação da média dos resultados obtidos pelo modo de frequências multiplexadas à $10^{o}C.min^{-1}$ e à $3^{o}C.min^{-1}$, observa-se que estas se

apresentam homogêneas para um grau de confiança de 95% (F_{calc} é menor que F_{tab}). Além disso, o valor de t calculado (t_{calc}) é menor que t tabelado, ou seja, os métodos são estatisticamente iguais ao mesmo nível de confiança (Tabela 36).

Tabela 36: Valores de F, t de variância homogênea, coeficiente de correlação entre diferentes variáveis obtidos a partir das curvas de DMA no modo de frequências multiplexadas com taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$ em relação ao DMA no mesmo modo de medida com taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$ após exposição à UVA.

Homogeneidade da Variância ($F_{Tabelado}$)	19,000
Homogeneidade da Variância ($F_{Calculado}$)	0,5385
t tabelado para 95% de confiabilidade	4,303
teste t (variância homogênea)	1,773

CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Diante dos resultados obtidos a partir deste trabalho, podem-se destacar as seguintes conclusões:

- Os resultados obtidos das análises de DMA quando utilizada taxa de aquecimento de $3^{o}C.min^{-1}$, mostram que o programa de medida de frequências multiplexadas apresenta boa concordância entre os dados gerados via algoritmo com os dados experimentais obtidos nas análises multifrequências. Desta forma, pode-se validar o uso do método de DMA de frequências multiplexadas e afirmar que o mesmo gera dados confiáveis, apresentando boa concordância com os resultados fornecidos pelo método convencional de multifrequências, com a vantagem de ser mais rápido que o convencional;
- Os dados obtidos via método de frequências multiplexadas, quando utilizada a taxa de aquecimento de $3^{o}Cmin^{-1}$, apresentam boa concordância com os dados gerados no mesmo modo com taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$. Consequentemente, pode-se também validar o uso do método de DMA de frequências multiplexadas a taxas elevadas de aquecimento que, além de gerar dados confiáveis das propriedades viscoelásticas de compósitos poliméricos de fibras de carbono/resina epóxi FT145-12”-F584/T300 também reduz o tempo de análise;
- Os resultados mostram que os valores obtidos no TMA apresentam boa concordância entre si e uma relação com os dados gerados via DMA. É possível determinar uma relação de causalidade, isto é: quantificar a mudança observada em uma das variáveis quando a outra se altera por meio de regressão linear simples determinando-se uma equação da reta a partir do método dos mínimos quadrados. Consequentemente, pode-se validar o uso do equipamento TMA como ferramenta de desenvolvimento de metodologia para gerar dados

confiáveis na obtenção das temperaturas de transição vítrea de compósitos poliméricos de fibras de carbono/resina epóxi;

- Com nível de 95% de confiança, a homogeneidade das variâncias e os valores de t calculado (t_{calc}) entre as duas médias (DSC e DMA) demonstram que t_{calc} é menor que t tabelado, ou seja, quando comparados, ambos os métodos são estatisticamente iguais, ou seja, os método são equivalentes, pois não existem diferenças críticas entre eles. Consequentemente, pode-se validar os resultados de temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos de fibras de carbono/resina epóxi obtidos no equipamento DMA;
- Os resultados provenientes de amostras condicionadas higrotermicamente demonstram que a exposição a níveis elevados de umidade e temperatura, mesmo quando expostas em curtos períodos de tempo, promove degradação da interface fibra/matriz dos compósitos poliméricos de fibras de carbono/resina epóxi estudados neste trabalho;
- Os resultados do condicionamento por imersão em querosene de aviação demonstram que, em curto prazo e a temperatura ambiente, o compósito polimérico de fibras de carbono/resina epóxi estudado não apresenta degradação significativa. Consequentemente, em curto prazo, o uso deste compósito não tem restrições neste tipo de ambiente;
- A exposição à radiação UV mostra uma variação dos valores de Tg. Isto pode indicar uma degradação parcial do compósito estudado. Consequentemente, a exposição prolongada do compósito de fibras de carbono/resina epóxi a condições ambientais com elevada incidência de radiação UVA não é recomendada.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

- Aplicar o estudo estatístico nos valores de módulos obtidos por DMA a partir das diferentes metodologias propostas no presente trabalho;

- Aplicação do método de frequências multiplexadas em outro tipo de matriz polimérica, como termoplásticos e elastômeros, ou compósitos processados com outros tipos de reforços (fibras de vidro e aramida) visando avaliar a possibilidade de uma validação universal na área de materiais compósitos;
- Realizar um estudo da variável tempo para a exposição a agentes ambientais diversos, envolvendo choque térmico e a exposição a outros solventes;
- Aplicar o método de superposição tempo-temperatura visando estimar a vida útil dos compósitos poliméricos.

5.3 Produção Técnico-Científica gerada (congressos)

BANDEIRA, C. F., B.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L. **Aplicação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos.** 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECIMAT, Campos do Jordão – SP, 2010.

BANDEIRA, C. F.; PEREIRA, A. C.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L. **Comparação dos valores de transição vítrea de compósito polimérico obtidos via TMA e DMA.** 11º Congresso Brasileiro de Polímero – Campos do Jordão - SP, 2011.

COSTA, A.; BANDEIRA, C. F.; NARITA, N. E.; PARDINI, L. C.; Botelho, E. C. **Soldagem compósitos carbono. Comparação não soldado – soldado.** V Congresso brasileiro de Carbono – Rio de Janeiro - RJ, 2011.

NOHARA, B. L.; EDWARDS, E. R.; BANDEIRA, C. F.; BOTELHO, E. C. **Influência da introdução de NTC nas propriedades térmicas de compósitos nanoestruturados de PI/NTC**. 11º Congresso Brasileiro de Polímero – Campos do Jordão - SP, 2011.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUD, J. **Mechanics of composite materials**. Amsterdam: Elsevier, 1991.

ABRAMS, C. B. **SW. IR TUTOR**. Columbia: Columbia University and PerkinElmer, 1992. 1 CD-ROM.

ALMEIDA, C. N. **Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi DGEBA/etilenodiamina modificado com nanoplataformas de silsesquioxano substituidas com grupos esteres.** 2005. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL COMITEE. **Engineered materials handbook:** engineering plastics. USA: ASM International, 1987. v. 2

AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL COMITEE. **Engineered materials handbook:** composites. USA: ASM International, 2001. v. 21

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 3171**: standard test methods for constinuent content of composite material. U.S., 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 3418**: standard test method for transition and enthalpies of fusion ad crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. U.S., 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 4065**: standard practice for plastics: dynamic mechanical properties, determination and report of procedure. U.S., 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 5229/D 5229M: s**tandard test method for moisture absorption properties and equilibrium conditioning of polymer matrix composite materials. U.S., 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 5418**: standard test method for plastics: dynamic mechanical properties: in flexure (Dual-Cantilever Beam). U.S., 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 7028**: standard test method for glass transition temperature (DMA Tg) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA). U.S., 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM E 2550**: standard test method for thermal stability by thermogravimetry. U.S., 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM E 472**: practice for reporting thermoanalytical data. U.S., 1986.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM G 155**: standard practice for operating xenon arc light apparatus for exposure of non-metallic materials. U.S., 2005.

ASHBEE, K. H. G. **Fundamental principles of fiber reinforced composites.** 2th. Ed, Lancaster, PA: Technomic, 1993. 372p.

BANDEIRA, C. F.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L. Aplicação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010, Campos do Jordão, **Anais…** Campos do Jordão: CBCiMat, 2010. 1 CD-ROM.

BARNEY, R. H. et al. Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**, Washington, v.95, n.5, p.1409-1995, july 1995.

BAUER, R. S. Application of epoxy resins in advanced composites. In: INTERNATIONAL SAMPLE SYMPOSIUM AND EXHIBITION, 34., 1989, Reno**. Proceedings**…Covina: SAMPE, 1989. p. 1889-1900

BEINE, C. **Diamond DMA Service Training – Basic Theory**, Manual, Connecticut PerkinElmer, 2003. 1 CD-ROM.

BERRY, N. et al. **Avaliação da degradação térmica da resina epóxi pura e modificada**. In: CONFERÊNCIA DE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6, 2002, Salvador. Disponível em: <www.aaende.otg.ar/sitio/biblioteca/material/PDF/COTE109.pdf>. Acesso em: 5 Jun. 2010.

BISMARCK, A.; HOFMEIER, M.; DÖRNER, G. Effect of hot water immersion on the performance of carbon reinforced unidirectional poly(ether ketone) (PEEK) composites: stress rupture under end-loaded bending. **Composites: Part A**, Amsterdam: Elsevier, v.38, n.2, p. 407 - 426, 2007.

BOTELHO, E. C. **Compósitos aeronáuticos processados a partir de fibras de carbono impregnadas com poliamida 6/6 via processo de polimerização interfacial.** 2002. 186f. Tese (Doutorado em Ciência – Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

BOTELHO, E. C. **Estudo reológico de resinas fenólicas e furfurílica na obtenção de materiais carbonosos.** 1998. 160f. Dissertação (Mestrado em Ciência – Física de Plasma) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.

BOTELHO, E. C. et al. Processing and hygrothermal effects on viscoelastic behavior of glass fiber/epoxy composites. **Journal of Materials Science**, Shenyang, v.40, n.14, p. 3615 -3620, 2005.

BOTELHO, E. C.; PARDINI, L. C.; REZENDE, M. C. Hygrothermal effects evaluation using the Iosipescu shear test for glare laminates. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, Rio de Janeiro, v.30, n.3, p.213-220, 2008.

BOTELHO, E. C.; PARDINI, L. C.; REZENDE, M. C. Hygrothermal effects on the shear properties of carbon fiber/epoxy composites. **Journal Materials Science**, Shenyang, v.41, n.21, p.7111-7118, 2006.

BURAKOWSKI, L.; REZENDE, M. C. Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósito poliméricos. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.11, n.2, p.51-57, 2001.

CALLISTER JUNIOR, W. D. Compósitos. In: **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. cap.17, p.360-363.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Fundamentos da ciência engenharia de materiais**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 724p.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Materials science and engineering**. New York: John Wiley, 1997. 828p.

CÂNDIDO, G. M. **Influência do condicionamento ambiental na resistência à delaminação de borda livre em compósitos avançados**. 2001. 202f. Tese (Doutorado em Ciência – Tecnologia de Fabricação) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2001.

CÂNDIDO, G. M.; REZENDE, M. C.; ALMEIDA, S. F. M. Hygrothermal effects on the tensile strength of carbon/epoxy laminates with molded edges. **Materials research**, São Carlos, v.3, n.2, p.11-17, 2000.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Análise dinâmico-mecânica para sistemas poliméricos: parte1: o amortecimento (tan δ). **Revista da ABPol**, São Carlos, p.36-40, maio 1991.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros:** um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: ArtLibre, 2004. 183p.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**: São Paulo: ArtLiber, 2007. 448p.

CARBON FIBER. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/File: Cfaser_ haarrp.jpg >. Acesso em: 27 jun. 2009.

CARVALHO, A. **Como medir a cura:** cura e pós cura de resinas poliéster e viniléster. São Paulo: ArtLiber, 2002. 289p.

CASSU, S.; N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.28, n.2, p.225-263, 2005.

CATSIFF, E.; TOBOLSKY, A. V. Stress relaxation of polysobutylene in the transition region (1,2). **Journal of Colloid Science**, Amsterdam, v.10, n.4, p. 375-392, 1955.

CHOI, H. S. et al. Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments. **Composites**: applied science and manufacturing, Amsterdam: Elsevier, v.32, n.5, p.709-720, may 2001.

CLINT, J. H. Adhesion and components of solid surface energies. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v.6, n.1, p.28-33, 2001.

COMPOSITE materials handbook: polymer matrix composites materials properties. US: Department of defense, 2002. v. 2 . 529p. (MIL-HDBK-17-2F)

COSTA, M. L. **Efeitos do conteúdo de vazios no comportamento mecânico de compósitos avançados carbono/epóxi e carbono/bismaleimida.** 2002. 201f. Tese (Doutorado em Ciência - Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

COSTA, M. L. **Estabelecimento da parâmetros de processamento de compósitos estruturais via análises térmicas e viscosimétricas.** 1998. 162f. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.

COSTA, M. L. et al. Structural carbon/epoxy prepregs properties comparison by thermal and rheological analysis**. Polymer-Plastics Technology and Engineering**, Philadelphia, v.45, n.10, p.1143-1153, 2006.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; ALMEIDA, S. F. M. Influência da porosidade na resistência à compressão de compósitos de fibra unidirecional de carbono/epóxi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 7., 2001, Gramado, **Anais…** Gramado: CBPol, 2001. 1 CD-ROM.

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

COSTA, Z. S. **Influência do SiO2 nas propriedades mecânicas da DGEBA.** 2009. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

CUNHA, J. A. P.; COSTA, L. M.; REZENDE, C. M.; Influência de Diferentes Condições Higrotérmicas na Resistência à Tração de Compósitos de Fibra de Carbono/Epóxi Modificada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, vol.16, n.3, p.193 - 201, 2006.

CUNHA, J. A. P. **Estudo do comportamento mecânico de compósitos poliméricos termorrígidos em atmosfera salina e condicionamento higrotérmico**. 2004. 116f. Dissertação (Mestrado em Ciência - Física e Química de Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.

DAMATO, C. A. **Efeito do condicionamento ambiental nas propriedades de cisalhamento e viscoelásticas de compósitos híbridos metalfibra**. 2010, 143f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

DELMONTE, J. D. **Thechnology of carbon and graphite fiber composites.** Malabar, FL: Robert E. Krieger, 1987, 452p.

DENG, B. L. et. al. The curing reaction and physical properties of DGEBA/DETA epoxy resin blended with propyl ester phosphazane. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.74, n.1, p.229-237, 1999.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 51007**: general principles of differential thermal analysis, GERMANY, 1994.

DIACENCO, A. A . **Modelagem por elementos finitos de materiais compósitos estruturais incorporando material viscoelástico para o controle passivo de vibração e ruído.** 2010. 81f. Dissertação (Mestrado em Materiais para engenharia - Polímeros e Semi-condutores) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.

DILSIZ, N.; WIGHTMAN, J. P. Effect of acid-base properties of unsized and sized carbon fibers on fibers/epoxy matrix adhesion. **Colloids & Surfaces A**, Amsterdam, v.164, n.2-3, p.325-336, 2000.

EPÓXI. Disponvíel em: <http://redalyc.uaemex.mx/pdf/470/47016116.pdf>. Acesso em :10 fev. 2011.

EPÓXI. Disponível em: <http://www.gspolymers.com/MSDS%20PAGES%20/GSP%20EP200.pdf>. Acesso em: 5 jun. 2010.

FARIA, A. W. **Modelagem por elementos finitos de placas compostas dotadas de sensores e atuadores piezoelétricos:** implementação computacional e avaliação numérica**.** 2006. 152f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

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

FARIA, P. C. **Estudo sobre a furação de compósitos de resina epóxi reforçada com fibras de vidro.** 2007. 231f. Tese (Doutor em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

FERRY, J. A. **Viscoelastic properties of polymers**. 3rd ed. New York: John Wiley 1980. 672p.

FILGUEIRAS, P. R.; SAD, C. M.; CATRO, E. V. R. **Curso de estatística básica**. Vitória: Lab PETRO-DQUI-UFES, 2007. 28p.

GOERTZEN, W. K.; KESSLER, M. R. Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair. **Composites part B: engineering**, Amsterdam: Elsevier, v.38, n.1, p.1-9, jan. 2007.

GUPTA, V. B.; DRZAL, L. T.; RICH, M. J. The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.30, n.11, p.4467- 4493, 1986.

HARPER, B. D.; STAAB, G. H.; CHEN; R. S. A note on the effects of voids upon the hygral and mechanical properties of AS4/3502 graphit/epoxy. **Journal of Composite Materials**, Thousand Oaks - USA, v.21, n. 3, p.280-289, 1987.

HATAKEYAMA,T.;QUINN, F.X. **Thermal analysis fundamentals and applications to polymer science.** Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 158 p.

HAYES, B. S.; GILBERT, E. N.; SEREFINS, J. C. Scaling complications of dual temperature cure resin prepreg systems in airplane part manufacture. **Composites Part A:** applied science and manufacturing, Amsterdam: Elsevier, v.31, n.7, p.717-725, july 2000.

HERGENROTHER, P. M. Development of composites, adhesives and sealants for high-speed commercial airplane. **Sample Journal**, Thousand Oaks – USA, v. 36, n.1, p.30-41, jan./feb. 2000.

HERNANDES, C. **Caracterização e seleção de sistemas de resina epóxi para a utilização em compósitos de aplicação aeroespacial.** 1995. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São Jose dos Campos, 1995.

HEXCEL CORPORATION. **HexPly® F584TM – Resin Systems for Advanced Composites**. Product Data, p.1-4, U.S., Oct., 2005. 1 CD-ROM.

HULL, D. **An introduction to composite materials.** 2.ed**.** Cambridge University Press, 1996. 344p.

HUMMEL, D. O. **Atlas of polymer and plastics analysis**. Munich: Verlag Chemie, 1984. 671p.

ICHIMURA, Y. **The anisotropy of thermal expansion and shrinkage.** Tóquio: SII NanoTechnology Inc.,TA n.21, jun 1985. Disponível em: <http://www.siint.com/en/documents/technology/thermal_analysis/application_TA_021e.pdf>. Acesso em: 27 jun. 2009.

INTERNATIONAL CONFEDERATION OF THERMAL ANALYSIS. In: ICTAC Nomeclature Committee. **2006 ICTAC Nomeclature of thermal analysis**. Brasil, August, 2006.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION. **ISO 6721-1**: plastics determination of dynamic mechanical properties – Part 1: general principles. Suíça, 2001.

ISHAI, O. Environmental effects on deformation, strength, and degradation of unidirectional glass-fiber reinforced plastics**:** II experimental study. **Polymer Engineering and Science**, Chichester, v.15, n.7, p.491-499, 1975.

KATO, H.; NAKAMURA, N. **Dynamic viscoelasticity apparatus**. US.5452614, September 26, 1995.

KEUSCH, S.; HAESSLER, R. Influence of surface treatment of glass fibers on the dynamic mechanical properties of epoxy resin composites. **Composites:** part A, Amsterdam: Elsevier, v.30, n.8, p.997-1002, aug.1999.

KIRK, G. E. **The composite aeroengineer reinforced composites**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE, 3.,1988, Liverpool. Liverpool**:** Universidad of Liverpool, 1988. p.1-2

KUMAR, B. G.; SINGH R.P.; NAKAMURA, T. Degradation of carbon fiber-reinforced epoxy composites by ultraviolet radiation and condensation. **Journal of Composite Material**s, Thousand Oaks – USA, v.36, n.24, p. 2713-2733, 2002.

LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE POLÍMEROS E COMPÓSITOS. **Conceitos sobre polímeros**. Disponível em: <http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/r8.htm.> . Acesso em: 10 Fev. 2011.

LEBRÃO, G. W. Fibra de carbono. **Revista Plástico Sul**, Porto Alegre, n.91, dez., 2008. Disponível em: <http:/www.issuu.com/plasticosul/docs/plasticosul_91>. Acesso em: 5 Jun. 2010.

LEE, C. M.; PEPPAS, N. A. Water transport in graphite/epoxy composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.47, n.8, p.1349-1350, 1993.

LEE, H.; NEVILLE, K. **Handbook of epoxy resin**. New York: McGraw-Hill, 1967.

LEITE, E. A. **Avaliação dos riscos ocupacionais provocados pela resina epóxi aos trabalhadores do setor de mármore e granito de Cachoeiro de Itapemirim-ES.** 2006. 102 f. Monografia (Especialização em Perícia Médica) - Universidade Gama Filho,Vitória.2006. Disponível em: <http://www.fundacaounimed.org.br/site/Monografias/Eduardo%20Antonio%20Leite.pdf>. Acesso em: 5 Jun. 2010.

LEVY NETO F.; PARDINI, L.C. Matrizes para compósitos. **Compósitos estruturais**: ciência e tecnologia. São Paulo: Edgar Blucher, 2006. cap. 2, p. 19-23

LINAK, E.; YONEYAMA, K. **Epoxy surface coating**, 2011. Disponível em: <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/592.7000/>. Acesso em: 1 jun. 2011.

LIU, K.; PIGGOTT, M. R. Shear strength of polymers and fibre composites: 1. thermoplastic and thermoset polymers. **Composites**, Amsterdam: Elsevier, v.26, n. 12, p.828-849, 1995.

LUBIN, G. **Handbook of composites**. New York:Van Nostrand Reeinhold, 1982.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros:** determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001. 366p.

MANO, E. B. B; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 208p.

MARK, H. F. et al. **Encyclopedia of polymer science and engineering.** 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. v.6. 864p.

MARSHALL, A. C. Composite structures in homebuilt sport aircraft. In :INTERNATIONAL SAMPLE SYMPOSIUM AND EXHIBITION, 32., 1987. Tokyo. **Proceedings**…Covina: SAMPE, 1987. p.1510-1518 .

MARTINS, G. A. **Estatística geral e aplicada**. 2. ed. São Paulo: Atlas, 2002. 417p.

MAY, C. A. **Epoxy resins chemistry and technology**. Watsonville: Marcel Dekker, 1988. 1242p.

MAYER, S. **Influência do condicionamento ambiental na resistência à tração de laminados de compósitos poliméricos reparados**. 2003. 218 f. Dissertação

(Mestrado em Ciências – Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica , São José dos Campos, 2003.

MAZUMDAR, S. Materials, Product, And Process Engineering. Boca Raton: CRC Press, 2001. 416p.

MAZUR, R. L. **Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/PEKK com aplicações aeronáuticas**. 2010. 140f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá; Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

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

MENDONÇA, P. T. R. **Materiais compostos e estruturas- sanduíche:** projeto e análise. Barueri: Manole, 2005. 656p.

MITCHELL, R. D. Overview of industrial adhesives in the Americas. **Adhesives Age**, Atlanta, v. 39, n.1 , p.26-27, 1996.

MORGAN, R. J. Overview of polymer matrix composites performance and materials development for aerospace application. **Sample Journal**, Thousand Oaks – USA, v.37, n.2, p. 102-107, mar/apr. 2001.

MURAYAMA,T. **Dynamic mechanical analysis of polymeric material.** Amsterdam: Elsevier Scientific, 1978. 231p.

NAIR, S. V.; WONG, S. G.; GOETTLER, L. A. A fracture resistance of polyblends and polyblend matrix Composites, Part I : unreinforced and fibre-reinforced nylon 6,6/ABS polyblends. **Journal of Materials Science**, Shenyang, v.32, n.20, p.5335-5346, 1997.

NAKAMURA, N. **Thermomechanical analyser**. US. 5287749, February 22, 1994.

NETZSCH. **Manual do usuário, SW PROTEUS V1.2.** Selb: Alemanha, 2007. 1 CD-ROM.

NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F. **Mechanical properties of polymers and composites.** Londres: CRC Press, 1974. 580p.

ODAGIRI, N. et al. **Fiber reinforced composite materials**. U.S. 5789073, August 4, 1998.

OFFRINGA, A. R. Thermoplastic Composite – Rapid Processing Applications, Industrial reporting, **Composites: Part A**, Amsterdam: Elsevier, 27A, p.329-336, 1996.

ORTIZ, E. C. **Avaliação do comportamento dinâmico-mecânico de compósito carbono/epóxi/termoplástico em espectro amplo de frequências**. 2008. 174f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São Jose dos Campos, 2008.

PAIVA, J. M. F. et al. Avaliação da temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos reparados de uso aeronáutico. **Polímeros:** ciência e tecnologia, São Carlos: v.16, n.1, p.79-87, jan/mar. 2006.

PAPLHAM, W. P. et al. Absorption of water in polyimide resins and composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.57, n.2, p.133-137, 1995.

PARDINI, L. C.; PERES, R. J. C. Tecnologia de fabricação de pré-impregnados para compósitos estruturais utilizados na indústria aeronáutica**. Polímeros:** ciência e tecnologia, São Carlos, v. 6, n.2, p.32-42, abr/jun. 1996.

PATTERSON, P. S.; SILVA, G. G.; AMARAL, L. O. F. **O cotidiano é meio amorfo:** transição vítrea uma abordagem para o ensino médio. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc20/v20a04.pdf > . Acesso em: 10 fev. 2011.

PIRES, G. et al. Caracterização físico-química e mecânica do sistema ester de esilsexquioxano/ resina epóxi Dgeba/Dietilenotriamina. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v.10, n.2, p.317-330, jun. 2005.

PIRES, G. **Materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/ dietilenotriamina modificado com um éster de silsesquioxano:** propiedades mecânicas e térmicas**.** 2006. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira , 2006.

PITTMAN JUNIOR, C. U. et al. Surface properties of electrochemically oxidized carbon fibers. **Carbon**, Amsterdam, v.37, n.11, p.1797-1907, 1999.

PRIME, R. B. **Thermosets in thermal characterization of polymeric materials**. London: Academic Press, 1981. cap.5, p.435-569

PROCESSING AND FABRICATION TECHNOLOGY. Lancaster: Technomic, 1990. (Delaware composites design encyclopedia, v.3)

Q-Lab Corporation Brochure, **Ultravioleta**, Catalog of Q-Lab Corporation, p.1-3, 2006.

QUINTELLA, C.M. et al. Wettability under imposed flow as a function of the baking temperatures of DGEBA epoxy resin used in crude oil industry. Washington, v. 21, n. 4, p.2311-2316, 2007.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais :**

tecnologia e prática. São Paulo: Artlibre Editora, 2011. 396p.

REZENDE, M. C. **Produção de carbono vítreo em escala de laboratório a partir de resinas furfurílicas e fenólica.** 1991. 200f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

ROCHA, D. F. B. **Obtenção de curvas mestre de compósitos poliméricos estruturais utilizando ensaios dinâmico-mecânicos sob fluência.** 2009. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

RODRIGUEZ, F. **Principles of polymer system**. 3rd ed. Londres: CRC Press, 1989. 760p.

ROMÃO, B. M. V. et al. Caracterização por FT-IR de agentes de cura utilizados em resinas epoxídicas-II-polimercaptana, poliaminoamida e amina modificada. **Polímeros**, São Carlos v.13, n.3, p. 173-180, 2003 .

RUFO, M.; MATTA, F. A evolução dos agentes de cura para resinas epóxi. **Revista Pisos Industriais**, São Paulo, v.1, n.2. 2010. Disponível em: <http://www.pisosindustriais.com.br/materias/noticia.asp?ID=44>. Acesso em: 5 jul. 2010.

SANTOS, J. A. ; GARCIA, R. B. Estudo da adesão interfacial resina epóxi/fibra de carbono por medida de ângulo de contato. **Revista PublICa,** Natal**,** v.3, 2007. Disponível em: <http://www.periodicos.ufrn.br/ojs/index.php/publica/article/viewFile/103/99>. Acesso em: 5 jul. 2010.

SHEN, C. H.; SPRINGER, G. S. Moisture absorption and desorption of composite materials. **In: SPRINGER, G. S. (Ed.) Environmental effects on composite materials**. Westport: Technomic, 1981. v.l cap.7-8

SHIM, S. B. et al. Thermal characterization and comparison of structural prepregs with different cure temperatures. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v.291, n.1-2, p.73-79, 1997.

SICHINA, W. J. **Applications of the time-temperature superposition principle.** Glascow: Catalog of Du Pont. Applications Brief 99, 1999. 4p.

SII NanoTechnology Inc. **Dynamic Mechanical Spectrometer – EXSTAR series Thermal Analyzers.** Tóquio: Catalog of SII NanoTechinology Inc., 2009. p.9-10.

SILAEX COM BR. **Informativo sobre resina epóxi**. 1985. Disponível em: <http://www.silaex.com.br/epoxi.htm>. Acesso em: 5 Jun. 2010.

SMITH, A. L. **Applied infrared spectroscopy**. New York: John Wiley, 1979. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000300007>. Acesso em: 6 Jun. 2010.

SOUZA, P. P.; SILVA, G. G.; AMARAL, L. O. F. O cotidiano é meio amorfo: transição vítrea – uma abordagem para o ensino médio. **Revista Química Nova na Escola**, São Paulo, n.20, Nov. 2004. Disponível em: < http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc20/v20a04.pdf>. Acesso em: 6 Jun. 2011.

TA Instruments Brochure. **Thermal Analyses**, Catalog of Du Pont, 2008, p.85-99.

TANOGLU, M. et al. Effects of thermoplastic performing binder on the properties of S2-glass fabric reinforced epoxy composites. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, Amsterdam, v.21, n.3, p.187-195, 2001.

THERMAL ANALYSIS & SURFACE SOLUTIONS. **Prediction of polymer damping properties by DMA and master curves.** Germany: Application Note AN46 of SII NanoTechinology Inc., p.1-4, 2005. Disponível em: <

http://www.thass.org/DOWN/applications/App_SIINT/An%2046.pdf>. Acesso em: 6 Jun. 2010.

THOMASON, J. L. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: I Sample preparation, avoid content and interfacial strength. **Composites**, Amsterdam: Elsevier, v.26, n.7, p.467-475, 1995a.

THOMASON, J. L. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: I Sample preparation, avoid content and interfacial strength. **Composites**, Amsterdam: Elsevier , v.26, n.7, p.467-475, 1995b.

TITA, V. **Análise dinâmica teórica e experimental de vigas fabricadas a partir de materiais compósitos poliméricos reforçados**. 1999. 134f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

TOBOLSKY, A. V. **Properties and structure of polymers.** New York: Wiley, 1955. 356p.

TURPIN, R. L. **Production of thermoset composites containing thermoplastic**. U.S. 494195, Sep. 4, 1990.

WANG, J. Y.; PLOEHN, H. J. Dynamic mechanical analysis of the effect of water on glass bead-epoxy composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.59, n.2, p.345-357, jan. 1996.

WETTON, R. E.; MARSH, R. D. L.; VAN-DE-VELDE, J. G. Theory and application of dynamic mechanical thermal analysis. **Thermochinica Acta**, Amsterdam, v.175, n.1, p.1-11, feb.1991.

WINGARD, C. D. Characterization of prepreg and cured epoxy/fiberglass composite

material for use in advance composite piping system. **Thermochinica Acta**, Amsterdam, v.357-358, p.293-301, 2000.

WOLFF, E. G. Moisture effects on polymer matrix composites. **Sample Journal**, Thousand Oaks – USA, v. 29, n.3, p.11-19, may./jun. 1993.

WONG, T. C. BOUTMAN, L. J. Water in epoxy resins part II. Diffusion mechanism. **Polymer Engineering and Science**, Chichester, v.25, n.9, p.529-534, Jun. 1985.

YANN, R.; DAMIEN, D.; RACHID, E. G.; PATRICK, F. Anisotropy of hygrothermal damage in fiber/polymer composites: Effective elasticity measures and estimates. **Mechanics of Materials**, Amsterdam, vol.38,n.12, p.1143 - 1158, 2006.

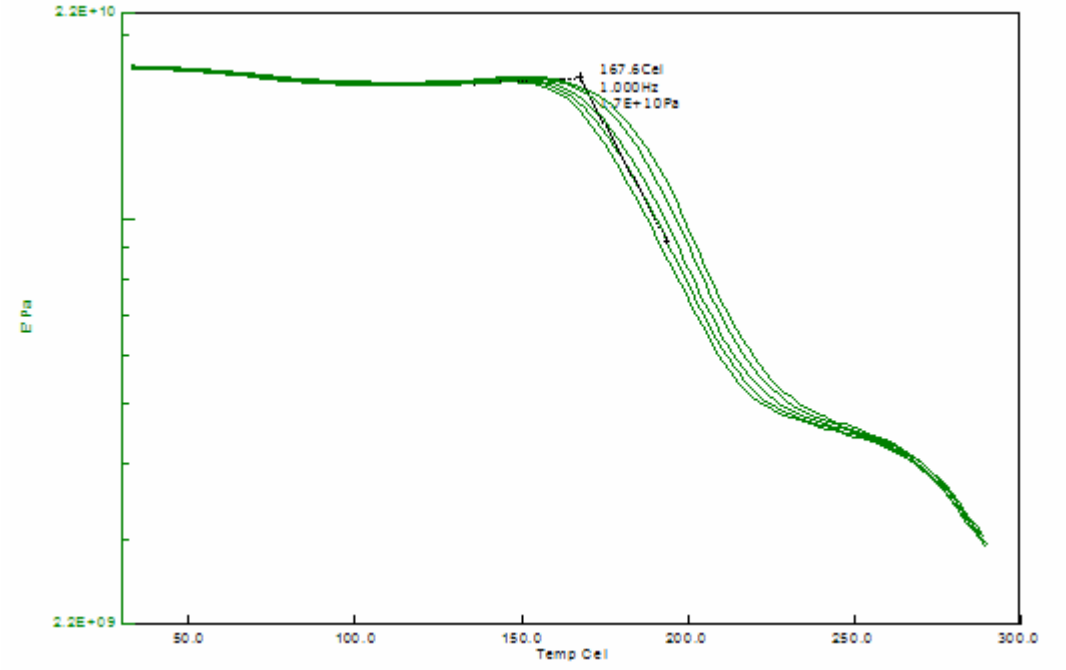
ZAPAROLLI, D. Escassez global de resina mantêm preços elevados. Química e Derivados. mar 2010. Disponível em: <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd453/tintas_epoxi1.html> .Acesso em: 5 Jun. 2010.

APÊNDICE 1 – Curvas de DMA do compósito de fibra de carbono/resina epóxi representativa de outras 2 amostras

Equipamento:DMS
Epóxi–SECA AM1
Método:Multifreqência
Módulo de armaz. (E')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

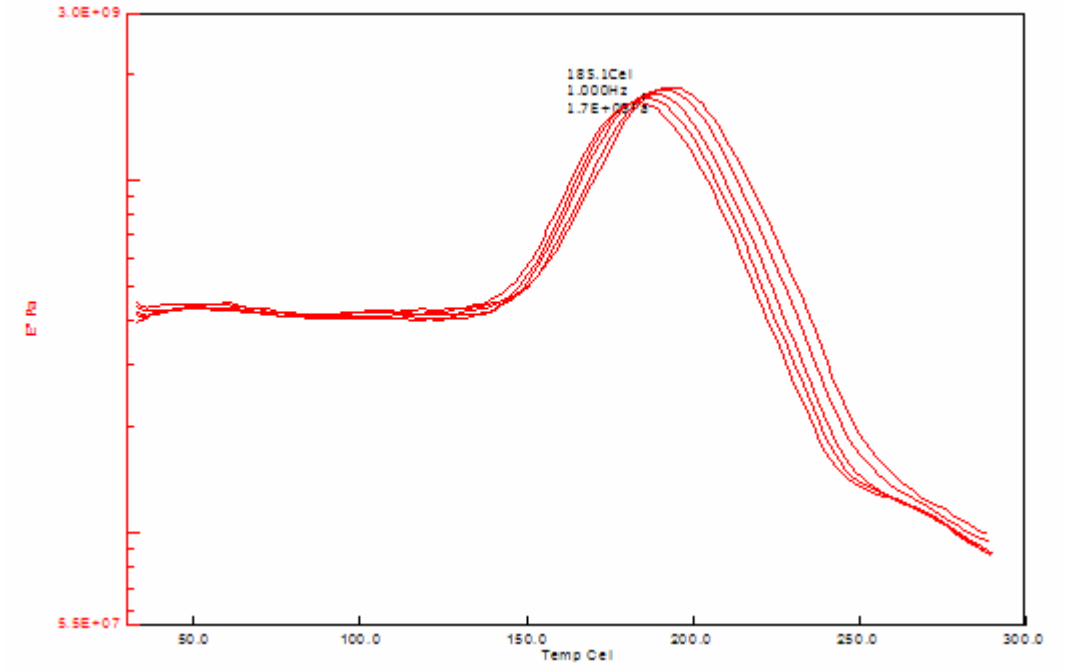
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS
Epóxi–SECA AM1
Método:Multifreqência
Módulo de perda (E'')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

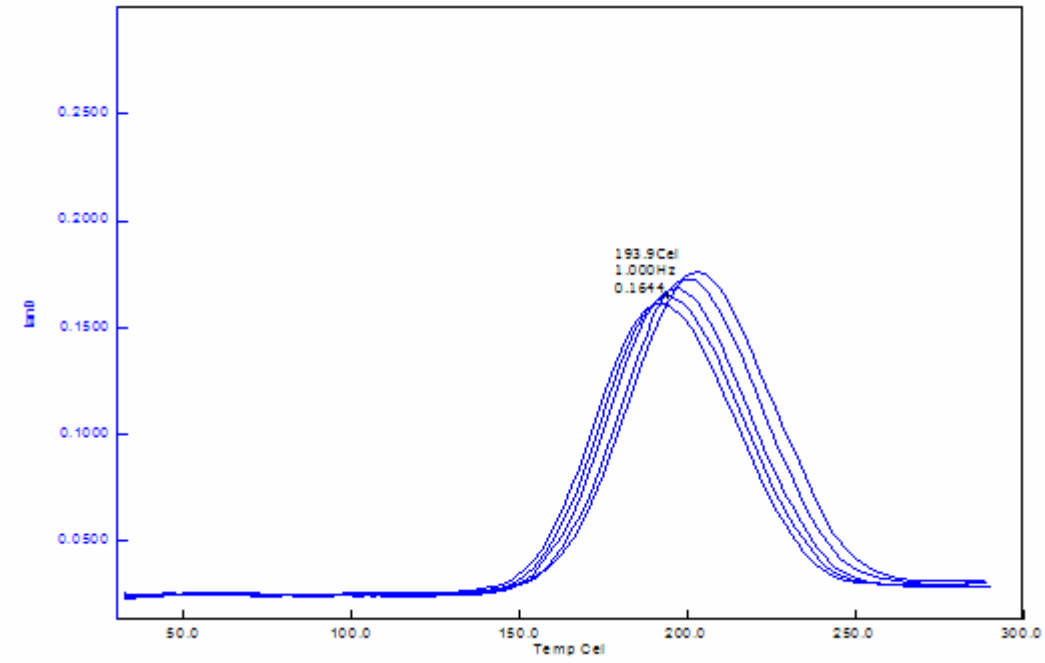
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Epóxi–SECA AM1
Método:Multifreqência Tanδ

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

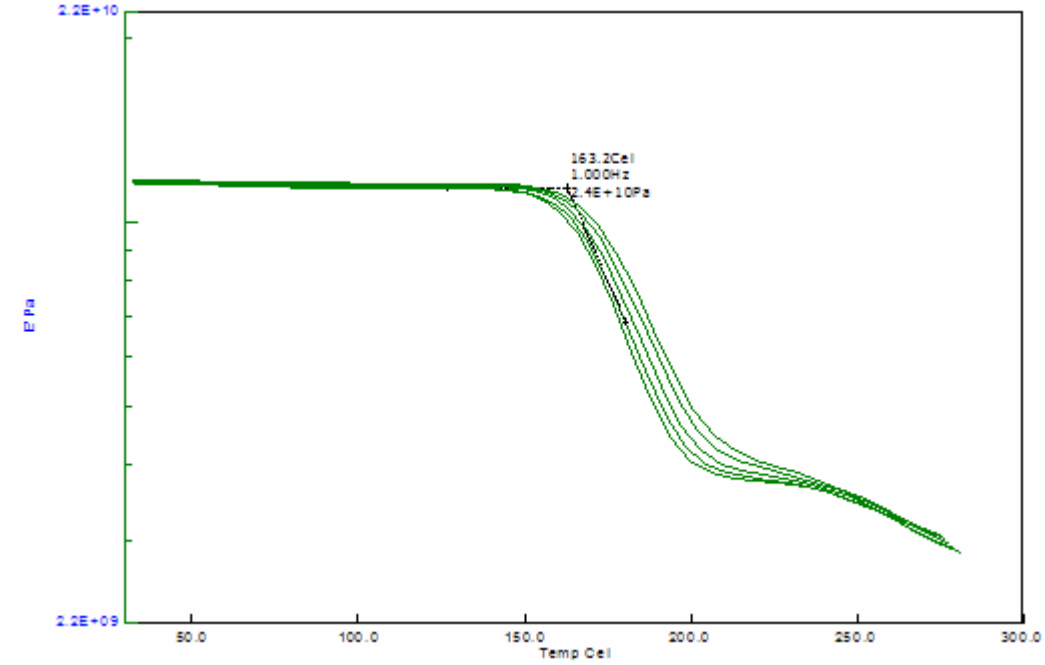
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Epóxi–SECA AM2
Método:Multifreqência Módulo de armaz. (E')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

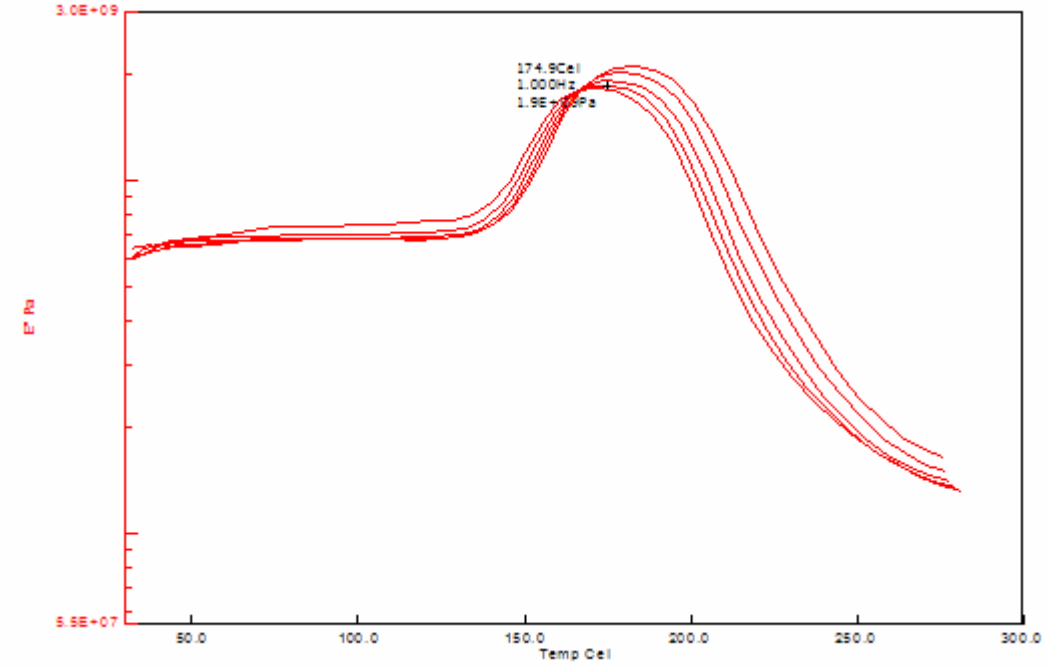
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Epóxi–SECA AM2
Método:Multifreqência
Módulo de perda (E'')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

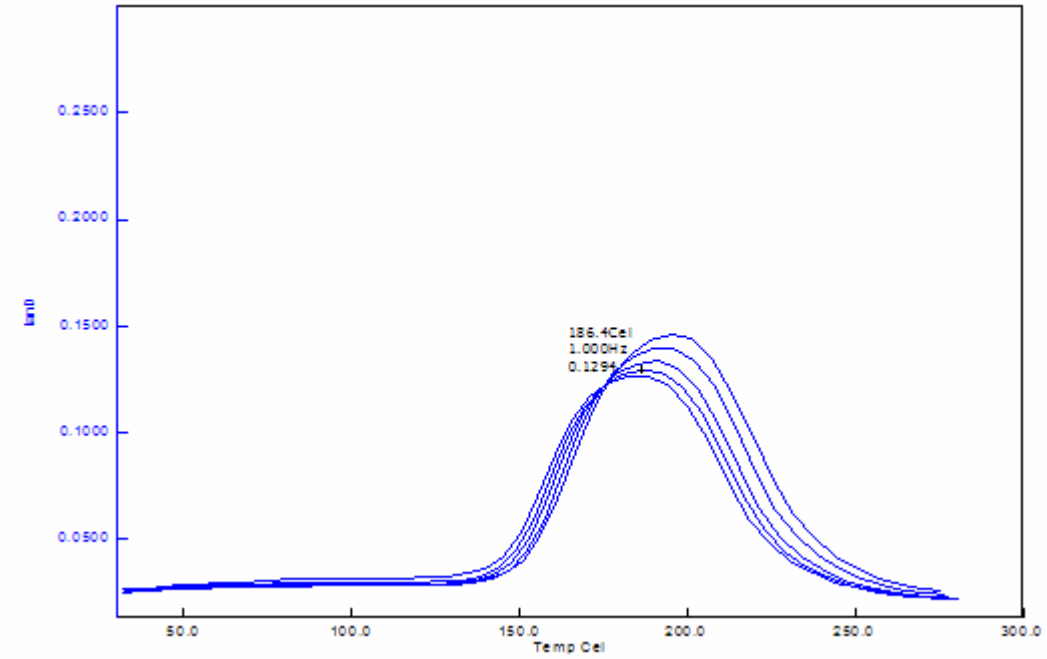
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Epóxi–SECA AM2
Método:Multifreqência
Tanδ

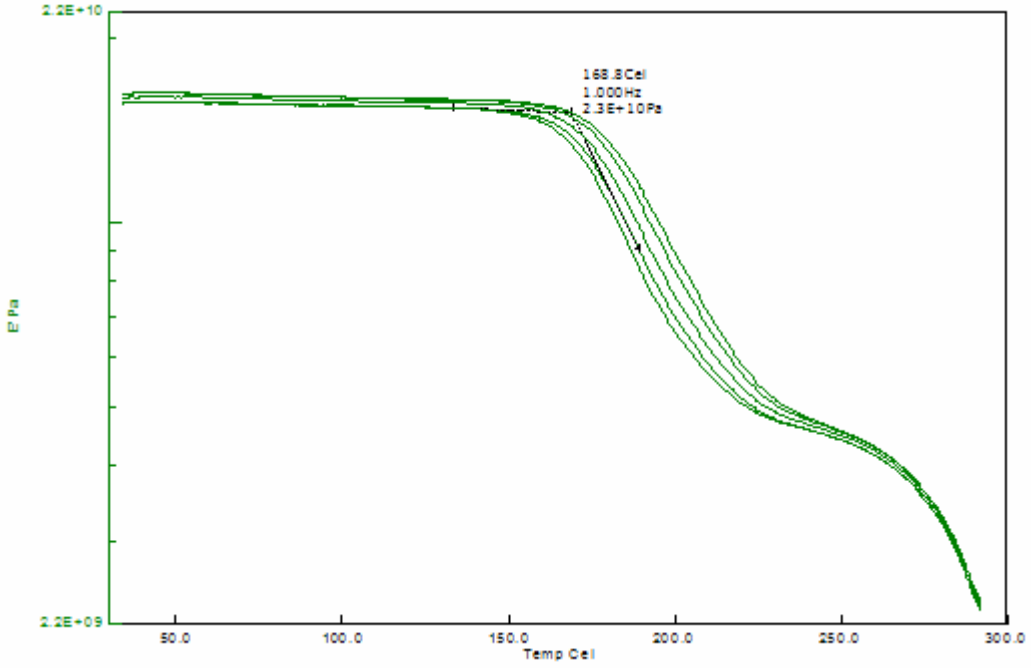
Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



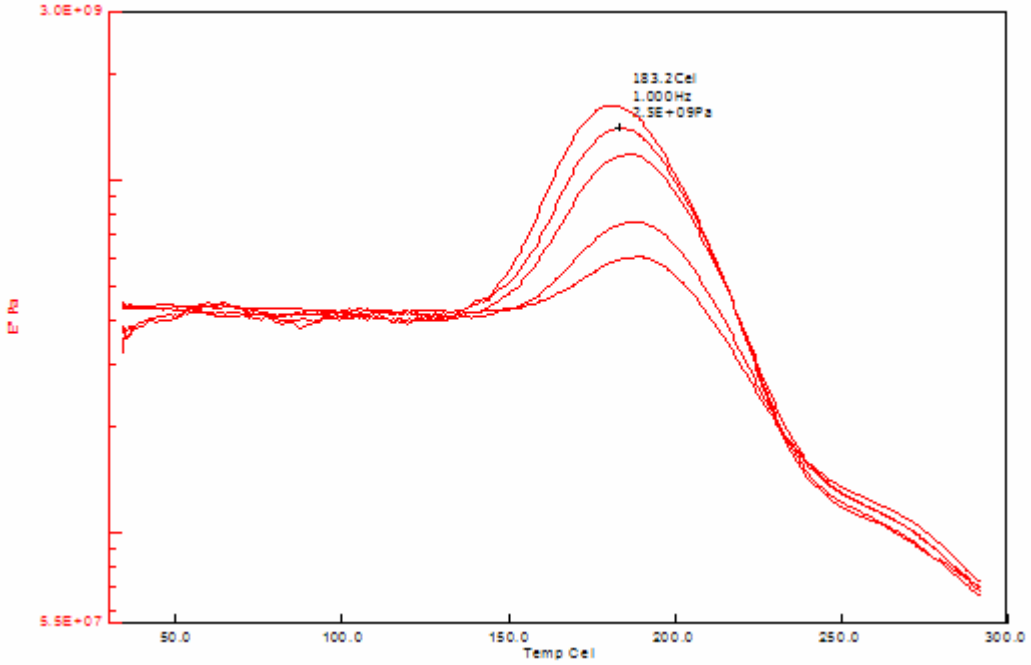
Equipamento:DMS Epóxi–SECA AM1
Método:Synthetic-Oscillation
Módulo de armazenamento (E')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz

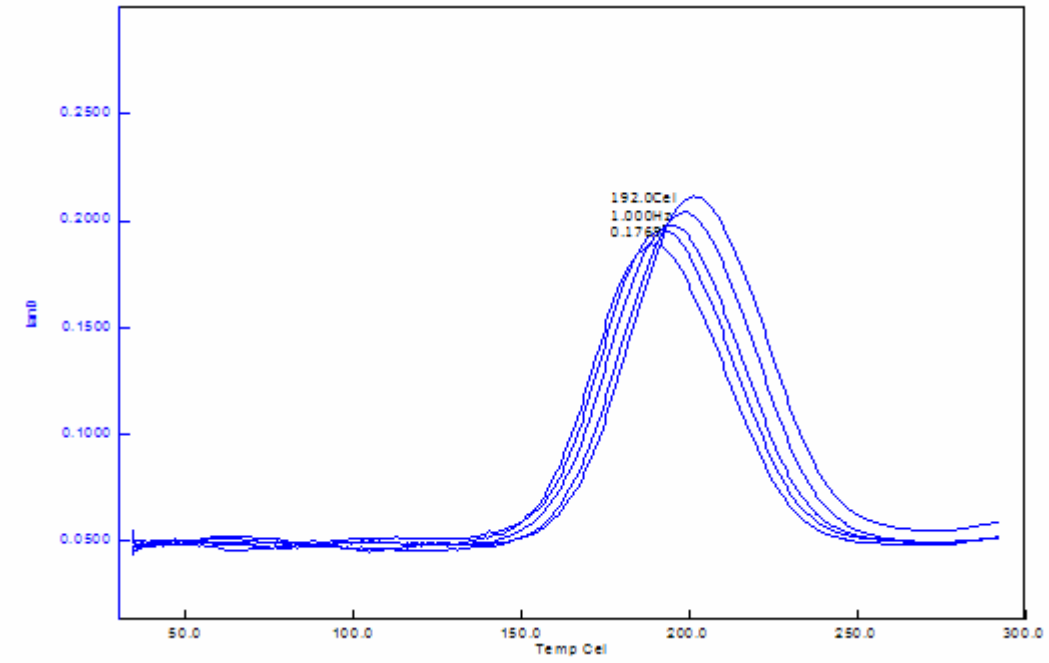


Equipamento:DMS Epóxi–SECA AM1
Método: Synthetic-Oscillation
Módulo de perda (E'')

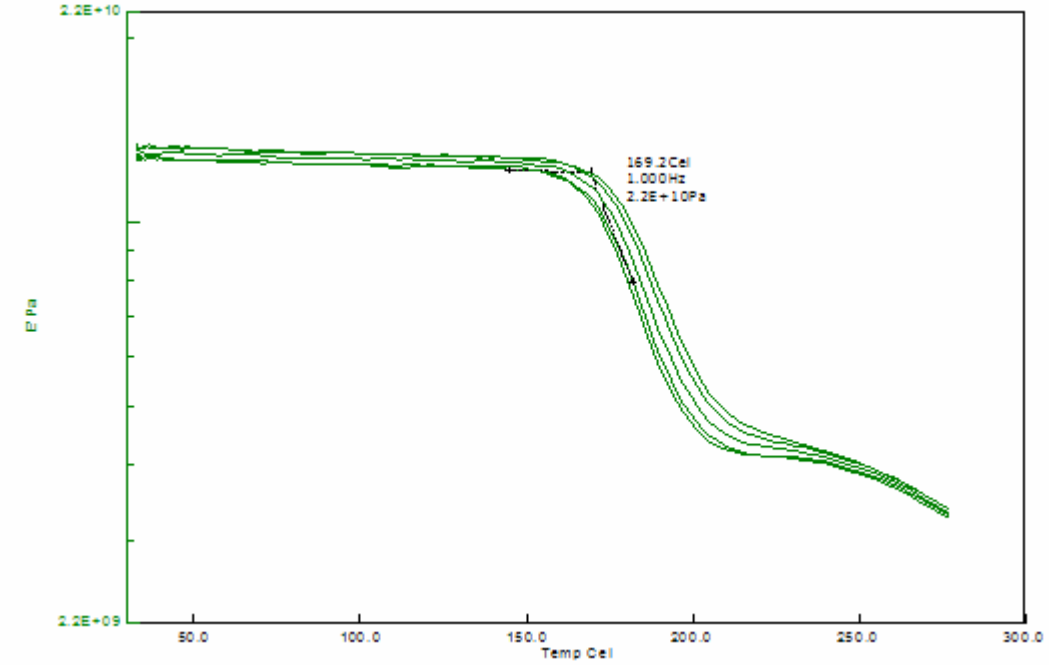
Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Epóxi–SECA AM1
Método: Synthetic-Oscillation Tanδ
Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz

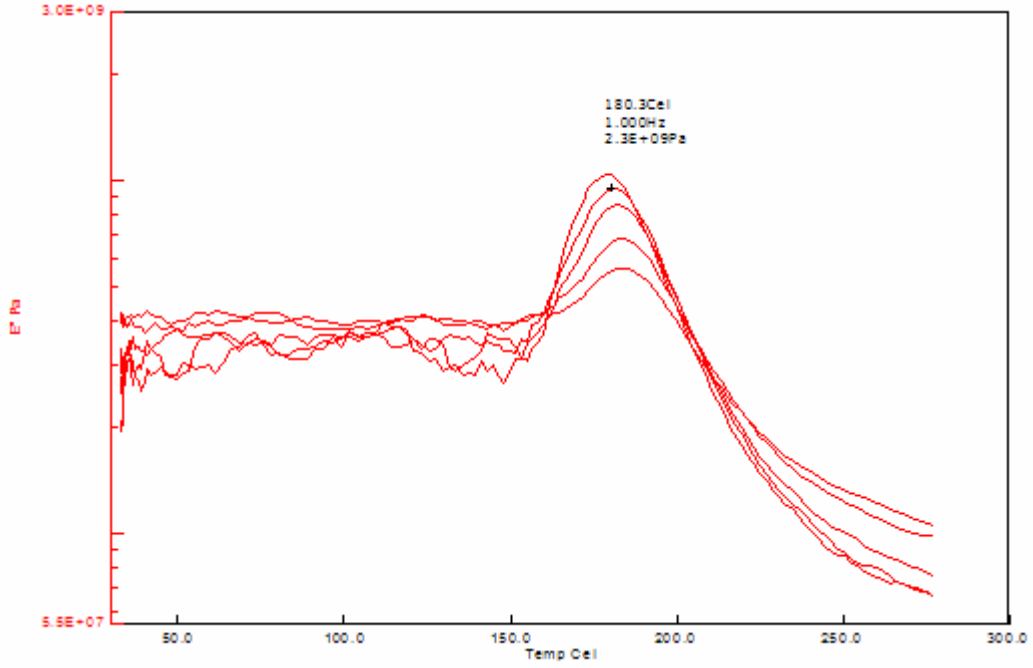


Equipamento:DMS Epóxi–SECA AM1
Método: Synthetic-Oscillation Módulo de armazenamento (E')
Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



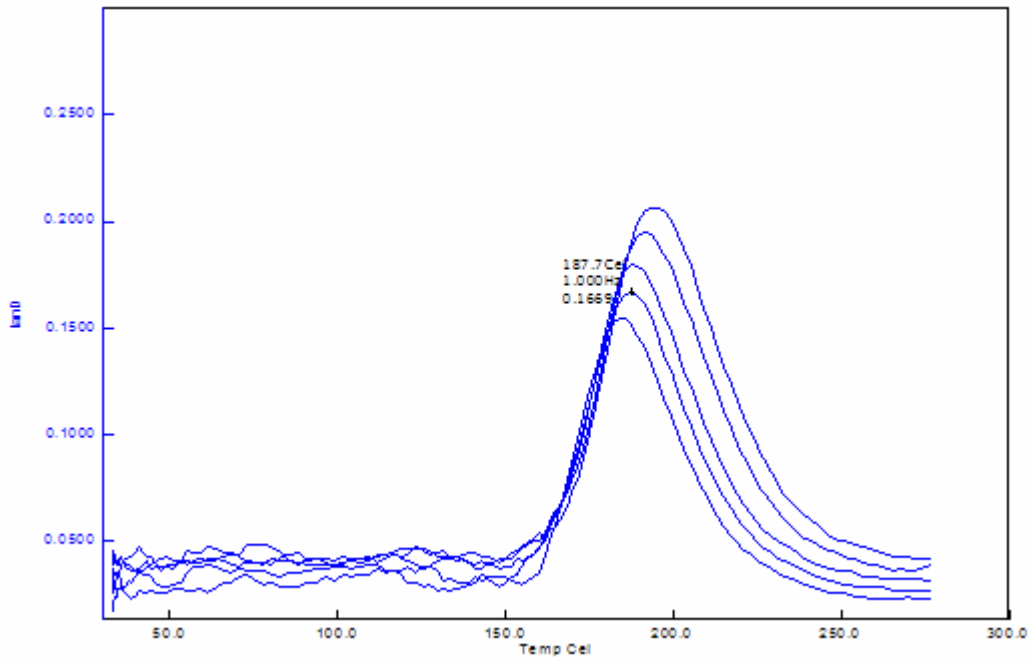
Equipamento:DMS Epóxi–SECA AM1
Método: Synthetic-Oscillation
Módulo de perda (E'')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



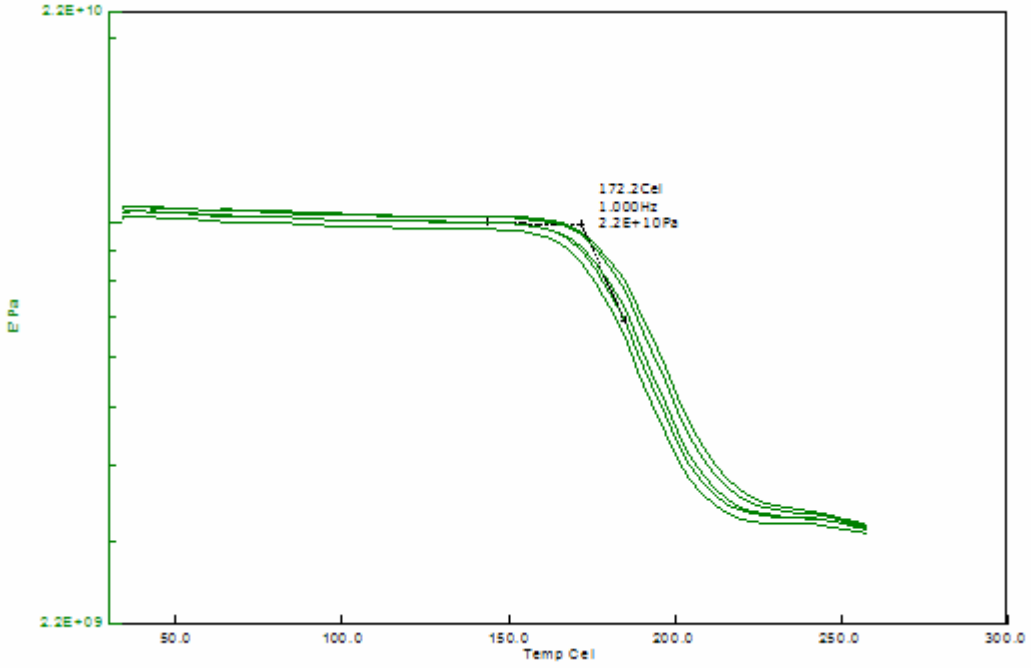
Equipamento:DMS Epóxi–SECA AM1
Método: Synthetic-Oscillation
Tanδ

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



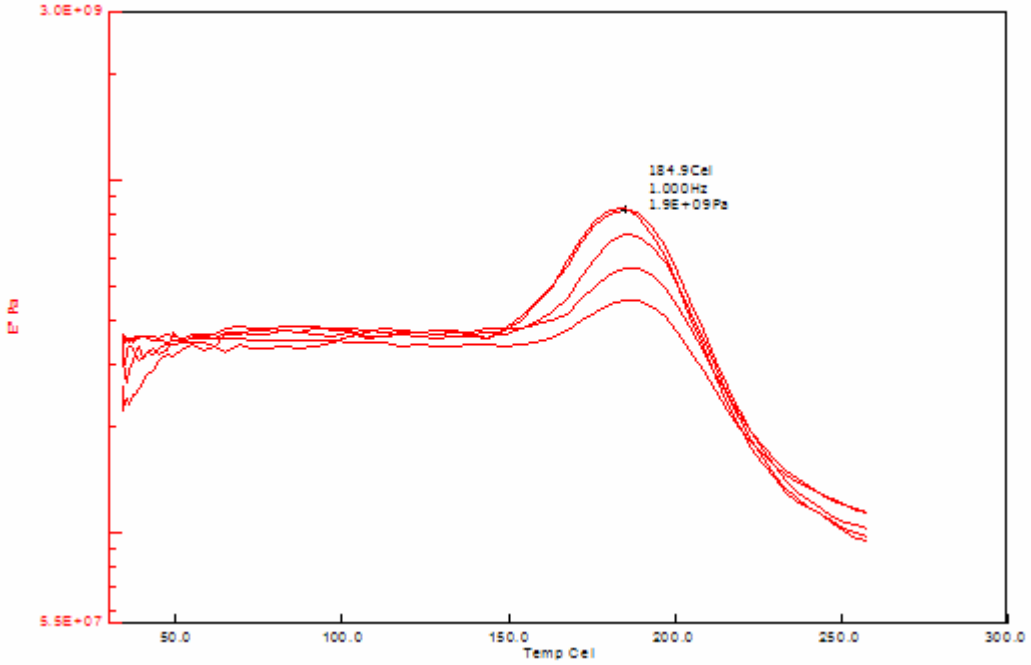
Equipamento:DMS Epóxi–SECA AM1
Método: Synthetic-Oscillation
Módulo de armazenamento (E')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 20°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Epóxi–SECA AM1
Método: Synthetic-Oscillation
Módulo de perda (E'')

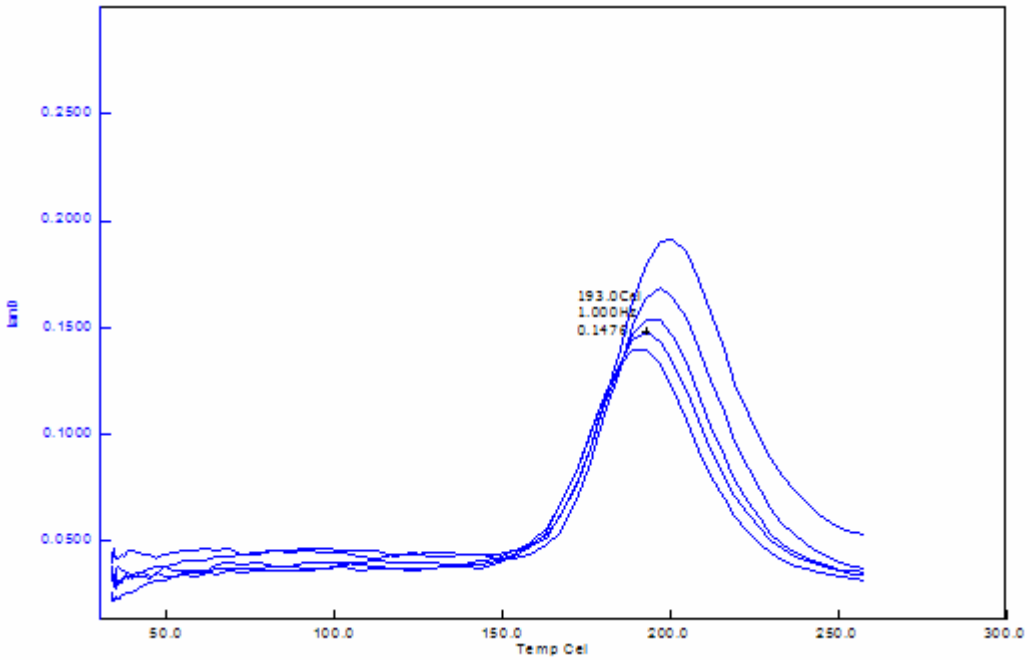
Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 20°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Epóxi–SECA AM1
Método: Synthetic-Oscillation Tanδ

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

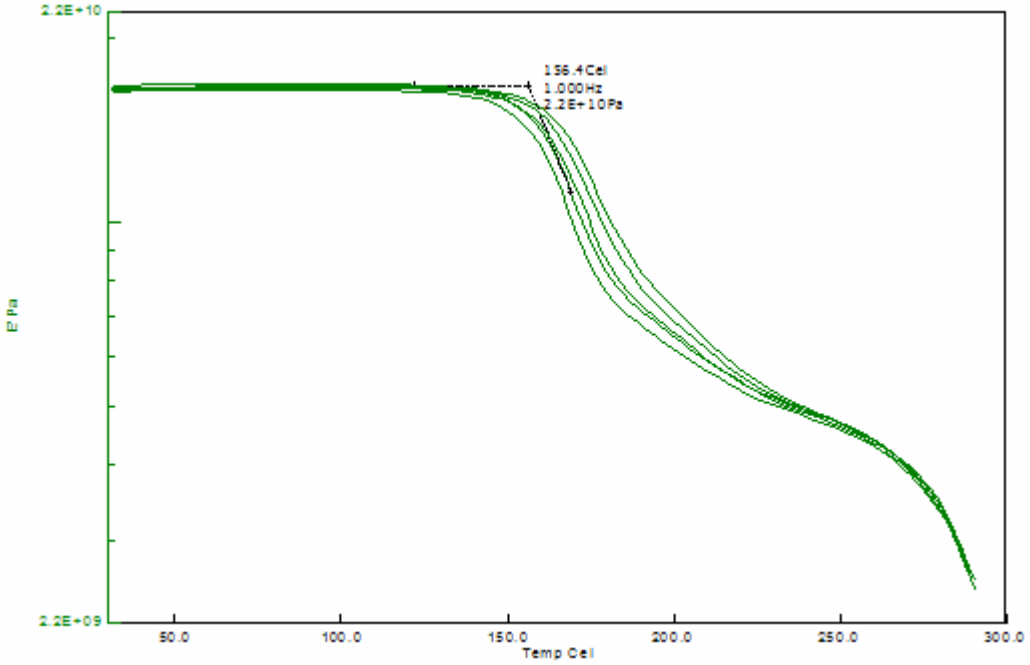
Taxa de aquecimento: 20°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Epóxi–UMIDA-AM1
Método: Multifrequência
Módulo de armazenamento (E')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

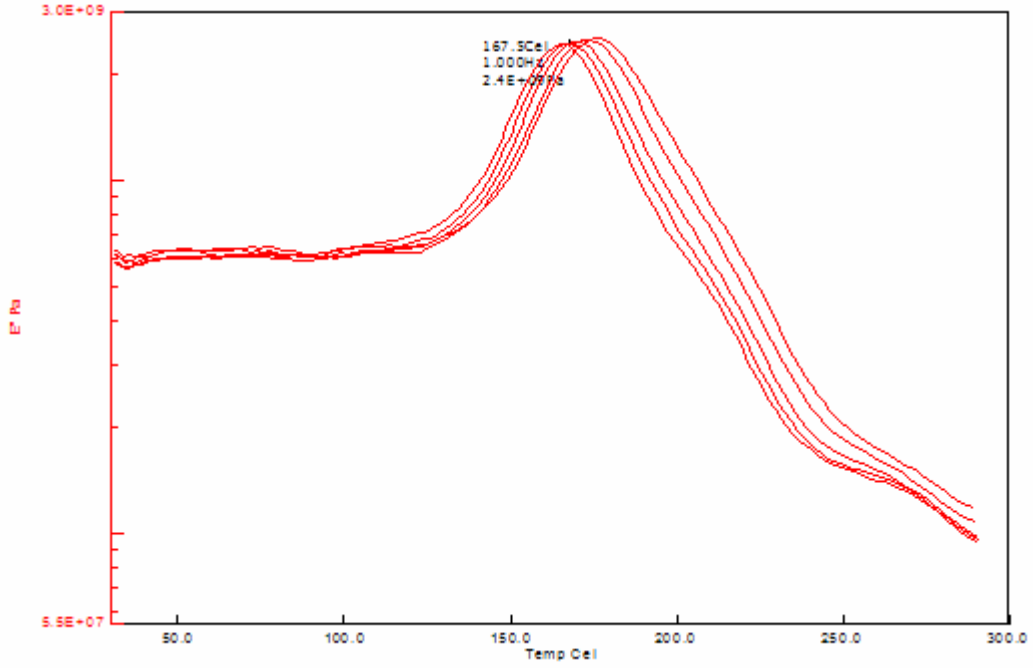
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS
Epóxi–UMIDA-AM1
Método: Multifrequência
Módulo de perda (E'')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

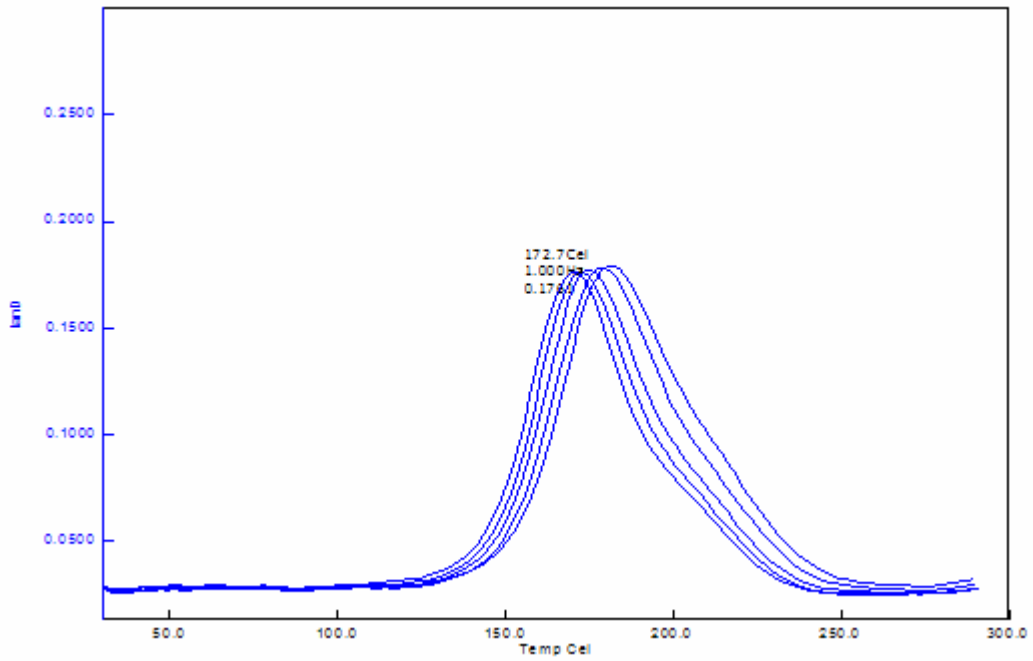
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS
Epóxi–UMIDA-AM1
Método: Multifrequência
Tanδ

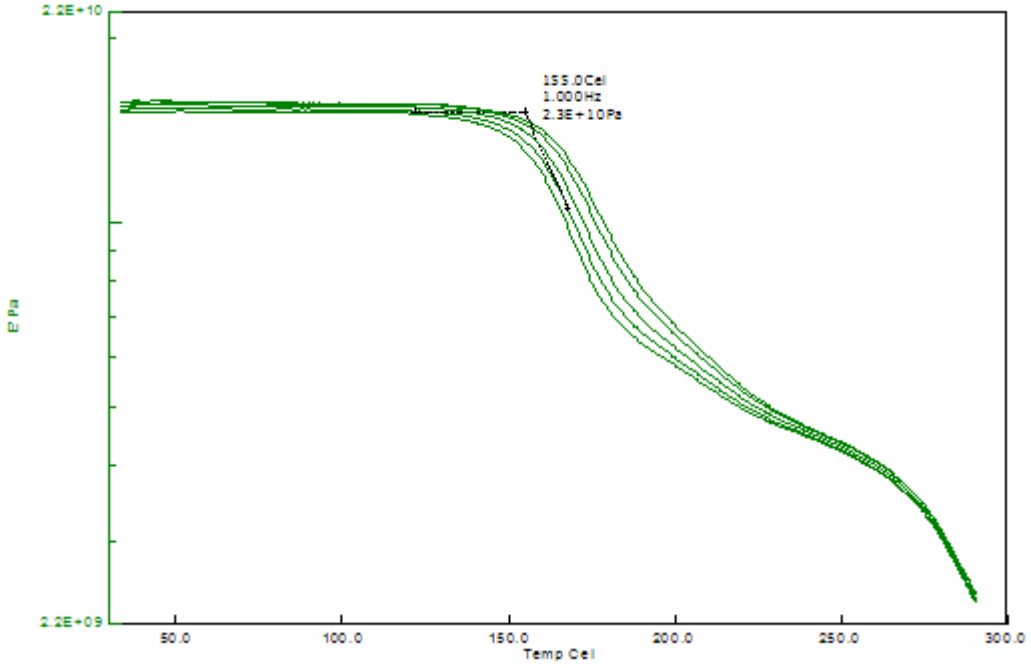
Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



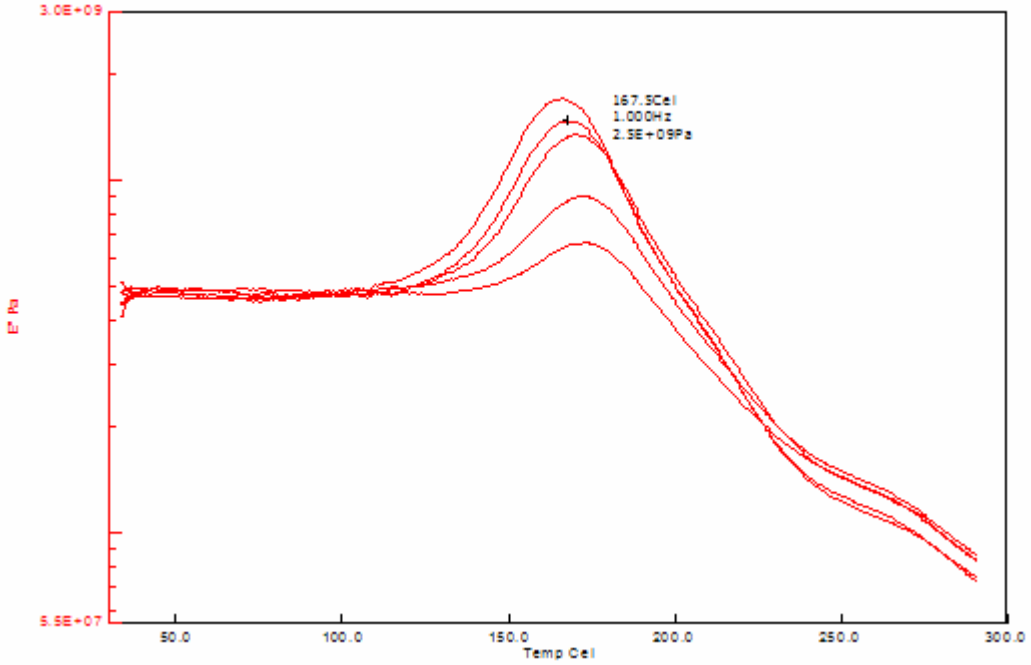
Equipamento:DMS Epóxi–UMIDA-AM1
Método: Sunthetic-Oscillation
Módulo de armazenamento (E')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Epóxi–UMIDA-AM1
Método: Synthetic-Oscillation
Módulo de perda (E'')

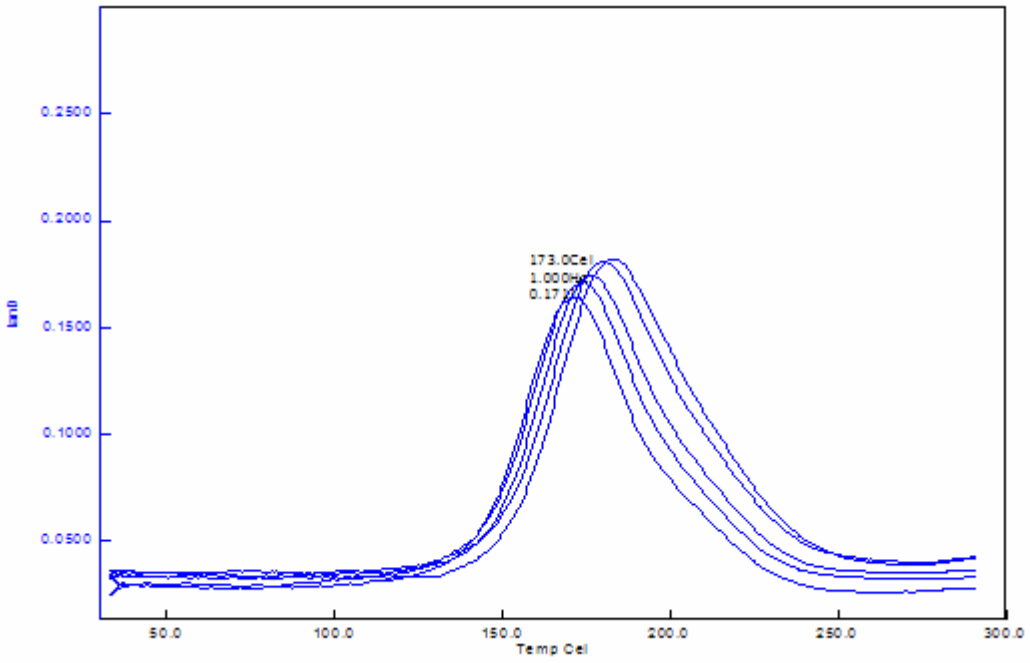
Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Epóxi–UMIDA-AM1
Método: Synthetic-Oscillation Tanδ

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

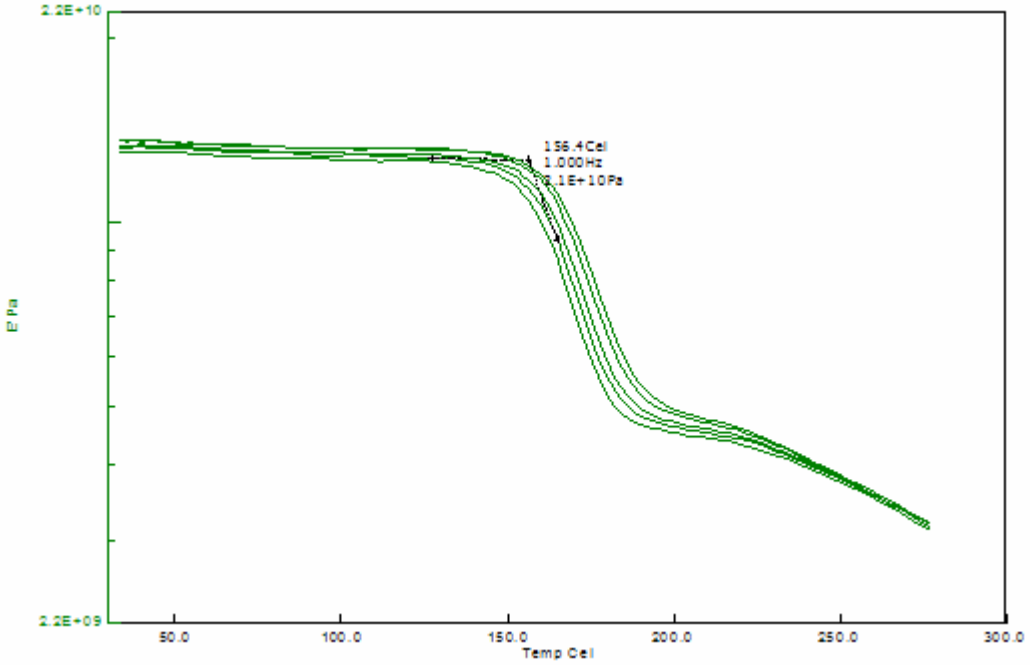
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Epóxi–UMIDA-AM1
Método: Sunthetic-Oscillation Módulo de armazenamento (E')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

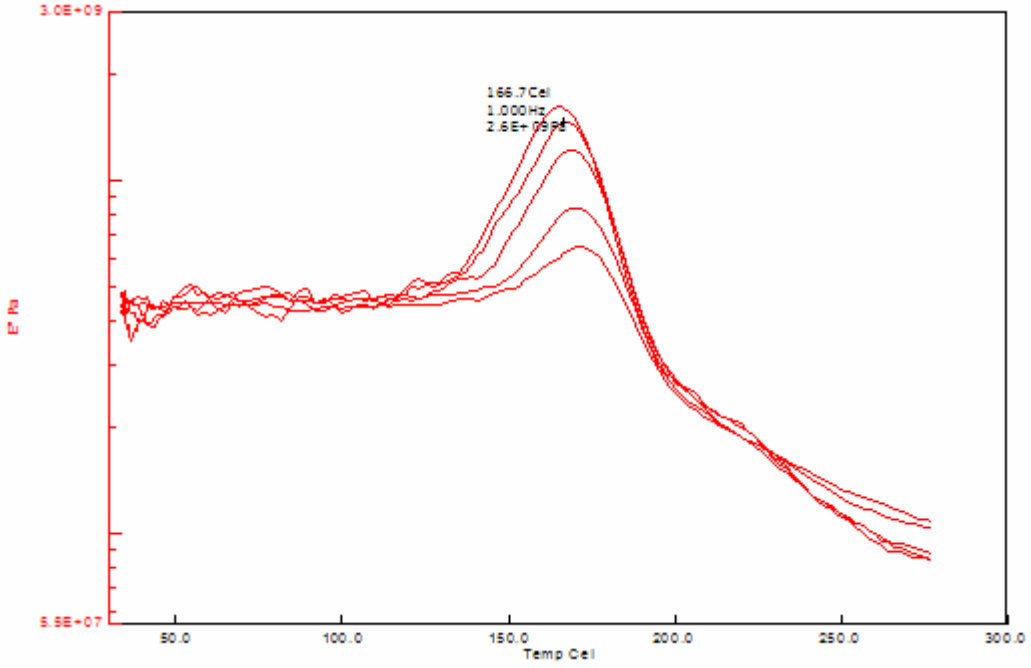
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS
Epóxi–UMIDA-AM1
Método: Synthetic-Oscillation
Módulo de perda (E'')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

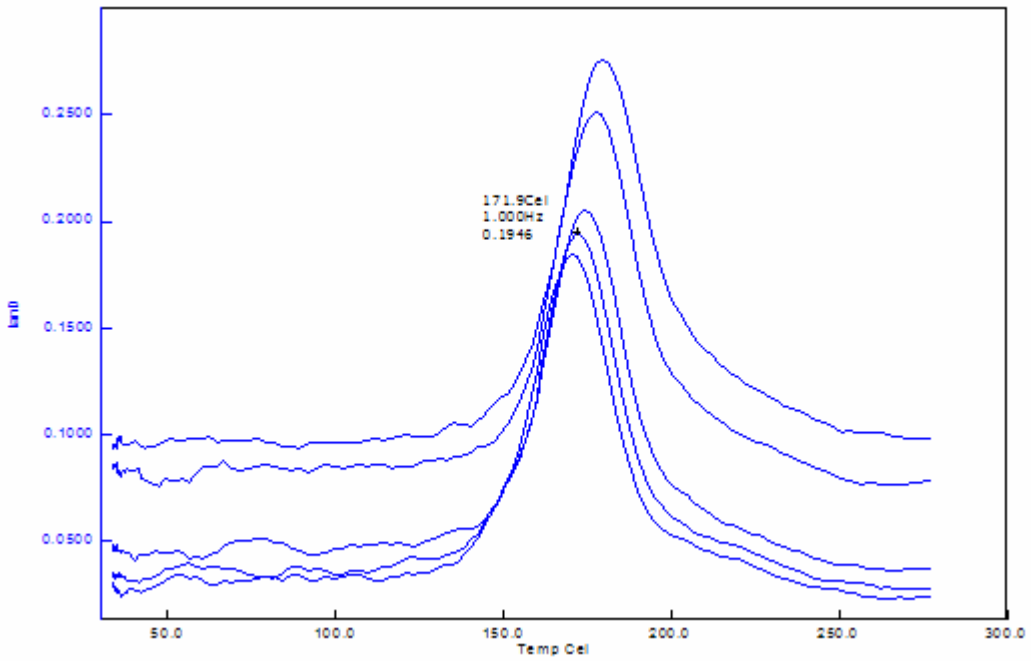
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



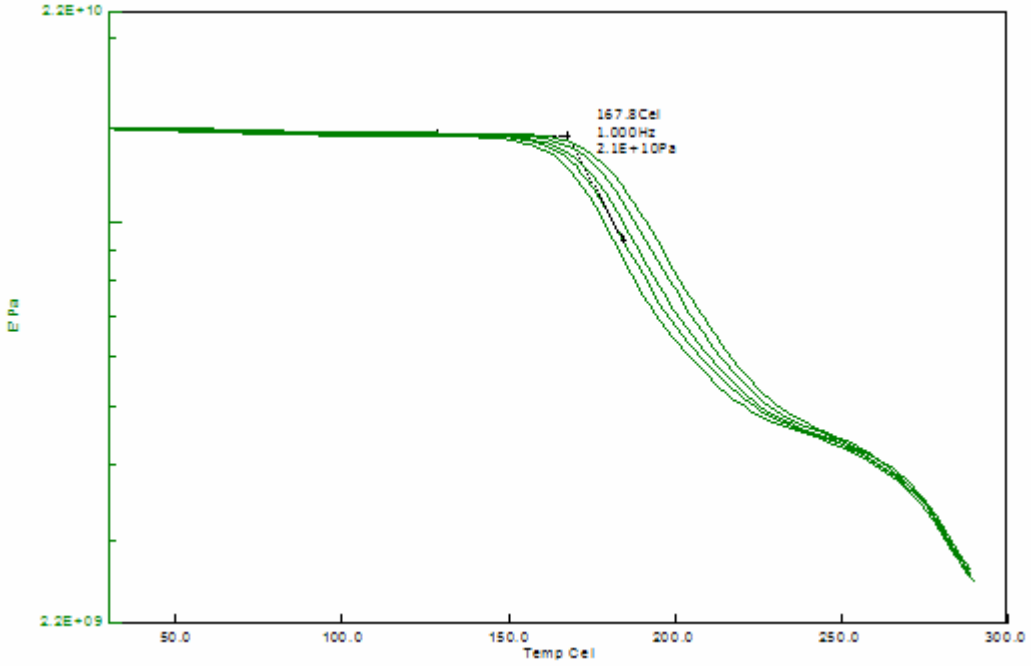
Equipamento:DMS
Epóxi–UMIDA-AM1
Método: Synthetic-Oscillation
Tanδ

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

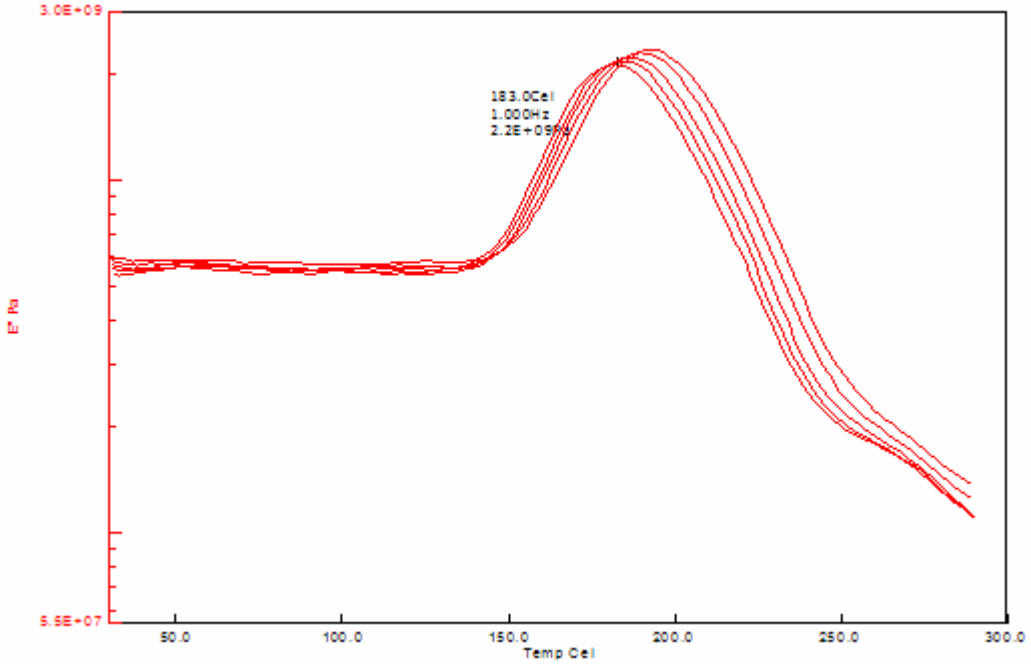
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Epóxi–QUEROSENE-AM1
Método: Multifrequência Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Módulo de armazenamento (E') Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



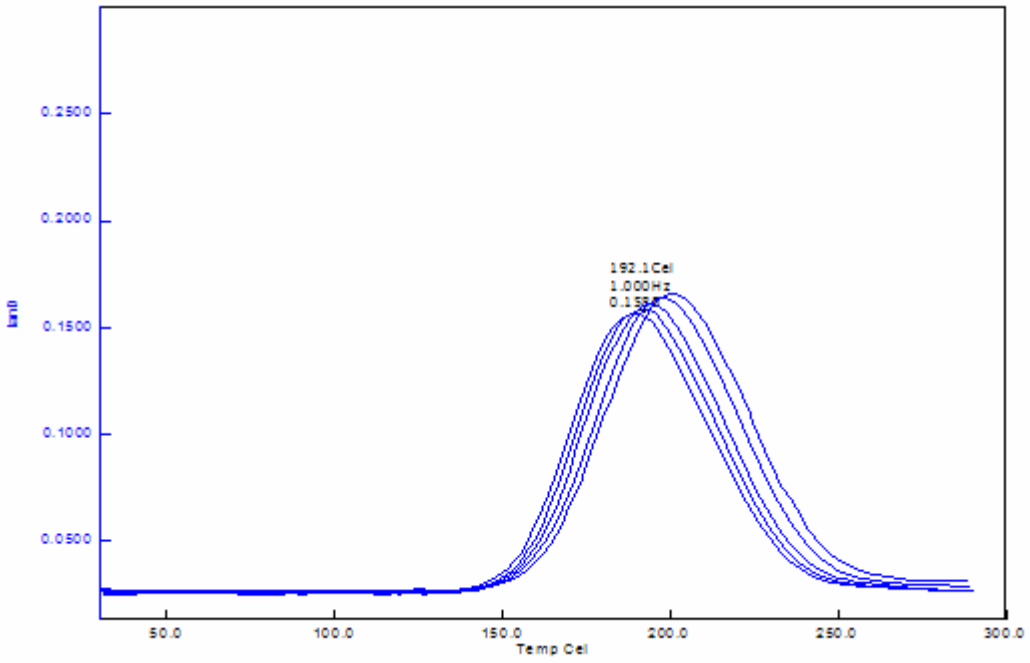
Equipamento:DMS Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Epóxi–QUEROSENE-AM1
Método: Multifrequência Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Módulo de perda (E'') Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS
Epóxi–QUEROSENE-AM1
Método: Multifrequência
Tanδ

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

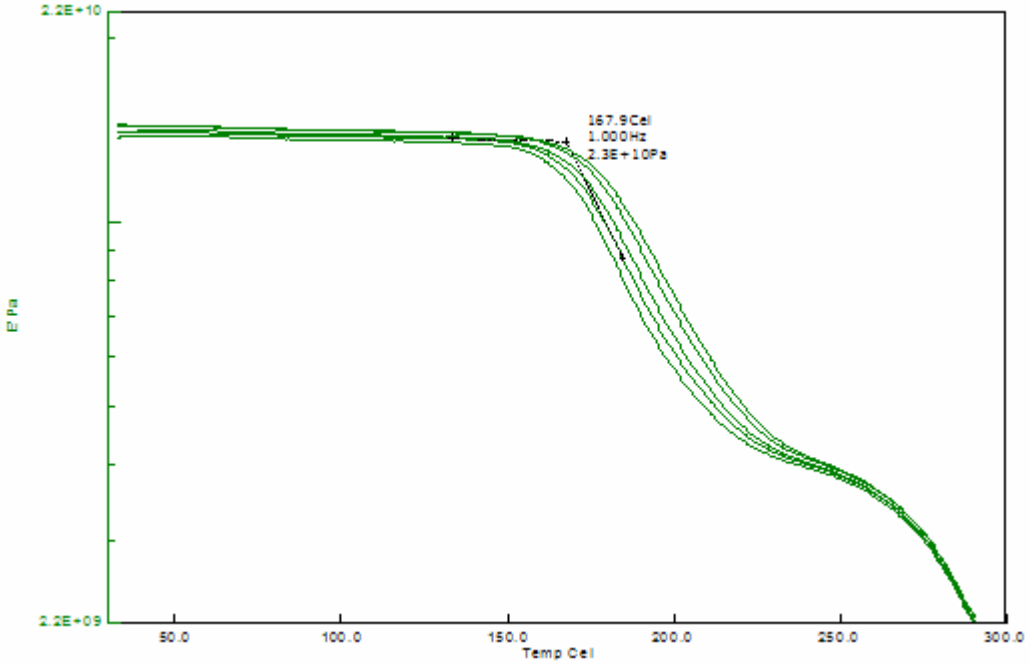
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS
Epóxi–QUEROSENE-AM1
Método: Synthetic-Oscillation
Módulo de armazenamento (E')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

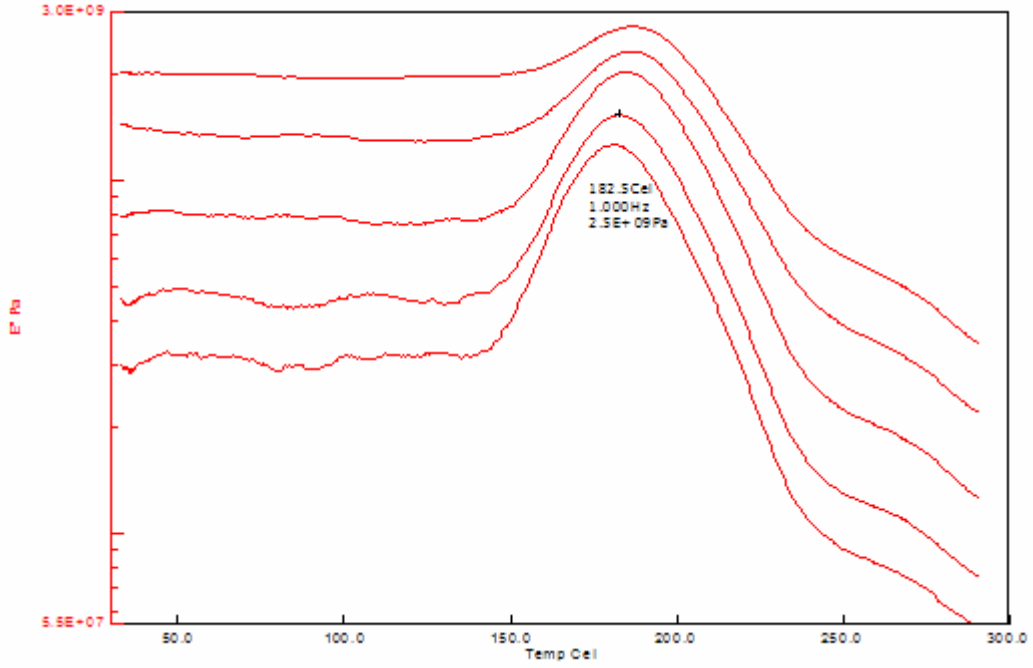
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS
Epóxi–QUEROSENE-AM1
Método: Sinthetic-Oscillation
Módulo de perda (E'')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

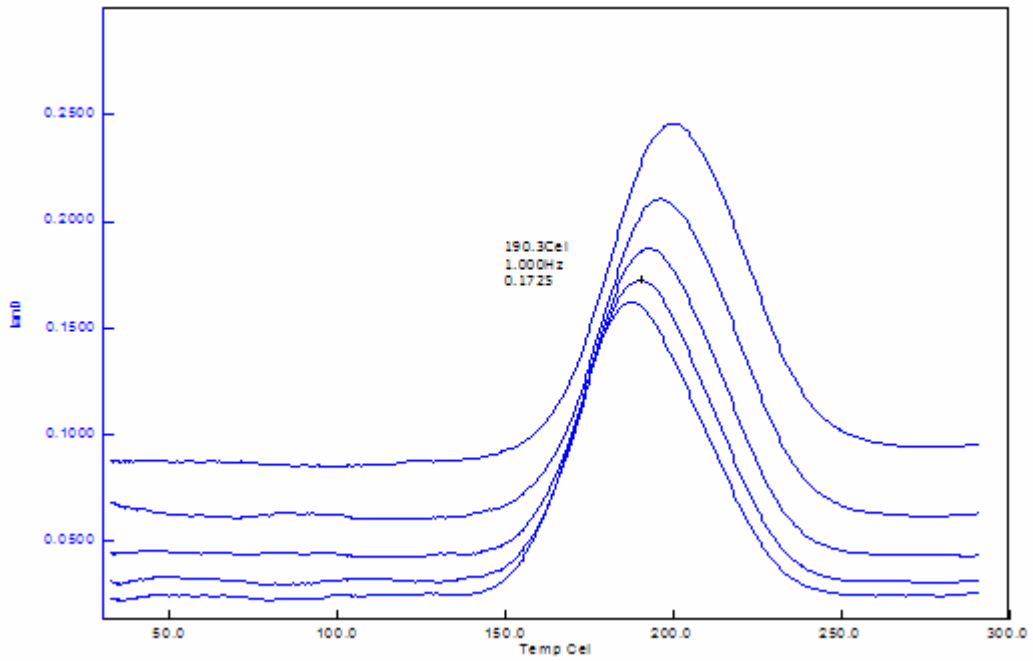
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS
Epóxi–QUEROSENE-AM1
Método: Sinthetic-Oscillation
Tanδ

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

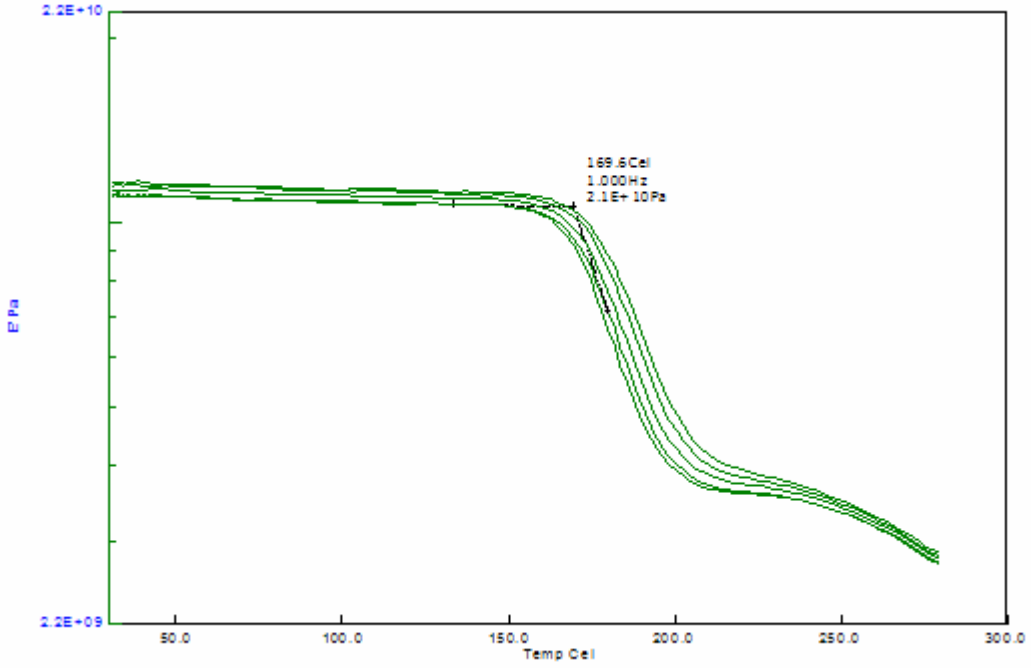
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS
Epóxi–QUEROSENE-AM1
Método: Synthetic-Oscillation
Módulo de armazenamento (E')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

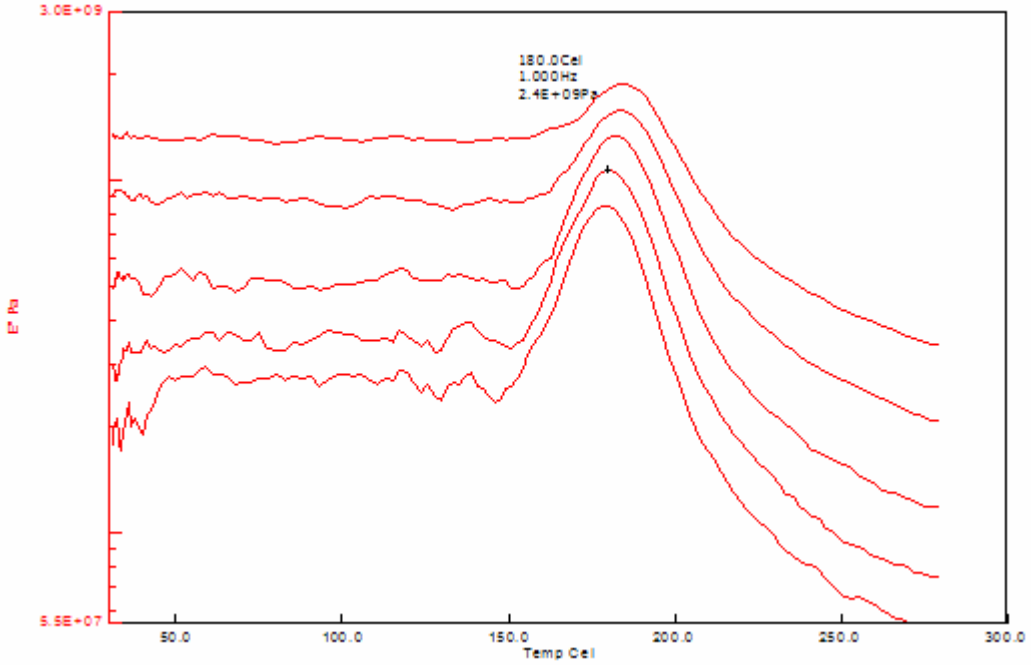
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS
Epóxi–QUEROSENE-AM1
Método: Sinthetic-Oscillation
Módulo de perda (E'')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

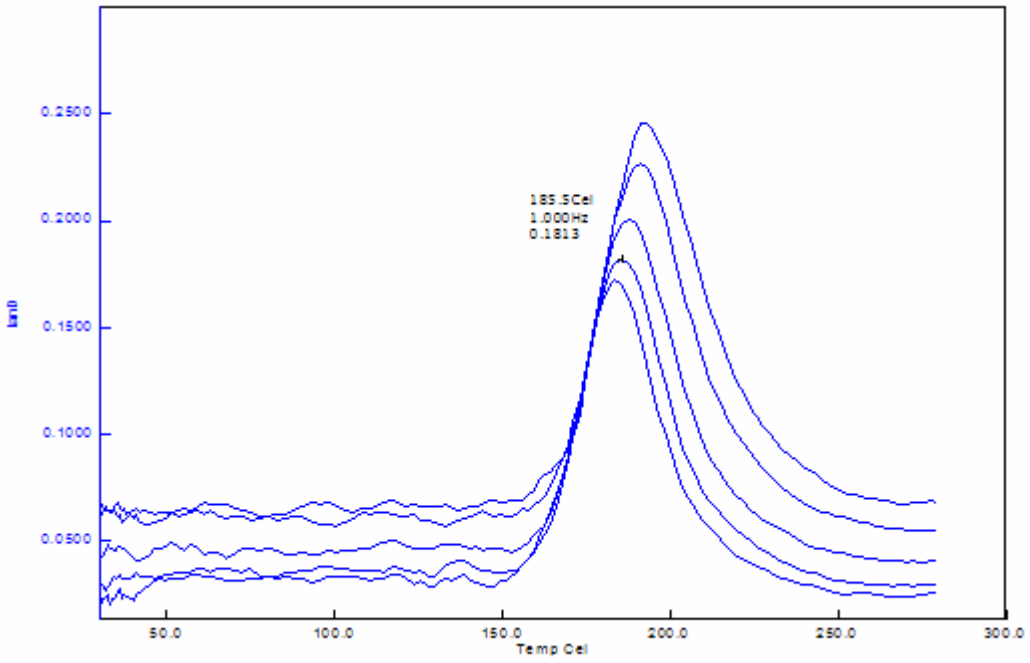
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS
Epóxi–QUEROSENE-AM1
Método: Sinthetic-Oscillation
Tanδ

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

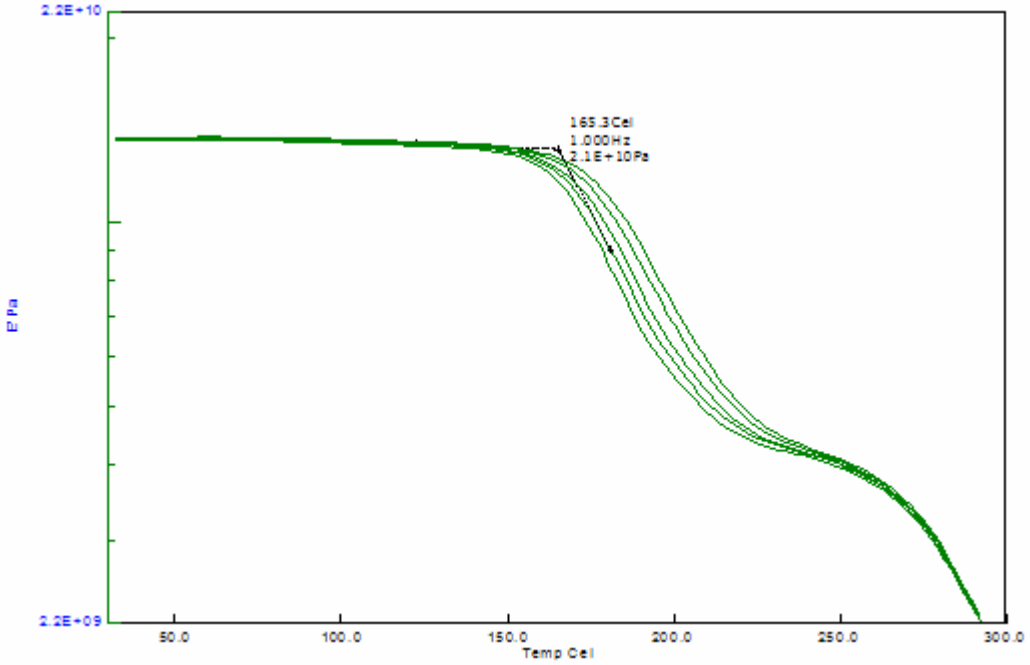
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS
Epóxi–UV-AM1
Método: Multifrequência
Módulo de armazenamento (E')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

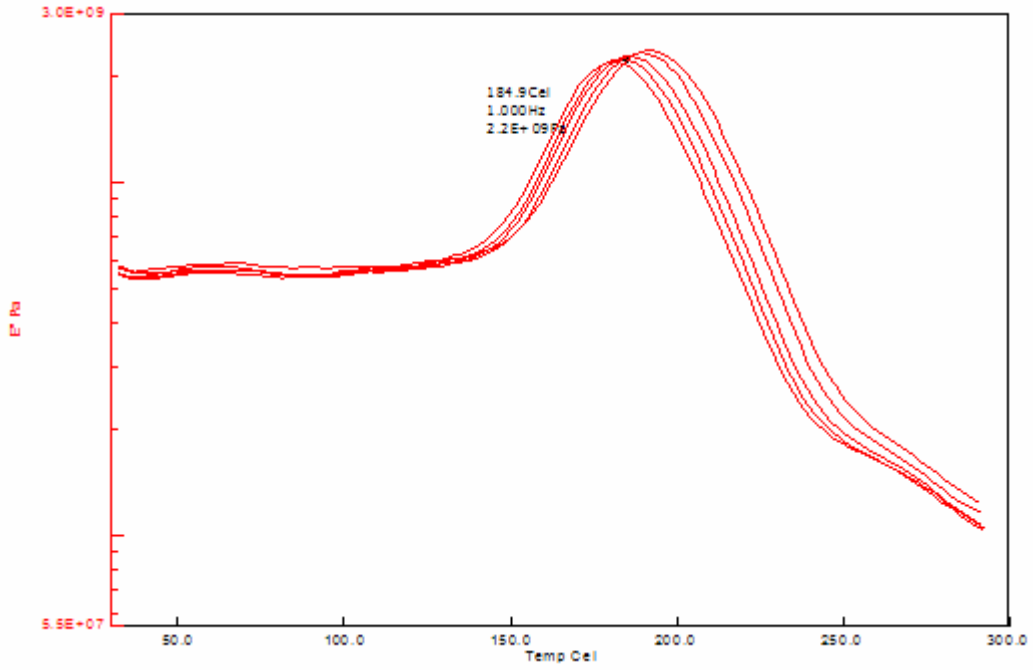
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Epóxi–UV-AM1
Método: Multifrequência
Módulo de perda (E'')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

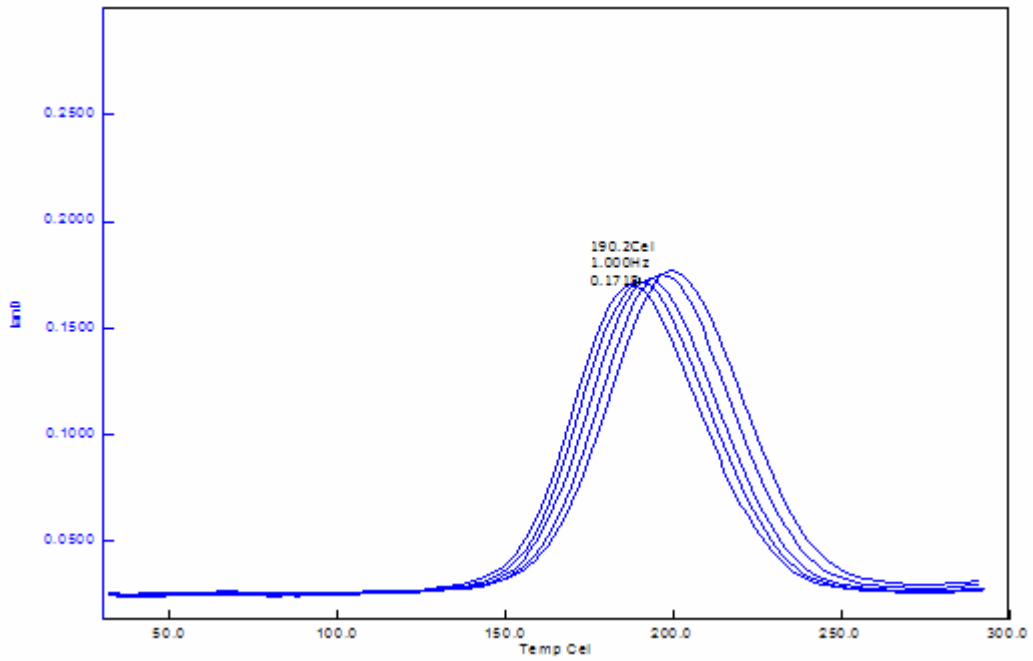
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



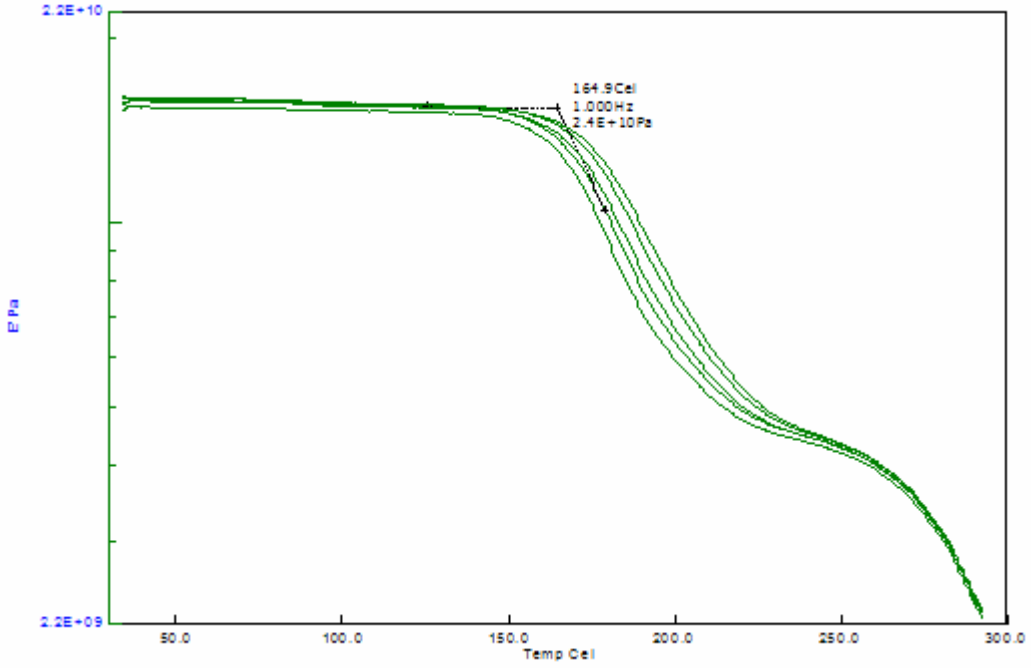
Equipamento:DMS Epóxi–UV-AM1
Método: Multifrequência
Tanδ

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina

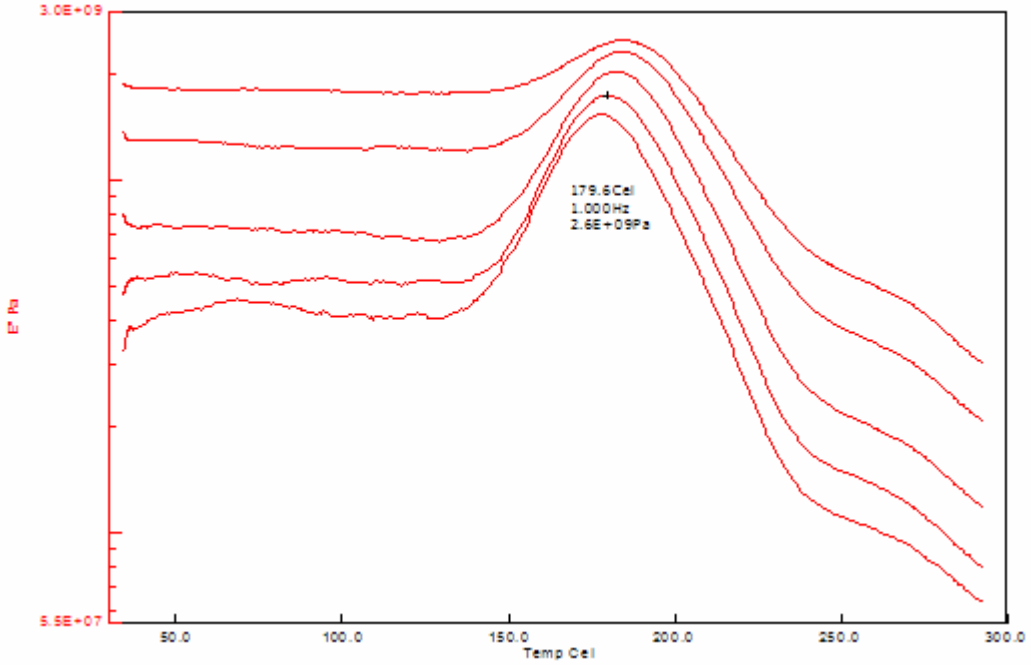
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS Epóxi–UV-AM1
Método: Synthetic-Oscillation
Módulo de armazenamento (E')
Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz

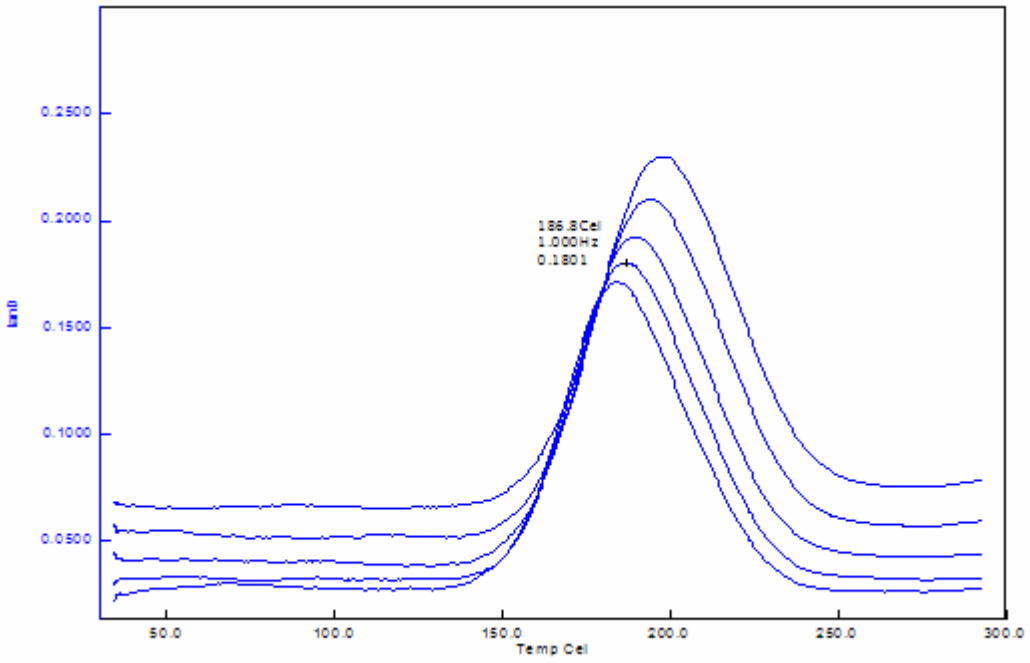


Equipamento:DMS Epóxi–UV-AM1
Método: Sinthetic-Oscillation
Módulo de perda (E'')
Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



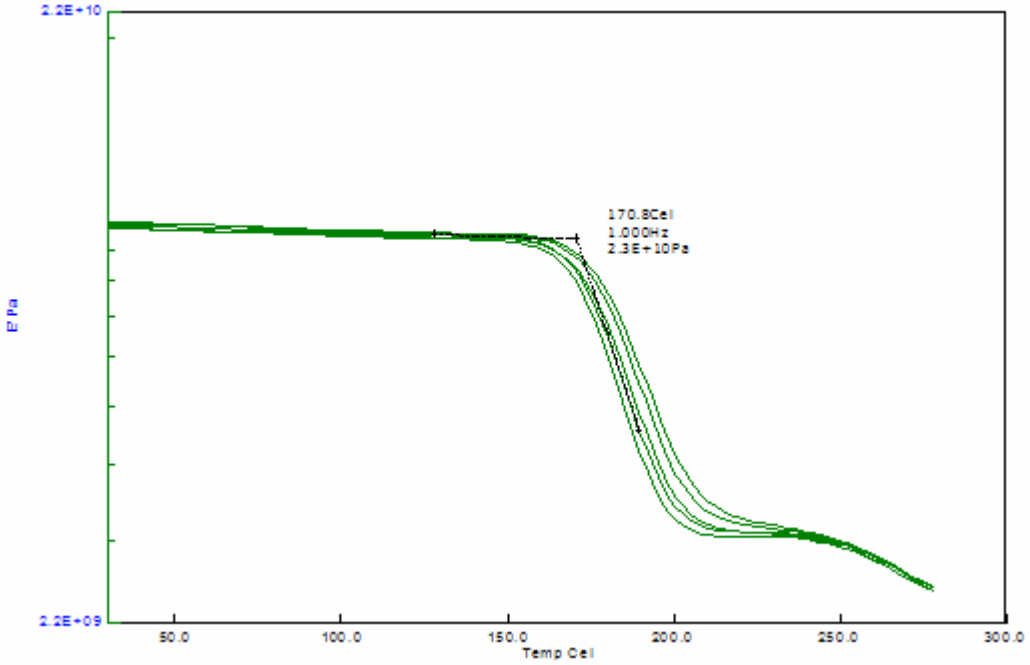
Equipamento:DMS Epóxi–UV-AM1
Método: Sinthetic-Oscillation
Tanδ

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 3°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



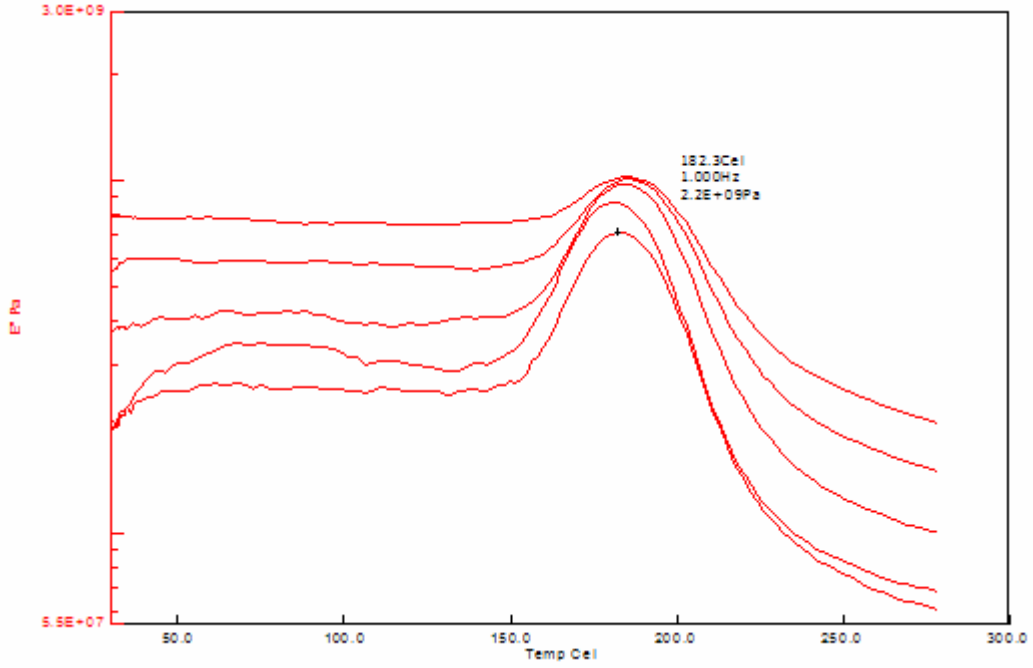
Equipamento:DMS Epóxi–UV-AM1
Método: Synthetic-Oscillation
Módulo de armazenamento (E')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



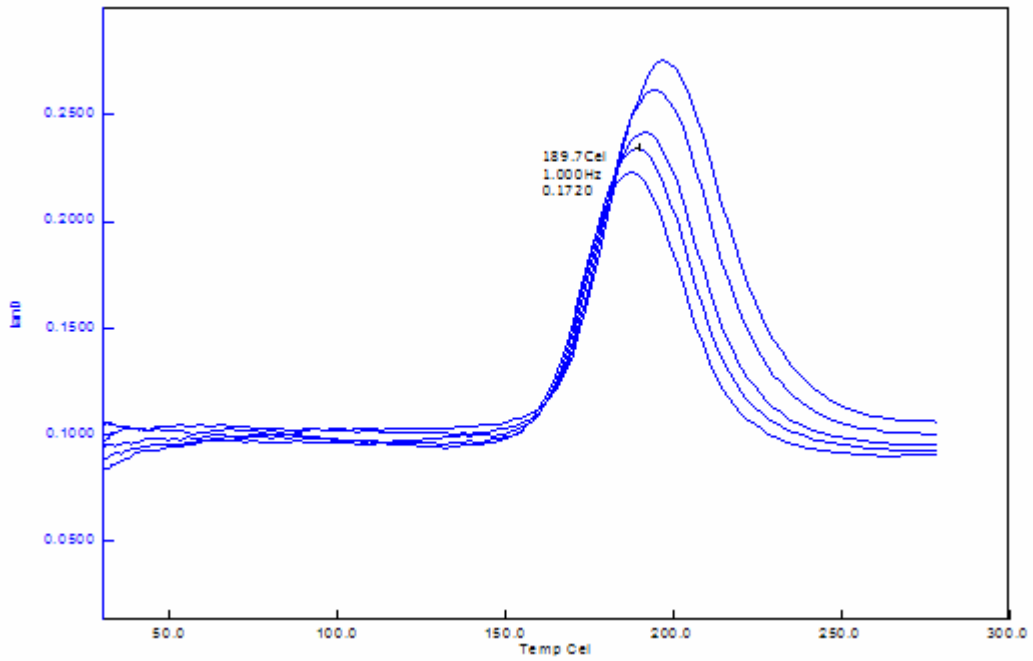
Equipamento:DMS
Epóxi–UV-AM1
Método: Sinthetic-Oscillation
Módulo de perda (E'')

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



Equipamento:DMS
Epóxi–UV-AM1
Método: Sinthetic-Oscillation
Tanδ

Nome da amostra: Material Compósito FC/Resina
Taxa de aquecimento: 10°C.min^{-1}
Frequência: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0Hz



ANEXO 1 – *Data Sheet* do compósito de fibra de carbono/resina epóxi

HexPly® F584™

Resin Systems for Advanced Composites

Product Data

Description

HexPly® F584™ is a modified epoxy resin combined with novel proprietary converters to give maximum elongation on high strain carbon fibers while retaining a wet service capability of 200°F (93°C). This system offers greater toughness and impact resistance than conventional 350°F (177°C) cure epoxy thermoset resins.

Features

Uncured

- Intermediate Flow
- Good Shelf Life
- Curable at 300°F (149°C) and 350°F (177°C)

Cured

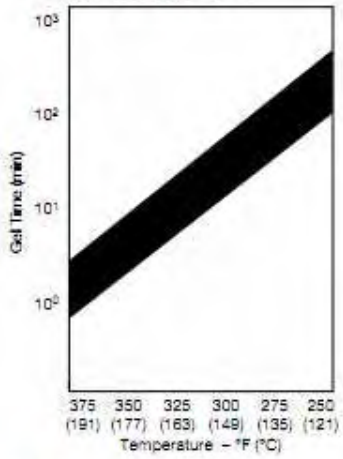
- Excellent Tensile Translation With High Strain Graphite Fibers
- Medium Toughness and Impact Resistance for 350°F (177°C) Cure System
- Wet Service Capability up to 200°F (93°C)

- Excellent Pressure Sensitive Tack Lends Itself to Automated Tape Laying Applications

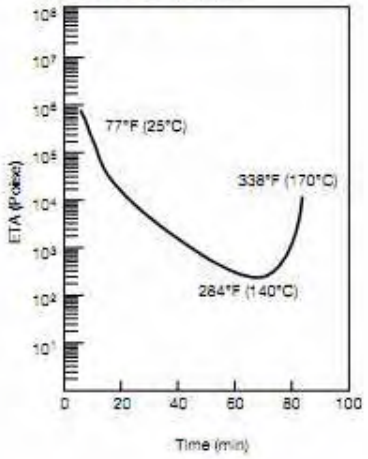
Neat Resin Properties

Specific gravity	1.219
T_g dry (RDS)	340°F (171°C)
T_g wet (RDS)	250°F (121°C)
Tensile strength	10.6 ksi (73 MPa)
Tensile modulus	0.60 msi (4.14 GPa)
Tensile strain	1.8%
Fracture toughness, K_{1C}	0.82 ksi $\sqrt{in}$ (0.90 MPa $\sqrt{m}$)
Strain energy release rate, G_{1C}	1.0 in-lb/in² (0.175 kJ/m²)
Poisson's ratio	0.35
Gel time at 350°F (177°C)	2–8 min
Gel time at 300°F (149°C)	19–25 min

Gel Time vs Temperature



Rheometrics Curve of F584
4°F/Min (2°C/Min), 10 Rad/Sec, RDS-7700, 50 mm Plates



© Copyright Hexcel Corporation
™ F584 is a trademark of Hexcel Corporation, Dublin, California.
® HexPly, Hexcel and the Hexcel logos are registered trademarks of Hexcel Corporation, Stamford, Connecticut

HEXCEL

ANEXO 1 – *Data Sheet* **do compósito de fibra de carbono/ resina epóxi, continuação.**



Mechanical Properties[1]

Property	Temp °F (°C)	Condition	Carbon Fabrics	Carbon Tapes 145AW		Kevlar Fabric	Fiberglass Fabric
			W4G282	T650	IM7	285 Style	181 Style
Tensile strength, ksi (MPa)	75 (24)	Dry	140	339	406	66 (455)	55
Tensile modulus, msi (GPa)	75 (24)	Dry	11.0	22.7	22.1	4.1	3.3
Tensile strain, %	75 (24)	Dry	1.27	–	1.68	1.58	1.68
Tensile strength, ksi (MPa)	200 (93)	Dry	141	316	367	64.7	39
Tensile modulus, msi (GPa)	200 (93)	Dry	10.7	22.1	19.5	3.6	3.0
Tensile strain, %	200 (93)	Dry	1.33	1.44	1.72	1.82	1.32
Open hole tensile strength, ksi (MPa)	75 (24)	Dry	65	74	79	34 (193)	30
Compression strength, ksi (MPa)	75 (24)	Dry	131	230	240	41 (283)	80
Compression modulus, msi (GPa)	75 (24)	Dry	9.9	19.5	22.6	3.6	3.7
Compression strength, ksi (MPa)	200 (93)	Dry	120	229	198	–	–
Compression modulus, msi (GPa)	200 (93)	Dry	10.0	21.2	24.0	–	–
Compression strength, ksi (MPa)	200 (93)	Wet[2]	112	198	175	22 (152)	53
Compression modulus, msi (GPa)	200 (93)	Wet[2]	10.1	20.1	23.2	3.6	3.5
Short beam shear strength, ksi (MPa)	75 (24)	Dry	12.5	17.2	18.9	–	–
Short beam shear strength, ksi (MPa)	200 (93)	Dry	10.0	13.1	15.1	–	–
Short beam shear strength, ksi (MPa)	200 (93)	Wet[2]	7.9	10.0	12.0	–	–
Bearing strength, ksi (MPa)	75 (24)	Dry	145[3]	147[4]	–	94[3] (621)	94[3]
Sandwich flatwise tension, psi (kPa)	75 (24)	Dry	600[5]	–	–	–	–
Sandwich long beam bending, ksi (MPa)	75 (24)	Dry	55[5]	–	–	–	–
Compression after impact strength, ksi[6] (MPa)	75 (24)	Dry	41[7]	34[8]	30.0[8]	18[7] (124)	32[7]

[1] All mechanical property values except short beam shear strength were normalized to 60% fiber volume.

[2] Wet is 30 days of humidity conditioning at 160°F (71°C) and 95% relative humidity.

[3] $[(0°/90°), (\pm 45°)]_{2s}$

[4] $[0°, +45°, 90°, -45°]_{2s}$

[5] $[(0°/90°), (\pm 45°)]$

[6] The energy of impact was 960 in-lb/in.

[7] $[(0°/90°), (\pm 45°)]_{6s}$

[8] $[0°, +45°, 90°, -45°]_{6s}$

ANEXO 1 – *Data Sheet* do compósito de fibra de carbono/ resina epóxi, continuação.

Resin Systems for Advanced Composites

Availability

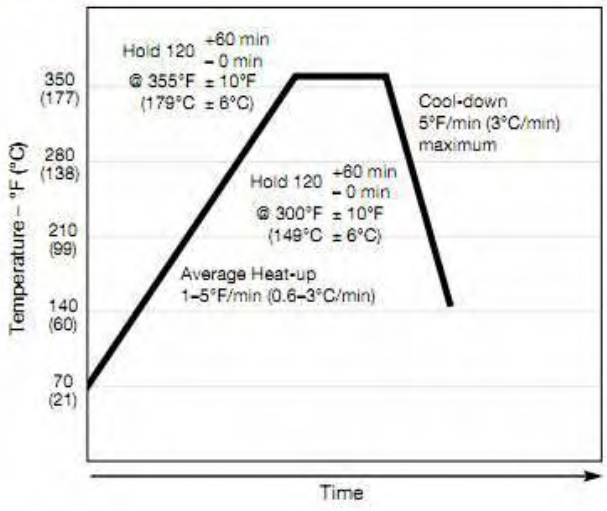
Form	Hexcel Designation	Fiber	Fiber Areal Wt. g/m²	Weave	Count Warp x Fill	Available Widths Standard Width (cm)
Carbon Fabrics	W4G282-42"-F584	Amoco T650/35-3K	193	Plain	12.5 x 12.5	42", 60" (106.7, 152.4)
	F4G433-42"-F584	Amoco T650/35-3K	280	5 Harness Satin	17.5 x 17.5	42", 60" (106.7, 152.4)
	F4G584-42"-F584	Amoco T650/35-3K	370	8 Harness Satin	24 x 24	42", 60" (106.7, 152.4)
Carbon Tape	T7G145-12"-F584	Amoco T650/35-12K	145	n/a	n/a	12", 3"–24" (30.5, 7.6–61)
	T9A145-12"-F584	Hercules IM7 – 12K	145	n/a	n/a	12", 3"–24" (30.5, 7.6–61)

Note: HexPly® F584™ carbon tapes and fabrics may be produced with various carbon fiber types and tow sizes. In designating tapes and fabrics, the second digit represents the tow size and the third digit represents the fiber source. The areal weights of the tapes are typically: 95, 145, or 190 g/m². Consult your nearest Hexcel representative for additional information.

Physical Properties

	Property	Carbon Fabrics			Carbon Tapes		
Prepreg	Material description	W4G282	F4G433	F4G584	95 g/m²	145 g/m²	190 g/m²
	% Resin content (dry)	39–43	37–43	37–43	35–39	35–39	35–39
	% Volatiles at 350°F (177°C)	1–4	1–4	1–4	1–4	1–4	1–4
	% Flow at 350°F, 50 psi (177°C, 345 kPa)	5–15	5–15	5–15	5–15	5–15	5–15
Laminate	Nominal cured thickness per ply – in (cm)	0.0072 (0.018)	0.0115 (0.029)	0.0150 (0.038)	0.0039 (0.010)	0.0059 (0.015)	0.0078 (0.020)
	% Fiber volume	55	55	55	55	55	55

Cure Cycle



HEXCEL

ANEXO 1 – ***Data Sheet*** **do compósito de fibra de carbono/ resina epóxi, continuação.**

HexPly® F584™ *Product Data*

Cure Procedure

I. Thin Laminate [under 0.25" (0.32 cm) thick]

A. Apply vacuum of 22 in (74 kPa) Hg minimum.
B. Apply 45 to 100 psi (310 to 689 kPa) autoclave pressure at ambient temperature, then vent vacuum when pressure reaches 20 psi (138 kPa).
C. Raise temperature to 355°F (179°C) at 1–5°F (0.6–3°C) per minute and hold for 120 minutes.
D. Cool to 150°F (66°C) at a maximum rate of 5°F (3°C) per minute before releasing pressure.

Storage

HexPly® F584™ prepreg should be sealed in a polyethylene bag and refrigerated, preferably below 32°F (0°C). Following removal from refrigerated storage, allow the prepreg to reach room temperature before opening the polyethylene bag to avoid moisture condensation. Shelf life: 6 months at 0°F (–18°C), 3 months at 40°F (4°C).

Shipping

Prepreg fabric and tape are generally shipped in sealed polyethylene bags in insulated containers packed with dry ice.

Disposal of Scrap

Disposal of this material should be in a secure landfill in accordance with state and federal regulations.

Handling and Safety Precautions

Hexcel recommends that customers observe established precautions for handling epoxy resins and fine fibrous materials. Operators working with this product should wear clean, impervious gloves to reduce the possibility of skin contact and to prevent contamination of the material.

Airborne graphite as a result of sawing, grinding, etc., can present electrical shorting hazards; refer to NASA Technical Memorandum 78652. Material Safety Data Sheets (MSDS) have been prepared for all Hexcel products and are available to company safety officers on request from your nearest Hexcel Sales Office.

Important

Hexcel Corporation believes, in good faith, that the technical data and other information provided herein is materially accurate as of the date this document is prepared. Hexcel reserves the right to modify such information at any time. The performance values in this data sheet are considered representative but do not and should not constitute specification minima. The only obligations of Hexcel, including warranties, if any, will be set forth in a contract signed by Hexcel or in Hexcel's then current standard Terms and Conditions of Sale as set forth on the back of Hexcel's Order Acknowledgement.

For more Information

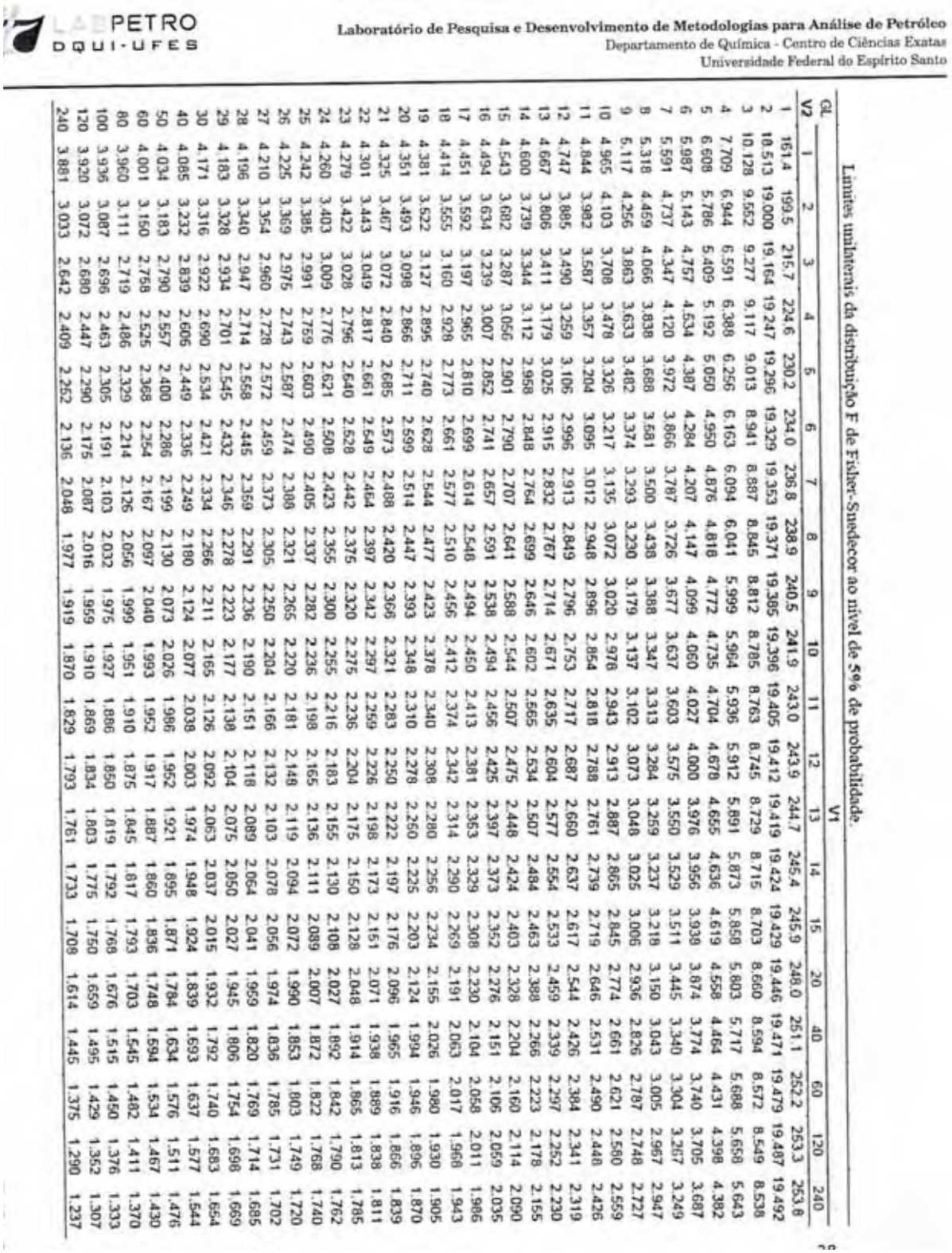
Hexcel is a leading worldwide supplier of composite materials to aerospace and other demanding industries. Our comprehensive product range includes:

- Carbon Fibre
- RTM Materials
- Honeycomb Cores
- Continuous Fiber Reinforced Thermoplastics
- Carbon, Glass, Aramid and Hybrid Prepregs
- Structural Film Adhesives
- Honeycomb Sandwich Panels
- Special Process Honeycombs
- Reinforced Fabrics

For EU quotes, orders and product information call toll-free 1-800-688-7734. For other worldwide sales office telephone numbers and a full address list please click here: **http://www.hexcel.com/contact/salesoffices**.

October 2005

ANEXO 2 – Limites unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 5% de probabilidade



LABPETRO DQUI-UFES

Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleo
Departamento de Química - Centro de Ciências Exatas
Universidade Federal do Espírito Santo

Limites unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 5% de probabilidade.

GL	V1																			
V2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40	60	120	240
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0	243.9	244.7	245.4	245.9	248.0	251.1	252.2	253.3	253.8
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396	19.405	19.412	19.419	19.424	19.429	19.446	19.471	19.479	19.487	19.492
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.763	8.745	8.729	8.715	8.703	8.660	8.594	8.572	8.549	8.538
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.936	5.912	5.891	5.873	5.858	5.803	5.717	5.688	5.658	5.643
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.704	4.678	4.655	4.636	4.619	4.558	4.464	4.431	4.398	4.382
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.027	4.000	3.976	3.956	3.938	3.874	3.774	3.740	3.705	3.687
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.603	3.575	3.550	3.529	3.511	3.445	3.340	3.304	3.267	3.249
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.313	3.284	3.259	3.237	3.218	3.150	3.043	3.005	2.967	2.947
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.102	3.073	3.048	3.025	3.006	2.936	2.826	2.787	2.748	2.727
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.943	2.913	2.887	2.865	2.845	2.774	2.661	2.621	2.580	2.559
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.818	2.788	2.761	2.739	2.719	2.646	2.531	2.490	2.448	2.426
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.717	2.687	2.660	2.637	2.617	2.544	2.426	2.384	2.341	2.319
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577	2.554	2.533	2.459	2.339	2.297	2.252	2.230
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.565	2.534	2.507	2.484	2.463	2.388	2.266	2.223	2.178	2.155
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.507	2.475	2.448	2.424	2.403	2.328	2.204	2.160	2.114	2.090
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.456	2.425	2.397	2.373	2.352	2.276	2.151	2.106	2.059	2.035
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.413	2.381	2.353	2.329	2.308	2.230	2.104	2.058	2.011	1.986
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.374	2.342	2.314	2.290	2.269	2.191	2.063	2.017	1.968	1.943
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.340	2.308	2.280	2.256	2.234	2.155	2.026	1.980	1.930	1.905
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.310	2.278	2.250	2.225	2.203	2.124	1.994	1.946	1.896	1.870
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321	2.283	2.250	2.222	2.197	2.176	2.096	1.965	1.916	1.866	1.839
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297	2.259	2.226	2.198	2.173	2.151	2.071	1.938	1.889	1.838	1.811
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275	2.236	2.204	2.175	2.150	2.128	2.048	1.914	1.865	1.813	1.785
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.423	2.355	2.300	2.255	2.216	2.183	2.155	2.130	2.108	2.027	1.892	1.842	1.790	1.762
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236	2.198	2.165	2.136	2.111	2.089	2.007	1.872	1.822	1.768	1.740
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220	2.181	2.148	2.119	2.094	2.072	1.990	1.853	1.803	1.749	1.720
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204	2.166	2.132	2.103	2.078	2.056	1.974	1.836	1.785	1.731	1.702
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190	2.151	2.118	2.089	2.064	2.041	1.959	1.820	1.769	1.714	1.685
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177	2.138	2.104	2.075	2.050	2.027	1.945	1.806	1.754	1.698	1.669
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165	2.126	2.092	2.063	2.037	2.015	1.932	1.792	1.740	1.683	1.654
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077	2.038	2.003	1.974	1.948	1.924	1.839	1.693	1.637	1.577	1.544
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026	1.986	1.952	1.921	1.895	1.871	1.784	1.634	1.576	1.511	1.476
60	4.001	3.150	2.758	2.525	2.368	2.254	2.167	2.097	2.040	1.993	1.952	1.917	1.887	1.860	1.836	1.748	1.594	1.534	1.467	1.430
80	3.960	3.111	2.719	2.486	2.329	2.214	2.126	2.056	1.999	1.951	1.910	1.875	1.845	1.817	1.793	1.703	1.545	1.482	1.411	1.370
100	3.936	3.087	2.696	2.463	2.305	2.191	2.103	2.032	1.975	1.927	1.886	1.850	1.819	1.792	1.768	1.676	1.515	1.450	1.376	1.333
120	3.920	3.072	2.680	2.447	2.290	2.175	2.087	2.016	1.959	1.910	1.869	1.834	1.803	1.775	1.750	1.659	1.495	1.429	1.352	1.307
240	3.881	3.033	2.642	2.409	2.252	2.136	2.048	1.977	1.919	1.870	1.829	1.793	1.761	1.733	1.708	1.614	1.445	1.375	1.290	1.237

ANEXO 3 – Limites unilaterais da distribuição t de Student ao nível α de probabilidade

LABPETRO
DQUI-UFES
Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleo
Departamento de Química - Centro de Ciências Exatas
Universidade Federal do Espírito Santo

Limites unilaterais da distribuição t de Student ao nível α de probabilidade.

gl/P	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
01	0,158	0,325	0,510	0,727	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
02	0,142	0,289	0,445	0,617	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598
03	0,137	0,277	0,424	0,584	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,541	12,924
04	0,134	0,271	0,414	0,569	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
05	0,132	0,267	0,408	0,559	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
06	0,131	0,265	0,404	0,553	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
07	0,130	0,263	0,402	0,549	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,365	3,499	5,408
08	0,130	0,262	0,399	0,546	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
09	0,129	0,261	0,398	0,543	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,129	0,260	0,397	0,542	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,129	0,260	0,396	0,540	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,128	0,259	0,395	0,539	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,128	0,259	0,394	0,538	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,128	0,258	0,393	0,537	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,128	0,258	0,393	0,536	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,128	0,258	0,392	0,535	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,128	0,257	0,392	0,534	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,127	0,257	0,392	0,534	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,127	0,257	0,391	0,533	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,127	0,257	0,391	0,533	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,127	0,257	0,391	0,532	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,127	0,256	0,390	0,532	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,127	0,256	0,390	0,532	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767
24	0,127	0,256	0,390	0,531	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,726
26	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,127	0,256	0,389	0,531	0,684	0,856	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,856	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,126	0,255	0,388	0,529	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
60	0,126	0,254	0,387	0,527	0,679	0,848	1,046	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
∞	0,126	0,253	0,385	0,524	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291