UNESP
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2011

THALITA SANI TAIARIOL

INFLUÊNCIA DO CONDICIONAMENTO AMBIENTAL SOBRE AS PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DE COMPÓSITOS ARAMIDA/EPÓXI

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá
2011

Taiariol, Thalita Sani
T129i Influência do condicionamento ambiental sobre as propriedades viscoelásticas de compósitos Aramida/Epóxi / Thalita Sani Taiariol – Guaratinguetá : [s.n], 2011.
69 f. : il.
Bibliografia: f. 64-69

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.
Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientador: Prof. Dr. Rogério Lago Mazur

1. Materiais Compostos I. Título

CDU 620.1

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

INFLUÊNCIA DO CONDICIONAMENTO AMBIENTAL SOBRE AS PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DE COMPÓSITOS ARAMIDA/EPÓXI

THALITA SANI TAIARIOL

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE **GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. Marcos Valério Ribeiro
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Orientador/UNESP-FEG

Dr. Rogério Lago Mazur
UNESP-FEG

MSc. Silvia Sizuka Oishi
UNESP/FEG

Dezembro de 2011

DADOS CURRICULARES

THALITA SANI TAIARIOL

NASCIMENTO	03.03.1983 – SÃO PAULO /SP
FILIAÇÃO	Walter Taiariol Ecléia Sani Taiariol
2006-2011	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP

Aos meus amados avós Antonieta Iolanda Boscariol Sani e Rinaldo Gregório Sani. *In memoriam*.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vigília, proteção, aprendizagem, por todas as graças recebidas e, principalmente, por superar os obstáculos impostos pela vida.

À minha família, em especial à minha mãe Ecléia Sani Taiariol, às minhas tias Zuleica Sani e madrinha Leda Sani Ratto, e aos meus primos João Carlos Sani Ratto e Alessandro Sani de Andrade que jamais deixaram de acreditar em mim, sempre me apoiando nas minhas decisões até mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos meus amados amigos pelo apoio, amizade, momentos de alegria, carinho e atenção, mesmo quando distantes.

Ao meu orientador, Dr. Edson Cocchieri Botelho, à Silvia S. Oishi e ao Rogério L. Mazur pela ajuda, apoio e consideração desde o início.

À empresa ALLTEC Indústria de Componentes em Materiais Compostos pelo fornecimento do material utilizado.

A todos os meus professores, desde o Ensino Fundamental, por terem contribuído para minha formação.

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia pelo suporte técnico. Às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela gentileza, ajuda e paciência.

À Universidade Estadual Paulista pela bolsa concedida nos anos de 2008 e 2009 (PAE), ao IEAv/DCTA pela confiança e ao CNPq pelo apoio financeiro.

À Cori e aos professores Dr. Mauro Pedro Peres e Dr. Carlos Eduardo Silva Amorim pela confiança em mim depositada e oportunidades concedidas.

A todos os que, direta ou indiretamente, contribuíram para que se tornasse possível a realização deste trabalho.

“De todos os caminhos, escolhi não o mais curto ou o mais fácil, mas simplesmente aquele que me conduzirá à realização dos meus sonhos”.

Thalita Sani Taiariol

Prêmios

- Reconhecimento de Mérito, referente ao ano de 2008 (Concedido pela UNESP/Campus de Guaratinguetá).

Bolsas de Estudo

- Bolsista PAE com o projeto *Caracterização do Carbono Vítreo Monolítico Dopado com Organometálicos com Aplicações Eletroquímicas*, sob a orientação do professor Dr. Edson Cocchieri Botelho e da doutoranda Sílvia Sizuka Oishi, no período de setembro de 2008 a setembro de 2009.

- Bolsista DCTA/CNPq, na modalidade ITI-A, com o projeto *Processamento do Carbono Vítreo Monolítico e sua Caracterização por Análise de Imagens*, sob a orientação do professor Dr. Álvaro José Damião e da doutoranda Sílvia Sizuka Oishi, no período de outubro de 2009 a novembro de 2011.

TAIARIOL, T. S. **Influência do condicionamento ambiental sobre as propriedades viscoelásticas de compósitos de aramida/epóxi.** 2011. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

RESUMO

O crescente aumento de aplicações de compósitos estruturais na indústria aeroespacial é devido, principalmente, a sua baixa massa específica aliada às suas excelentes propriedades mecânicas em serviço. Em decorrência das bruscas variações climáticas é de suma importância estudar a influência do intemperismo sobre o tipo de material utilizado nas aeronaves quando sujeito a tais mudanças. O objetivo do presente trabalho é avaliar o comportamento mecânico de laminados de fibras de aramida/resina epóxi, por meio de análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) e ensaio de cisalhamento interlaminar (ILSS), após terem passado por três condicionamentos ambientais: névoa salina, higrotérmico e radiação ultravioleta. A partir dos resultados obtidos, pôde-se concluir que o laminado fornecido foi moldado de forma homogênea, não apresentando problemas como porosidades, delaminações ou trincas em seu interior. Após um período de 625 horas de exposição ao condicionamento higrotérmico, foi observada uma absorção máxima de umidade próxima de 1,2%. Amostras submetidas aos condicionamentos por radiação UV (600 horas) e névoa salina apresentaram uma redução em torno de 24,30% e 32,30%, respectivamente, na resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS). Na análise por DMA não são observadas alterações significativas na temperatura de transição vítrea, entretanto, quando se analisa o módulo de armazenamento das amostras condicionadas por radiação UV (1200 horas), névoa salina e condicionamento higrotérmico verifica-se um aumento de 5,34%, 7,19% e 5,57%, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Aramida. Epóxi. Condicionamento ambiental. DMA. ILSS.

TAIARIOL, T. S. **Influence of environmental conditioning on the viscoelastic properties of aramid/epoxy composites.** 2011. Graduation Work (Graduation in Materials Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

ABSTRACT

The increasing application of structural composites in the aerospace industry is mainly due to its low specific weight coupled with its excellent mechanical properties when in service. As a result of climatic variations that pass the aircraft is of paramount importance to study the influence of weathering on this type of material when subjected to such changes. The purpose of this work is to evaluate the mechanical behavior of specimens of kevlar fiber /epoxy matrix composites, by dynamic mechanical thermal analysis (DMA) and interlaminar shear strength tests (ILSS), after passing through three environmental conditioning: saline fog, hygrothermal and ultraviolet radiation. From the results, we concluded that the laminate was molded supplied homogeneously, not presenting problems such as porosity, delaminations or cracks inside. After a period of 625 hours of exposure to hygrothermal conditioning, we observed a 1,2% maximum of absorption of moisture. Samples subjected to the conditioning by UV irradiation (600 hours) and salt spray showed a reduction of about 24,30% and 32,30%, respectively, on the shear strength (ILSS). In DMA analysis is not observed significant changes on the glass transition temperature. However, when considering the storage modulus of the samples conditioned by UV radiation (1200 hours), salt spray and hygrothermal conditioning there is an increase of 5,34% , 7,19% and 5,57% respectively.

KEYWORDS: Kevlar. Epoxy. Environmental conditioning. DMA. ILSS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes da aeronave EMB-170 fabricados com compósitos poliméricos avançados (REZENDE, 2007 adaptado). 11
Figura 2 - Fluxograma das atividades desenvolvidas no trabalho. 13
Figura 3 - Fórmula molecular da aramida (LEVY, PARDINI, 2006). 16
Figura 4 - Esquema ilustrativo mostrando o ângulo de contato, θ, e as energias superficiais γSV, γSL e γLV para uma gota líquida em uma superfície sólida (KIM, MAI, 1997). 18
Figura 5 - Destaque da névoa salina em uma praia de Coimbra (Ashikodi). 27
Figura 6 - Diagrama de um ensaio short beam, de acordo com a norma ASTM D 2344 (KIM, MAI, 1997). 28
Figura 7 - Validação dos modos de falha para os ensaios de cisalhamento interlaminar por três pontos (BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C., 2002). 29
Figura 8 - Representação esquemática do módulo complexo E* (GRELLMAN, SEIDLER, 2007). 32
Figura 9 – Ciclo de cura do laminado (MAYER, 2003). 35
Figura 10 - Equipamento de ultrassom utilizada no presente trabalho. 36
Figura 11 - Microscópio óptico da marca Epiphot 200. 37
Figura 12 - Imagem da câmara de condicionamento higrotérmico da marca Marconi, modelo MA 835/UR. 38
Figura 13 - Câmara de condicionamento por radiação ultravioleta (Adaptado: Operating Manual – QUV – Accelerated Weathering Tester; MAZUR, 2010). 39
Figura 14 - Câmara de condicionamento salino, modelo SS600e, da Equilam. 40
Figura 15 - Máquina universal de ensaios da marca Shimadzu, modelo AG-X, utilizada para os testes de ILSS. 41
Figura 16 - Máquina utilizada para a análise dinâmico-mecânica, da marca DMS 56100, modelo EXSTAR 600. 42
Figura 17 - Imagem do nível de atenuação obtido (a) e escala de cores de referência (b). 43
Figura 18 - Gráfico de absorção de umidade das quatro amostras selecionadas. 45
Figura 19 - Macrografia das amostras não condicionada (a) e condicionadas com 600 ciclos (b) e 1200 ciclos (c). 46
Figura 20 - Fotomicrografia da amostra condicionada por névoa salina. 47
Figura 21 - Curva de ILSS para amostra padrão, com célula de carga de 5 kN. 48

Figura 22 - Curva de ILSS para amostra condicionada por névoa salina, com célula de carga de 5 kN. 48
Figura 23 - Curva de ILSS para amostra condicionada por radiação ultravioleta, a 600 ciclos, com célula de carga de 5 kN. 49
Figura 24 - Curva de ILSS para amostra condicionada por radiação ultravioleta, a 1200 ciclos, com célula de carga de 5 kN. 49
Figura 25 - Curva de ILSS para amostra condicionada por higrotermia, com célula de carga de 5 kN. 50
Figura 26 - Curvas de DMA para amostra de referência. 51
Figura 27 - Curvas de DMA para amostra condicionada por névoa salina. 52
Figura 28 - Curvas de DMA para amostra condicionada por UV a 600 horas. 52
Figura 29 - Curvas de DMA para amostra condicionada por UV a 1200 horas. 53
Figura 30 - Curvas de DMA para amostra condicionada higrotermicamente. 53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de diversos materiais (TEXIGLASS).....11
Tabela 2 – Massas médias das amostras obtidas nas cinco semanas de exposição ao condicionamento higrotérmico. Massas medidas em gramas.....44
Tabela 3 – Valores da força de resistência ao cisalhamento interlaminar para todas as amostras utilizadas neste trabalho.....50
Tabela 4 – Temperaturas de transição vítrea para as amostras estudadas, em graus Celcius (ºC).....54
Tabela 5 – Taxa de variação da temperatura de transição vítrea para as amostras estudadas neste trabalho.....54

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 10
1.1 Considerações iniciais 10
1.2 Objetivos 12
1.3 Metodologia do trabalho 12
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15
2.1 Compósitos Estruturais 15
2.1.1 Resina Epóxi 15
2.1.2 Fibras Poliméricas 16
2.1.3 Interface 17
2.2 Efeitos ambientais 21
2.2.1 Temperatura 22
2.2.2 Umidade 23
2.2.3 Radiação ultravioleta 25
2.2.4 Ambiente salino 26
2.3 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar 28
2.4 Análise dinâmico-mecânica 30
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS 34
3.1 Materiais 34
3.2 Caracterização inicial 35
3.2.1 Análise por ultrassom 35
3.2.2 Microscopia óptica 36
3.3 Condicionamentos ambientais 37
3.3.1 Condicionamento higrotérmico 37
3.3.2 Condicionamento por radiação ultravioleta 38
3.3.3 Condicionamento por névoa salina 39
3.4 Caracterizações mecânica e térmica 40
3.4.1 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar 40
3.4.2 Análise dinâmico-mecânica 41
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES 43
4.1 Análise inicial 43
4.1.1 Ultrassom 43

4.1.2 Microscopia óptica 44
4.2 Condicionamento ambiental 44
4.2.1 Condicionamento higrotérmico 44
4.2.2 Condicionamento por radiação ultravioleta 46
4.2.3. Condicionamento por névoa salina 46
4.3 Caracterizações mecânica e térmica 47
4.3.1 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar 47
4.3.2 Análise dinâmico-mecânica 51
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS 55
5.1 Conclusões 55
5.2 Sugestões para trabalhos futuros 56
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 57

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Durante o século passado, o alumínio e suas ligas foram extensivamente utilizados em estruturas primárias de aeronaves devido a sua baixa massa específica, baixo custo e elevada resistência à fadiga e à corrosão. Porém, ao longo dos anos, estudos intensivos foram realizados com o objetivo de se substituir esses materiais por outros que otimizassem custos com fabricação, manutenção e operação de aeronaves (LIBRANTZ, RAMBO, LIBRANTZ, 2006)

Desde então, materiais compósitos têm sido largamente aplicados nas indústrias automobilística, marinha, construção civil, aeronáutica e espacial. Na indústria aeroespacial, exemplos de aplicações de compósitos estruturais podem ser encontrados em estruturas destinadas a fuselagem, asas, cauda, estabilizadores e forros interiores de cabines (VENTURA, 2009; DAMGHANI *et al*., 2011). Compósitos de matriz polimérica, em geral, apresentam elevadas propriedades mecânicas aliadas a baixos valores de massa específica. Nas décadas de 80 e 90, o uso de compósitos tornou-se muito comum para melhorar o desempenho de aeronaves comerciais e militares, para as quais a redução de peso é crítica e para que se obtenham maiores velocidades, significante economia de combustível e aumento do carregamento, atendendo aos requisitos de elevados valores de rigidez e resistência mecânica em serviço (DAMATO, 2010; VENTURA, 2009; MALLICK, 2008).

Existem, ainda, outras vantagens de seus usos com relação às ligas de titânio e alumínio, podendo-se citar: (MALLICK, 2008)

1. Redução do número de componentes e prendedores, o que resulta em uma redução dos custos de fabricação e montagem;
2. Alta resistência à fadiga e à corrosão, o que resulta na redução dos custos de manutenção e reparos;

Além disso, também há possibilidade de obtenção de peças com geometrias complexas. Nos dias de hoje, para a produção de componentes internos e externos da aeronave, estão sendo utilizados principalmente compósitos de fibras contínuas com matriz termorrígida (REZENDE *et al*, 2011).

Compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de aramida são aplicados, na indústria aeronáutica, em polainas, carenagens, bordos de ataque de asas, engrenagens, blindagem de hélices e outras superfícies sujeitas a impacto (WORDPRESS).

A Tabela 1 apresenta as principais propriedades de compósitos de aramida/epóxi comparadas com as de outros tipos de materiais.

Tabela 1 – Propriedades de diversos materiais (TEXIGLASS).

MATERIAL	DENSIDADE (g/cm^3)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPa)
Aço 1010	7,87	207	364
Alumínio 6061	2,7	69	310
Compósito Carbono/ Epóxi	1,55	138	1550
Compósito Aramida/ Epóxi	1,38	76	1378
Compósito Vidro E/ Epóxi	1,85	39	965

A Figura 1 ilustra alguns componentes da aeronave EMB-170 fabricados com compósitos poliméricos avançados.

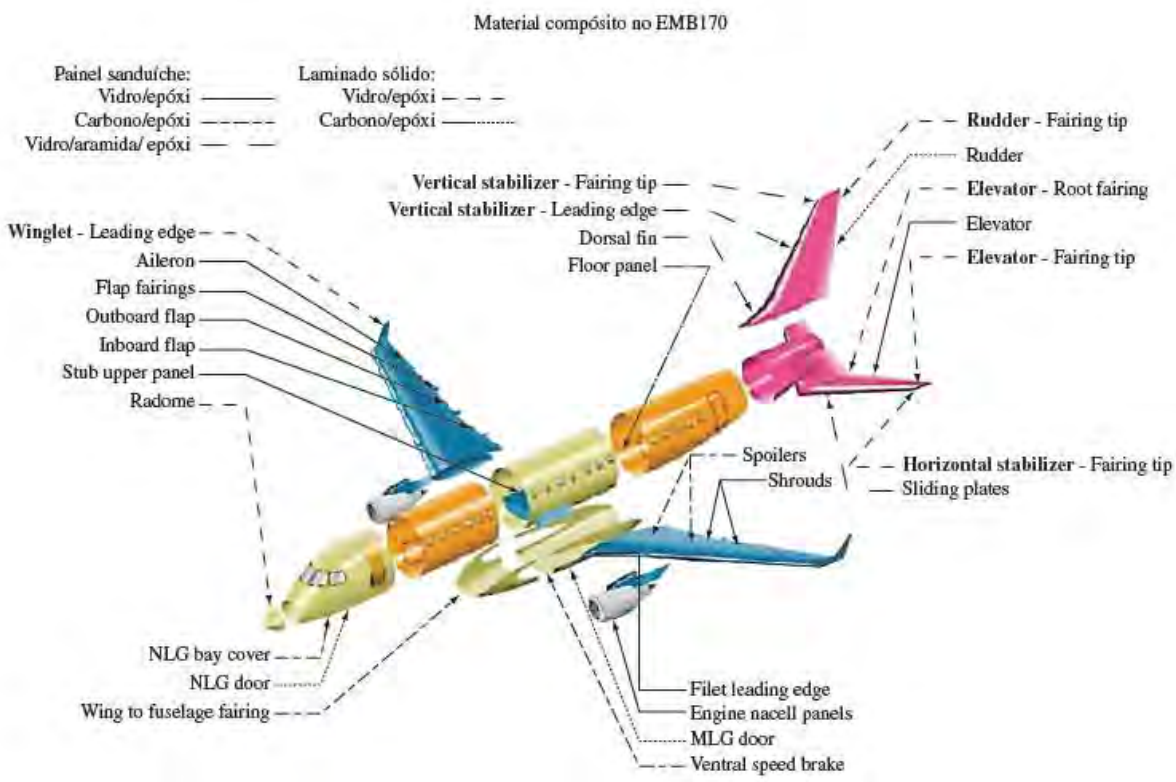


Figura 1 - Componentes da aeronave EMB-170 fabricados com compósitos poliméricos avançados (REZENDE, 2007 adaptado).

Essa classe de materiais apresenta, como desvantagens, a baixa tolerância ao dano, levando à perda de sua integridade estrutural. Quando em serviço, esses componentes fabricados com materiais compósitos ficam expostos a intempéries, as quais, a longo prazo, prejudicam seu desempenho mecânico devido às várias interações que degradam o polímero. Para aplicações em estruturas primárias, torna-se necessária uma avaliação da resistência dos compósitos ao intemperismo. Os principais agentes atmosféricos causadores de danos nessas estruturas são a temperatura, a umidade relativa do ar, exposição a substâncias químicas, partículas provenientes do espaço, a radiação ultravioleta e atmosfera marinha (DAMATO, 2010; CAMPOS, 2010). Essas intempéries, quando associadas a esforços mecânicos como tração, compressão e/ou cisalhamento, podem conduzir à sinergia de mecanismos de degradação, levando a estrutura do material ao colapso (MAZUR, 2010).

Dentro deste contexto, neste trabalho foi realizado um estudo da ação dos efeitos de três condicionamentos ambientais sendo estes: higrotérmico, radiação ultravioleta e névoa salina, em compósitos de fibras de aramida/epóxi. A avaliação dos efeitos destes condicionamentos foi realizada por meio de ensaios de cisalhamento interlaminar (ILSS) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é analisar o comportamento interfacial de compósitos constituídos por matriz epóxi e reforçados com fibras de aramida, após serem submetidos aos condicionamentos higrotérmico, névoa salina e radiação ultravioleta. A avaliação do desempenho viscoelástico destes materiais após a realização dos diferentes condicionamentos foi realizada por meio de ensaios de cisalhamento interlaminar e análise dinâmico-mecânica.

1.3 Metodologia do trabalho

Este trabalho foi elaborado de acordo com as atividades descritas no fluxograma da Figura 2.

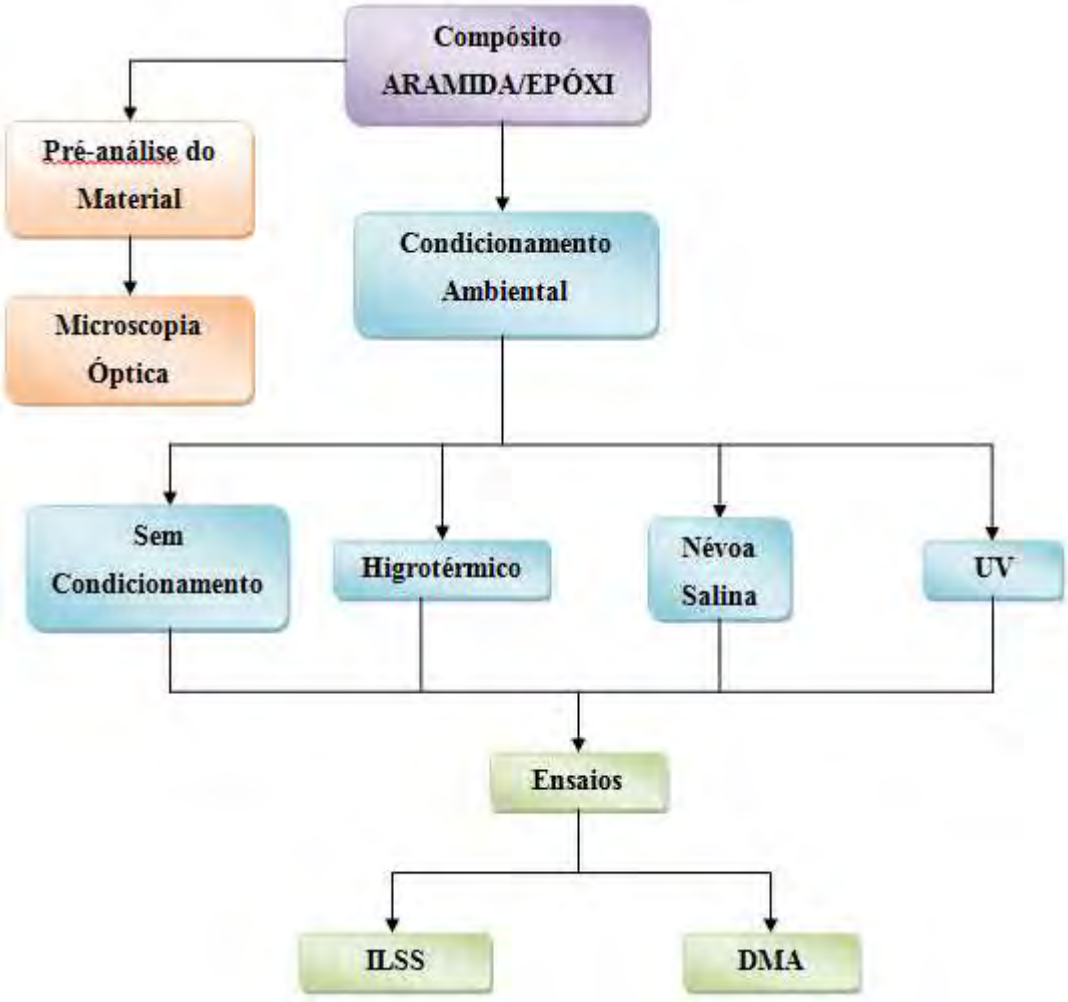


Figura 2 - Fluxograma das atividades desenvolvidas no trabalho.

Este trabalho está organizado em seis capítulos, a saber:

Capítulo 1, ou Introdução, que aborda alguns conceitos e aplicações de materiais compósitos na indústria aeronáutica.

No Capítulo 2 encontra-se a revisão bibliográfica apresentando os principais conceitos sobre o material estudado, os condicionamentos e os ensaios realizados.

O Capítulo 3 descreve os materiais utilizados neste trabalho, bem como as metodologias e parâmetros utilizados para realização dos condicionamentos ambientais, e os ensaios de ILSS e DMA realizados para avaliação do comportamento do material sob efeito dos condicionamentos.

No Capítulo 4 são discutidos os resultados obtidos nos condicionamentos e nos ensaios de ILSS e DMA.

O Capítulo 5 aborda as principais conclusões obtidas a partir dos resultados encontrados neste trabalho.

No Capítulo 6 são apresentadas as referências bibliográficas consultadas.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Compósitos Estruturais

Os compósitos estruturais são materiais constituídos por fibras contínuas de reforço, que possuem ou não uma orientação definida, dispersas em uma matriz que pode ser metálica, cerâmica ou polimérica (SILVA, REZENDE, 2003).

Atualmente, o desempenho estrutural dos compósitos sintéticos, em muitos aspectos, ainda supera o dos compósitos naturais. Em virtude do espectro de aplicações dos compósitos ser significativamente amplo, os requisitos de desempenho estrutural e baixo custo, aliados à cadência de produção, apresentam diferentes graus de importância nos distintos segmentos industriais. Nas aplicações aeronáuticas, espaciais e biomédicas o desempenho estrutural dos compósitos é de vital importância, ao passo que os fatores econômicos envolvidos em sua utilização têm menor relevância (LEVY, PARDINI, 2006).

Atualmente, as resinas termorrígidas vêm sendo as mais utilizadas como matrizes para compósitos estruturais devido ao seu baixo custo, facilidade de processamento, excelente molhabilidade dos reforços, boas propriedades dentre outras características. Alguns exemplos desta classe de resinas são as poliésteres, vinil-ésteres e epóxis. (ORNAGHI, 2009).

2.1.1 Resina Epóxi

As resinas epóxi são resinas termorrígidas de alto desempenho que contém pelo menos dois grupos epóxi terminais, conhecidos também como grupos oxirano ou etoxilina, por molécula. Estas resinas são matérias-primas em vários setores industriais, como a eletroeletrônica, de embalagem, construção civil e transporte. As principais aplicações destinadas a esta classe de resina incluem: recobrimentos protetivos, adesivos, equipamentos para indústria química, compósitos estruturais, laminados e encapsulados eletrônicos (LEVY, PARDINI, 2006).

Esse tipo de resina possui grupos hidroxila e amínicos, utilizados para sua cura, os quais permitem ligações de hidrogênio com a resina favorecendo a absorção de umidade. Para ser evitado este problema, costuma-se adicionar diluentes reativos não polares (CUNHA, 2006).

As principais vantagens de sua aplicação são elevadas resistências mecânica, à abrasão e química (principalmente em meios alcalinos), boas propriedades de adesão à fibra, processo de cura sem liberação de voláteis, grande estabilidade dimensional em resultado da sua baixa concentração (2 a 3%), baixa absorção de água e temperaturas de utilização tipicamente entre 100 e 220 ºC (MOURA *et al*, 2005).

2.1.2 Fibras Poliméricas

As fibras poliméricas têm ganhado uma significativa importância como reforço de compósitos. Entre estas, as fibras de aramida e de polietileno de ultra-alto peso molecular têm-se mostrado de grande utilidade como reforços em aplicações estruturais. As fibras de aramida (poli-para-fenileno tereftalamida) são constituídas de um grupo de polímeros aromáticos de cadeia longa, onde 85% dos grupos amida (-CO-NH-) ligam dois anéis aromáticos. Estas fibras foram primeiramente desenvolvidas pela Dupont Co., em 1968, sendo estas, atualmente, manufaturadas por processos de extrusão. Durante o processamento por extrusão, uma solução constituída do polímero base e um solvente é mantida a temperaturas entre 50-80 ºC antes de serem extrudadas em um cilindro mantido a temperatura de 200 ºC (LEVY, PARDINI, 2006). Neste estágio, sua resistência e rigidez são aumentados por meio de um processo de estiramento a quente que proporciona um alinhamento das cadeias poliméricas ao longo do eixo da fibra. (ZANGIACOMI, 2002; COFFEY , 2007; LEVY, PARDINI, 2006)

A Figura 3 apresenta a fórmula molecular da aramida (LEVY, PARDINI, 2006):

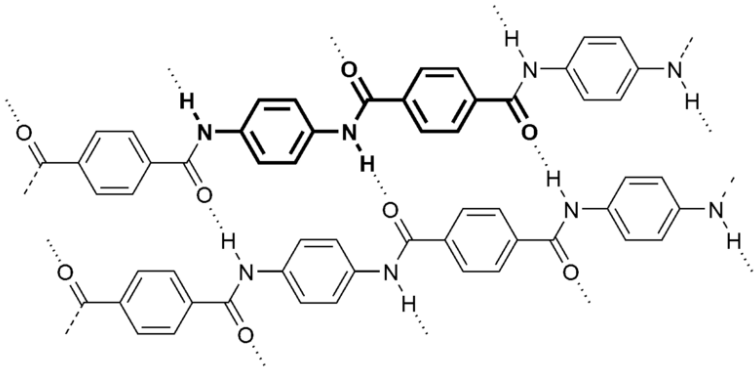


Figura 3 - Fórmula molecular da aramida (LEVY, PARDINI, 2006).

Devido à sua elevada cristalinidade, a fibra de aramida é quimicamente inerte e lisa. Isto impede que sejam formadas ligações físicas entre a fibra e a matriz, resultando em uma adesão ruim com a matriz (COFFEY, 2007). Neste contexto, a modificação superficial da fibra é essencial para melhorar seu efeito como reforço.

Com a finalidade de melhorar a adesão superficial entre a fibra de aramida e a matriz epóxi, vários métodos de modificação superficial da fibra são empregados. Atualmente existem três principais abordagens com relação aos tratamentos superficiais da fibra de aramida sendo estes: ataque químico/enxertia; tratamento a plasma e aplicação de agentes de acoplamento (KIM, MAI, 1997). O objetivo desses métodos de modificação superficial consiste principalmente em aumentar a concentração de grupos funcionais ou enrugar a superfície da fibra para aumentar a interface física com a resina (WU, CHENG, 2006). Os dois primeiros métodos têm a vantagem adicional de intensificar a rugosidade da superfície da fibra para melhorar a ancoragem mecânica (KIM, MAI, 1997).

A modificação da aramida por tratamento de plasma melhora a resistência do compósito (PILATO, MICHNO, 2005), principalmente quando é utilizado plasma a frio na presença de vácuo, amônia ou argônio. Segundo a literatura, a melhora na resistência da ligação varia de 50% a 400%, dependendo do tempo de exposição e da atmosfera. Tratamentos com amônia aumentam a concentração de amina na superfície da fibra, sendo esta a responsável pela forte ligação covalente na interface com a resina epóxi. Este tipo de tratamento também aumenta a resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos com matriz epóxi em cerca de 30 a 50% (KIM, MAI, 1997).

2.1.3 Interface

O comportamento de um compósito não é explicado somente pelas propriedades específicas de seus componentes principais, ou seja, da fibra e da resina. A interface fibra/resina é também importante, sendo esta considerada o terceiro componente de um compósito. Esta fornece uma importante função no desempenho de compósitos em geral, facilitando a transferência de tensão da resina matriz para a fibra e protegendo a fibra da degradação ambiental. Tensões podem ocorrer a partir de diferenças no coeficiente de expansão térmica da fibra/matriz, encolhimento durante a cura de resinas termorrígidas, ou cristalização de matrizes termoplásticas. Os principais fatores que influenciam na interação fibra/resina são as propriedades de cada constituinte e a natureza dos mecanismos de adesão (químico, físico e/ou mecânico) (MAYER, 2003; PILATO, MICHNO, 2005).

O processo de adesão pode ser atribuído principalmente aos seguintes processos:

- Adsorção e molhamento:

O bom molhamento das fibras pela matriz durante os estágios de impregnação da fabricação de um compósito é um pré-requisito para a consolidação das propriedades principalmente de compósitos poliméricos ou com matriz metálica. A atração física entre corpos eletricamente neutros é mais bem descrita pelo molhamento de superfícies sólidas por líquidos. A ligação devido ao molhamento envolve interações de elétrons em escala atômica, as quais se desenvolvem somente quando os átomos dos constituintes se aproximam dentro de poucos diâmetros atômicos ou estão em contato um com o outro.

Pode-se expressar o molhamento por meio do trabalho termodinâmico de adesão, representado pela equação (2.1):

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3 \tag{2.1}$$

Na equação (2.1), W_a representa uma ligação física resultante de forças de dispersão molecular altamente localizadas, sendo igual à soma das energias livres superficiais do líquido (γ_1) e do sólido (γ_2), menos a livre interfacial (γ_3) (KIM, MAI, 1997). Esta equação está relacionada a um modelo de gota líquida em uma superfície sólida, com mostrado na Figura 4:

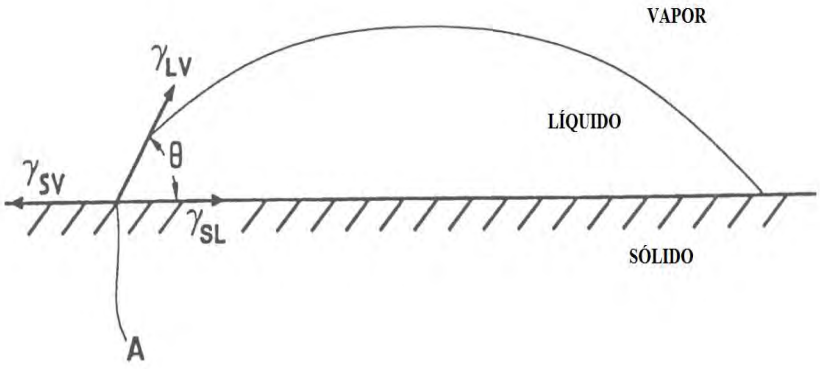


Figura 4 - Esquema ilustrativo mostrando o ângulo de contato, θ, e as energias superficiais γSV, γSL e γLV para uma gota líquida em uma superfície sólida (KIM, MAI, 1997).

No ponto A da Figura 4, tem-se que:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \tag{2.2}$$

Na equação (2), γ_{SV}, γ_{SL} e γ_{LV} são, respectivamente, as energias livres de superfície das interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, e θ o ângulo de contato. Se os ângulos são menores ou maiores do que 90º, as superfícies são então denominadas, nessa ordem, de molháveis ou não molháveis, respectivamente. Quando θ = 0, é denominado espalhamento e o equilíbrio é expresso pela equação (2.3): (KIM, MAI, 1997)

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > \gamma_{LV} \tag{2.3}$$

Para um molhamento adequado, a energia superficial de um sólido (reforço), γ_{SV}, deve ser maior que a do líquido (matriz), γ_{LV}. Combinando-se as equações (2.1) e (2.2), chega-se à equação de Young-Dupre:

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \tag{2.4}$$

Os valores de W_A refletem diretamente a energia entre as fases líquida e sólida. Quanto maior o trabalho de adesão, mais fortes serão as interações. No caso de haver adsorção de gases e líquidos, ocorre redução na energia superficial da superfície sólida, a qual é representada pela pressão de espalhamento (π_s) podendo esta ser expressa segundo a equação (2.5):

$$\pi_s = \gamma_S - \gamma_{SV} \tag{2.5}$$

O trabalho total, considerando o espalhamento devido à adsorção, é então expresso pela equação (2.6):

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) + \pi_s \tag{2.6}$$

- Interdifusão

A interdifusão de átomos ou moléculas pode formar ligações entre duas superfícies. Uma característica importante deste mecanismo é que deve existir um equilíbrio termodinâmico entre os dois constituintes. A força da ligação em compósitos poliméricos dependerá do entrelaçamento molecular, do número de moléculas envolvidas e da resistência da ligação entre as moléculas (LEVY, PARDINI, 2006; KIM, MAI, 1997).

A interface formada tem espessura substancial e suas propriedades químicas, físicas e mecânicas diferem das do reforço e da matriz (LEVY, PARDINI, 2006).

- Atração eletrostática

A diferença na carga eletrostática entre os constituintes na interface pode contribuir para a força de atração da ligação. A resistência da interface dependerá da densidade da carga. Embora este tipo de atração possa não contribuir significativamente para a resistência da interface, este pode ser importante quando a superfície da fibra é tratada com agentes de ligação (LEVY, PARDINI, 2006; KIM, MAI, 1997).

- Ligação química

É a mais antiga e conhecida das teorias de adesão. Este tipo de ligação é de particular interesse em compósitos de matriz polimérica, uma vez que oferece uma explicação razoável para a utilização de agentes de ligação em fibras de vidro, e os tratamentos superficiais oxidativos em fibras de carbono para utilização com matrizes termoplásticas e termorrígdas. A resistência adesiva dependerá do número e do tipo de ligações, cuja formação se dá por meio de reações químicas termicamente ativadas. De um modo geral, neste processo há a presença de oxigênio em todas as superfícies da fibra (LEVY, PARDINI, 2006; KIM, MAI, 1997).

- Sinterização reativa

O processo de sinterização reativa ocorre em matrizes diferentes das poliméricas. De um modo geral, a adesão ocorre devido à reação resultante da formação de novos compostos nas regiões de interface em compósitos formados a partir de matrizes metálicas, em especial os manufaturados em processos que utilizam técnicas de infiltração por metal fundido. Neste

tipo de reação há a transferência de átomos de um ou ambos os constituintes para a região próxima à interface, cujos processos são controlados por difusão (LEVY, PARDINI, 2006).

- Adesão mecânica

A adesão mecânica envolve ancoramento mecânico na interface. A resistência desse tipo de interface normalmente não é de grande magnitude quando submetida a esforços de tensão transversal a menos que haja reentrâncias (microporosidades) na superfície do reforço. A resistência ao cisalhamento dependerá do grau de rugosidade do reforço.

A interface, por definição, apresenta uma espessura infinitamente pequena, pois essa ocorre nos pontos de contato entre os dois componentes. Essa interação tem uma importante influência na rigidez, na tenacidade e no comportamento de falha do compósito, principalmente se o material é submetido a condições ambientais (MAYER, 2003).

A adesão fibra/matriz deve ser boa para possibilitar que, durante um carregamento mecânico, a matriz possa sofre deformação e transferir os esforços para as fibras (CUNHA, 2006).

Para a obtenção de uma boa interface fibra/matriz, é necessário haver (COFFEY, 2007):

- Ligações covalentes entre a fibra e a matriz;
- Molhabilidade da fibra pela matriz;
- Intertravamento micromecânico.

Existe uma gama de modificadores que podem ser utilizados para melhorar a adesão fibra/matriz. São eles (PILATO, MICHNO, 2005):

- Agente de dimensionamento: usado para tratar a fibra durante a manufatura e protegê-la contra a abrasão durante o manuseamento, sendo bastante comuns para fibras frágeis;

- Agentes de acoplamento: são bifuncionais, tendo uma funcionalidade para reação com a superfície da fibra e a outra que reage com a matriz; exemplo: silanos;

- Modificadores de superfície: auxiliam no processamento do compósito (plastificação, lubrificação ou dispersão), diminuindo a energia superficial do substrato do material de enchimento, podendo ser citados como exemplos desta categoria: organotitanatos, zirconatos, aluminatos e zircoaluminatos (PILATO, MICHNO, 2005).

2.2 Efeitos ambientais

Compósitos utilizados em estruturas expostas ao meio ambiente ficam vulneráveis aos ataques pincipalmente da temperatura, umidade relativa do ar, radiação ultravioleta, ataque de partículas do espaço, agentes químicos, água salina, combustíveis, gases e fluidos hidráulicos (CUNHA, 2006). Uma vez que neste trabalho foram estudados somente os efeitos da ação da temperatura, umidade e radiação ultravioleta segue abaixo uma abordagem destes condicionamentos.

2.2.1 Temperatura

A sensibilidade térmica dos polímeros orgânicos, os quais possuem baixa temperatura de uso (de 100 a 200 ºC), é devida à presença de átomos ligados por ligações covalentes, cujas energias de dissociação estão na faixa de 300 – 850 kJ mol^{-1}. As interações inter e intramoleculares também afetarão a temperatura de início de decomposição térmica de um polímero, estando estas relacionadas com a forma como o calor é transportado pela massa polimérica, ou seja, com sua condutividade térmica. A eficiência com a qual ocorrerá o transporte de calor afetará a estabilidade térmica do material naquela temperatura (PAOLI, 2008).

O processamento de compósitos muitas vezes também gera tensões térmicas na interface devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica da fibra e da matriz, o encolhimento devido à cura de matrizes termorrígidas, ou fusão/solidificação em termoplásticas (MUKHERJEE, ADYTIA, 2002). O carregamento cíclico para esse tipo de material degrada suas propriedades gerando tensões que são constantemente redistribuídas para o compósito. Nesse caso, a fadiga resultante gera primeiramente microtrincas na matriz e por último rompimento das fibras (OLIVEIRA, BOTELHO, 2007).

Existem alguns modos de obtenção de polímeros termoestáveis, tais como aumento do grau de cristalinidade, incorporação de grupos poliméricos laterais, incorporação de anéis aromáticos ou heteroátomos na cadeia principal ou lateral e reticulação intermolecular, havendo a possibilidade de também aumentar a estabilização por ressonância e por estruturas com ângulos de ligação não tencionados. Essas alterações aumentam os valores da temperatura de transição vítrea (Tg) e da temperatura de fusão (Tm), além de melhorarem a resistência à quebra de ligações químicas e à oxidação (PAOLI, 2008).

2.2.2 Umidade

As propriedades mecânicas dos compósitos de matriz polimérica podem ser degradadas por uma variedade de efeitos físicos e químicos; portanto, é importante entender tanto o material quanto o ambiente operacional a que este se encontra exposto. Efeitos tais como umidade, temperatura, radiação UV, entre outros, presentes na atmosfera devem ser sempre considerados nos projetos de laminados estruturais (FARIA, 2008). Na ausência de luz e em temperatura ambiente, a maioria dos polímeros são estáveis por longos períodos de tempo. No entanto, sob a luz do sol, a taxa de oxidação dos polímeros é acelerada e este efeito pode ser exagerado pela presença de poluentes atmosféricos, como nitrogênio e óxidos de enxofre, que são componentes frequentes encontrados na atmosfera industrial (RODRIGUES, 2007).

A absorção de umidade pela matriz polimérica encontra-se associada à polaridade e à configuração espacial da molécula da resina, pois a água pode se alojar nos interstícios da estrutura do material. No que diz respeito às fibras de reforço, sua natureza, orientação e acabamento das bordas livres do laminado também influenciam na absorção de umidade pelo compósito (CUNHA, 2006).

A umidade penetra na matriz polimérica pelo processo de difusão sendo essa absorção interrompida no momento em que a concentração de equilíbrio entre o material e o meio ambiente é atingida (DAMATO, 2010; FARIA, 2008), mecanismo este acentuado pelo aumento da temperatura. Quando a umidade se difunde pela fibra numa taxa menor do que pela matriz, esta pode sofrer expansão volumétrica gerando pequenas variações dimensionais e tensões internas. Em compósitos fabricados com fibras de aramida/epóxi, a umidade é absorvida pela resina e pela fibra. Isto afeta o desempenho de compósitos devido à alta concentração de umidade na interface, levando ao aumento de tensões residuais. Como resultado, a resistência à tração, rigidez e a resistência ao cisalhamento interlaminar dos laminados geralmente são reduzidas (MAYER, 2003; FARIA, 2008). Com isso, pode ocorrer o deslocamento das fibras gerando a delaminação do compósito (MUKHERJEE, ADITYA, 2002; CUNHA, 2006).

Em compósitos com matriz epóxi, muitas vezes a absorção de umidade pode ser descrita pela lei de Fick (equação 2.7) (LIN, Y. C.; XEN, X., 2005):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_x \frac{\partial c}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D_y \frac{\partial c}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D_z \frac{\partial c}{\partial z}\right) \tag{2.7}$$

Se o material for isotrópico, ou seja, $D_x = D_y = D_z = D$, então:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \tag{2.8}$$

Para amostras grandes e finas, o processo de difusão de umidade pode ser considerado como unidimensional. Neste caso, a Lei de Fick simplifica-se para (LIN, Y. C.; XEN, X., 2005):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) \tag{2.9}$$

Onde: D = coeficiente de difusão;

C = concentração da substância difusora;

t = tempo;

x, y, z = eixos ao longo do gradiente de concentração.

Em uma resina epóxi, decréscimos no módulo de elasticidade e redução na temperatura de transição vítrea são evidências da plastificação da matriz. Além disso, em sistemas epóxi pode ocorrer também hidrólise devido à absorção de umidade. A plastificação é geralmente reversível quando há dessorção, enquanto que a hidrólise é um processo irreversível (KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002). 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 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 (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 laminado, micro trincas na matriz e/ou na interface fibra/resina. Desse modo, a redução na Tg é maior para polímeros polares, tais como matrizes e resina epóxi (DAMATO, 2010). De acordo com o trabalho de COSTA *et al* (2005), a redução da temperatura de transição vítrea do polímero aumenta com o aumento do teor de umidade absorvido. Além disso, o nível de umidade no compósito proporciona diferentes valores de Tg os quais estão diretamente relacionados com as características estruturais do material, bem como das interações da interface fibra/matriz.

A absorção de umidade por um material higroscópico passa por três regimes:

1. Baixa recuperação de umidade: as ligações de hidrogênio dissociam-se individualmente;
2. No regime dois, uma quebra na ligação de hidrogênio pode desencadear o rompimento de algumas ligações vizinhas simultaneamente;
3. Neste ponto, as moléculas interagem umas com as outras com um número muito maior de quebra de ligações de hidrogênio (LIU *et al*., 2006).

A maioria dos polímeros tem a superfície fragilizada durante a exposição externa e o ataque preferencial é nas irregularidades, o que pode levar a concentração de tensões e formação de micro trincas (CHACON, 2008).

2.2.3 Radiação ultravioleta

Segundo a norma ASTM D4329, os corpos de prova devem ser submetidos a períodos de exposição à radiação ultravioleta com ciclos de temperatura controlada, segundo o tipo de aplicação no qual vai ser utilizado. Os resultados dependerão de fatores como a regulação da voltagem, controle da temperatura, e condições de envelhecimento pelo tipo de lâmpada ou fonte empregada (CHACON, 2008).

O tempo mínimo de exposição requerido para se produzir mudanças substanciais nas propriedades de interesse deve ser avaliado. Uma vez submetidos à radiação UV os espécimes serão testados com ensaios mecânicos para determinar a degradação de suas propriedades mecânicas (CHACON, 2008).

A exposição à radiação ultravioleta pode ser benéfica para promover a cura de materiais poliméricos durante sua manufatura. Porém, em se tratando de aplicações de compósitos estruturais, essa exposição, combinada com oxigênio, resulta em fotodegradação que leva à reação de radicais livres com o oxigênio (MAHIEUX, 2006). Dada exposição suficiente à radiação UV, haverá degradação da integridade da matriz que eventualmente afetará as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos (JANA, ZHONG, 2011). Essa degradação se dá principalmente na forma de cisão das cadeias intermoleculares, o que leva à diminuição do peso molecular do polímero. Podem ocorrer também ligações cruzadas na superfície do material, levando à excessiva fragilidade e à formação de microtrincas. As reações foto-

oxidativas podem também produzir grupos cromóforos responsáveis pela descoloração do material exposto à radiação, caso estes absorvam comprimentos de luz visíveis (KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002; MAZUR, 2010).

A ação conjunta da radiação ultravioleta com a umidade pode aumentar ainda mais a degradação de compósitos de matriz epóxi. As microtrincas que se originaram na superfície do material exposto à radiação ultravioleta servem como caminhos que facilitam ainda mais a migração de umidade para dentro do material. O vapor d'água condensado pode remover produtos solúveis resultantes das reações foto-oxidativas e expor novas superfícies à radiação ultravioleta (KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002).

A resistência à degradação por ultravioleta pode ser melhorada através do uso de fotoestabilizadores, os quais são usualmente classificados como uma função do seu modo de ação: (PAOLI, 2008; CHACON, 2008)

- Absorvedores de UV;
- Filtros;
- Supressores de estados excitados (*quencher)*;
- Estabilizantes à luz.

Contudo, a longo prazo, a exposição à radiação ultravioleta pode levar ainda a significante deterioração das propriedades mecânicas, principalmente quando aliada a altas temperaturas ambientes (KUMAR, SINGH, NAKAMURA, 2002).

Os absorvedores de UV atuam absorvendo a energia luminosa na região do ultravioleta e a dissipando em forma de energia térmica, por meio de reações químicas, a partir do estado excitado, que regeneram o estado fundamental da molécula do absorvedor. Os filtros têm a função de filtrar a luz do comprimento de onda que provoca reações fotoquímicas na superfície do polímero. No caso dos supressores, ocorre transferência de energia entre os estados excitados, uma vez que os *quenchers* possuem estados excitados de energia mais baixa que os localizados nos polímeros responsáveis por processos degradativos (PAOLI, 2008).

2.2.4 Ambiente salino

Outro agente atmosférico causador de ataque ambiental é a água salina. Quando expostos ao ambiente marítimo por um período prolongado, o ponto de saturação de umidade

dos compósitos diminui quando comparado com água destilada, fato explicado pela presença de sais minerais na água salina que bloqueiam o processo de difusão da água. A exposição de componentes de materiais compósitos ao ambiente salino diminui os valores de suas propriedades mecânicas (CUNHA *et al*, 2006; WOOD, BRADLEY, 1997; DAMATO, 2010; COSTA *et al* 2011).

No mar, a névoa é produzida pela rebentação das ondas na praia e a nebulização da água é levada pelos ventos para a orla marinha e cai por gravidade, fenômeno conhecido por maresia. Com isso, quanto mais próximo da praia, maior será a presença da névoa salina. No mar, a concentração de NaCl é aproximadamente igual a 3,5% em massa. É possível simular os efeitos de névoa salina em laboratório por meio de uma câmara que nebuliza uma solução de cloreto de sódio (NaCl) a 5%, com pH entre 6,5 e 7,2. Este tipo de ensaio é um método que proporciona uma resposta rápida ao lento processo corrosivo que ocorre em ambientes marinhos. Aqui, o agente agressivo é o íon cloreto (Cl^-), que é um forte eletrólito capaz de provocar corrosão e degradação em estruturas expostas ao ambiente marinho (GNECCO, 1999; PINHO *et al* 2003). A Figura 5 apresenta uma imagem na qual é possível notar a névoa salina em uma praia de Coimbra (destaque em vermelho).

Figura 5 - Destaque da névoa salina da praia Figueira da Foz em Coimbra, Portugal (Ashikodi).

PINHO *et al* (2003) estudaram a resistência à corrosão de compósitos ferromagnéticos à base de policloropreno (CR) depois de condicionadas em névoa salina. Após 744 horas de ensaio (aproximadamente 31 dias), constataram corrosão em nível superficial, porém em estado avançado.

2.3 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar

Um típico teste de confiança para determinação da resistência ao cisalhamento interlaminar é o teste conhecido como *short-beam* (flexão em três pontos), esquematizado por meio da Figura 6 (GRELLMAN, SEIDLER, 2007; KIM, MAI, 1997).

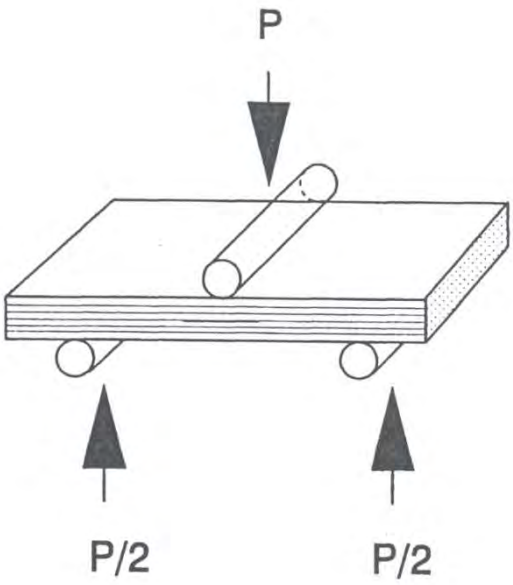


Figura 6 - Diagrama de um ensaio short beam, de acordo com a norma ASTM D 2344 (KIM, MAI, 1997).

O ensaio ILSS consiste em se aplicar uma força por meio de um cilindro em compósitos laminados unidirecionais por intermédio de flexão em três pontos, como ilustrado na Figura 6. Neste teste, o valor máximo τ_{MAX} está relacionado à máxima carga aplicada (P_{MAX}) e à largura b e espessura t do corpo de prova, de acordo com a equação (2.10) (KIM, MAI, 1997).

Este tipo de ensaio é o mais utilizado dentre os ensaios de cisalhamento existes, por exigir pouco material para análise e um dispositivo de ensaio simples. Para ser válido, os resultados do ensaio de cisalhamento interlaminar devem apresentar uma das imagens ilustradas na Figura 7, ou seja, os modos de falha devem ser cisalhantes ou apresentar deformação plástica com evidência de falha por delaminação (BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C., 2002).

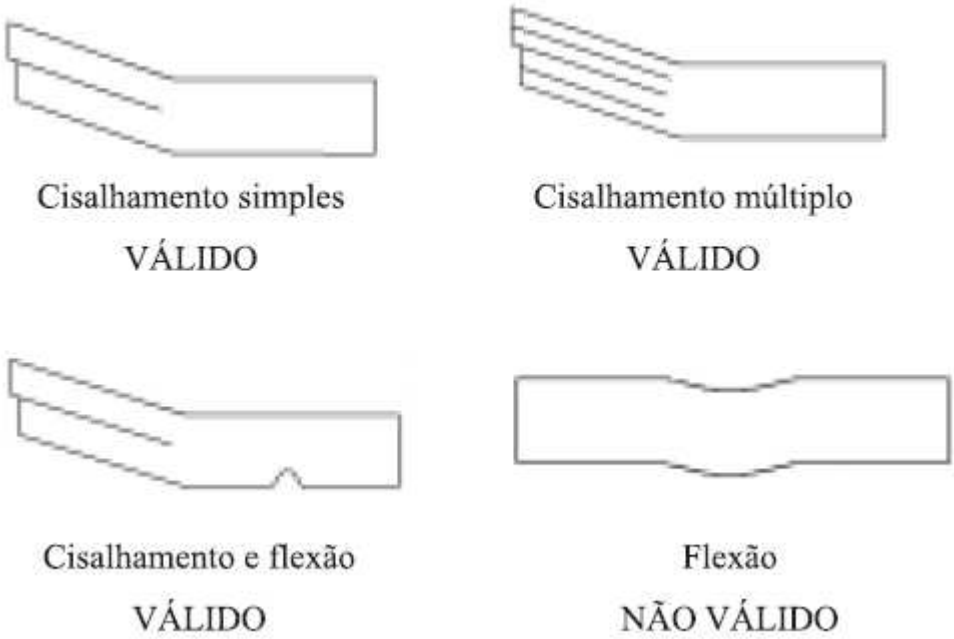


Figura 7 - Validação dos modos de falha para os ensaios de cisalhamento interlaminar por três pontos (BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C., 2002).

A partir deste método é possível determinar o carregamento do cisalhamento interlaminar paralelo às camadas do laminado, fornecendo importantes informações a respeito da adesão fibra-matriz (GRELLMAN, SEIDLER, 2007). Esta é uma forma comparativa e qualitativa de medida da adesão interfacial, havendo impossibilidade de se calcular o módulo de cisalhamento e podendo ocorrer falhas que não sejam exclusivas ao cisalhamento (PARDINI, 2000).

Existem alguns métodos que podem ser utilizados para melhorar a resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos, sendo estes (BALEY, DAVIES, GROHENS, DOLTO, 2004):

- Matrizes poliméricas mais resistentes (polímeros termorrígidos modificados ou termoplásticos dúcteis);
- Camadas interfaciais mais firmes;
- Espessura de reforços externos que penetram o compósito (costura, inserções, pinos);
- Melhora da resistência da fibra/matriz (modificação da superfície da fibra, criação de interfase);
- Otimização dos processos de fabricação.

A resistência ao cisalhamento interlaminar pode ser calculada por meio da equação (2.10) (GRELLMAN, SEIDLER, 2007):

$$\tau_{MAX} = \frac{3}{4}\frac{P_{MAX}}{bt} \tag{2.10}$$

Na qual: P_{MAX} = carga;

b = largura;

t = espessura.

Entretanto, este método tem um problema inerente associado à concentração de tensão e à deformação plástica não linear induzida pelo nariz de carregamento de pequeno diâmetro. A concentração de tensão é ainda mais pronunciada com um raio menor que o nariz de carregamento e para materiais não lineares, exibindo deformação plástica substancial tal como para compósitos aramida/epóxi, os quais requerem uma análise elasto-plástica para interpretar corretamente os resultados experimentais (KIM, MAI, 1997).

Os compósitos podem aumentar sua resistência ao cisalhamento interlaminar por intermédio de alguns tratamentos. De acordo com PARDINI (2000), a incorporação de aditivos tenacificantes em matrizes epóxi pode proporcionar um aumento de G_{1C} para cerca de 200 – 250 J/m^2, sendo o valor natural na faixa dos 100 – 150 J/m^2.

2.4 Análise dinâmico-mecânica

Para que um compósito polimérico atenda aos requisitos de serviço exigidos no setor aeronáutico, além das elevadas propriedades mecânicas (tração, compressão, cisalhamento, etc.), é importante que seja verificada a sua temperatura máxima de serviço, baseando-se no conhecimento da temperatura de transição vítrea (Tg), que pode ser determinada por análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) (PAIVA *et al*., 2006).

A técnica de DMA apresenta sensibilidade de aproximadamente três ordens de grandeza superior à de uma técnica de análise térmica convencional como, por exemplo, DSC, TMA, etc. Esta característica é particularmente interessante para a determinação de Tg em compósitos, pois devido aos vários componentes presentes neste tipo de material torna-se difícil ou imprecisa a determinação da sua Tg utilizando-se, por exemplo, a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) (PAIVA *et al*., 2006).

A transição vítrea ocorre quando as cadeias moleculares de um polímero adquirem energia suficiente (geralmente de fonte térmica) para superar as barreiras de energia

necessárias à rotação de ligações. Sob estas condições o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada, para o estado de mobilidade, atingindo o equilíbrio termodinâmico. A diminuição do módulo de armazenamento (E') associado com esta mudança consiste de cerca de três ordens de grandeza para um polímero amorfo. A região de transição vítrea também é caracterizada por aumento no módulo de perda (E") e na tangente de perda (tan δ = E"/E'). Na área de compósitos poliméricos, avaliando-se o módulo de perda (E") ou tan delta também pode-se verificar mudanças de fatores microscópicos, tais como relaxações moleculares, ou fatores macroscópicos, como falha de adesão interfacial (PAIVA *et al*., 2006).

Quando vibrações são usadas para caracterizar propriedades viscoelásticas, os corpos de prova são sujeitos a cargas mecânicas senoidais alternadas. Para materiais com comportamento viscoelástico linear, mudanças constantes de tensão e deformação com o tempo apresentam a mesma frequência, porém a fase varia. Para tensões normais de carregamentos, têm-se as equações (2.11) e (2.12) (GRELLMAN, SEIDLER, 2007):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 sen\omega t \tag{2.11}$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 sen(\omega t + \delta) \tag{2.12}$$

Como há mudança de fase, representada pela letra δ, entre a tensão e a deformação, para descrever a relação tensão-deformação do polímero é necessário expressar seu módulo de elasticidade como mostrado a partir da equação (2.13):

$$E^* = E' + iE'' \tag{2.13}$$

O módulo complexo (E*) pode ser representado no plano complexo, conforme apresentado na Figura 8 (GRELLMAN, SEIDLER, 2007):

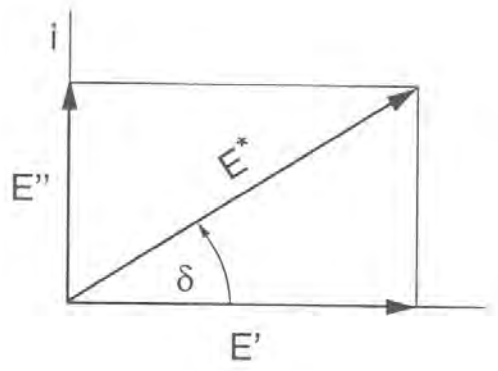


Figura 8 - Representação esquemática do módulo complexo E* (GRELLMAN, SEIDLER, 2007).

Com base na Figura 8 e usando relações trigonométricas, chega-se nas expressões para o módulo de armazenamento (E'), que é a medida da energia armazenada durante o período de oscilação W_{rev}, e para o módulo de perda (E''), o qual é relacionado com a energia dissipada durante o período de oscilação W_{irrev}. Essas relações são descritas, respectivamente, pelas equações (2.14), (2.15), (2.16) e (2.17) (GRELLMAN, SEIDLER, 2007):

$$E' = E^{*} cos\delta = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} cos\delta \tag{2.14}$$

$$E'' = E^{*} sen\delta = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} sen\delta \tag{2.15}$$

$$W_{rev} = \frac{1}{2} E' \varepsilon_0^2 \tag{2.16}$$

$$W_{irrev} = \pi E'' \varepsilon_0^2 \tag{2.17}$$

A partir da taxa de perda e do módulo de armazenamento, chega-se ao fator de perda (tanδ). O fator de perda caracteriza o comportamento de amortecimento do material, sendo descrito pela equação 2.18:

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} = \frac{1}{2\pi} \frac{W_{irrev}}{W_{rev}} \tag{2.18}$$

Os efeitos da transição vítrea e da fusão no comportamento mecânico dos polímeros são facilmente perceptíveis pela análise da evolução no módulo de elasticidade, E, com a temperatura. Um termorrígido amorfo apresenta uma considerável alteração das propriedades

mecânicas para a temperatura de transição vítrea. Assim, a temperatura máxima de utilização não deve exceder a Tg para evitar fenômenos de fluência e relaxação acentuados (MOURA *et al*., 2005).

A maior desvantagem deste método é a falta de sensibilidade ao medir amortecimentos relativamente baixos (tan $\delta < 0{,}01$) (GRELLMAN, SEIDLER, 2007).

Outras técnicas como ensaio de tração, microscopia eletrônica de transmissão e onda de emissão acústica (EA) também podem ser utilizadas com esta finalidade, a exemplo do trabalho de KAZUTO et al (2002).

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para este trabalho foi utilizada uma placa de compósito aramida/epóxi, fornecida pela ALLTEC Indústria de Componentes em Materiais Compostos e moldada em autoclave. Os parâmetros utilizados na moldagem foram, nesta ordem:

- Aplicação de vácuo de 0,078 MPa;
- Aplicação de pressão de 0,586 ± 0,034 MPa;
- Aquecimento até atingir 115 ± 5 °C, com taxa de aquecimento de 0,5 a 2,7 °C/min;
- Permanência nessa temperatura por 60 a 70 minutos;
- Aumento da pressão para 0,655 ± 0,034 MPa, ventilação da bolsa de vácuo até atingir a pressão ambiente e, depois, aumentar a pressão 0,689 ± 0,068 MPa;
- Aumento da temperatura para 177 ± 5 °C, com taxa de aquecimento de 0,5 a 2,7 °C/min;
- Manter a pressão de 0,689 ± 0,068 MPa por no mínimo 120 minutos;
- Resfriar até atingir 65 °C, sob pressão, com taxa máxima de resfriamento de 2,7 °C/min;
- Remoção do molde da autoclave e desmolde dos laminados.

Os parâmetros listados acima estão representados no ciclo de cura do laminado, exposto na Figura 9:

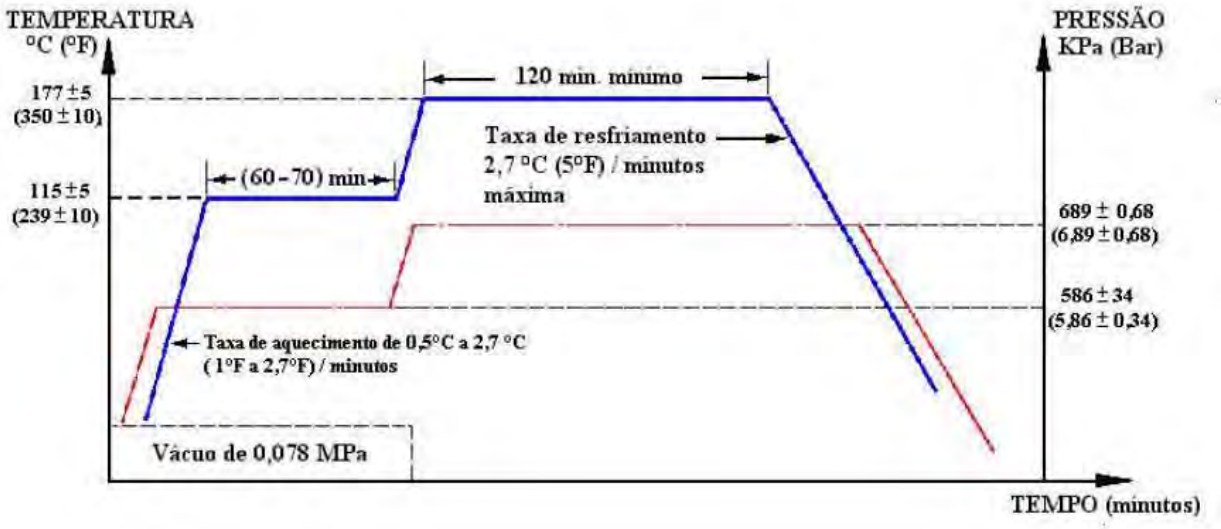


Figura 9 – Ciclo de cura do laminado (MAYER, 2003).

A partir desta placa, foram obtidos os corpos de prova para cada condicionamento, totalizando 14 cdp's para ILSS e 14 para DMA, sendo 2 de cada ensaio para análise a seco (referência), 4 para condicionamento higrotérmico, 4 para condicionamento UV e 4 para névoa salina.

Após terem sido preparadas, as amostras foram primeiramente condicionadas em estufa a vácuo por um período de 2 dias e numa temperatura de 60 ºC com a finalidade de se retirar a umidade interna.

3.2 Caracterização inicial

3.2.1 Análise por ultrassom

A análise por ultrassom do compósito utilizado neste trabalho foi realizada em um equipamento do tipo C-*scan*, modelo PSS-600, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP em Guaratinguetá, conforme ilustrado na Figura 10.

Seu objetivo principal é avaliar a estrutura interna do compósito, verificando a existência de vazios internos decorrentes de seu processo de fabricação, delaminações e outros defeitos presentes no material.

Para o presente trabalho, foi utilizado o método de transmissão por coluna d'água, no qual a amostra é imersa em água com um par de transdutores que convertem energia elétrica em vibrações mecânicas que são transmitidas através da peça e recebida por outro transdutor

do outro lado da peça. Para a realização desta análise foi utilizada uma placa do compósito de fibras de aramida/epóxi com dimensões de 325 mm x 235 mm x 4,0 mm.

Figura 10 - Equipamento de ultrassom utilizada no presente trabalho.

3.2.2 Microscopia óptica

Com o intuito de se avaliar a microestrutura dos corpos de prova, estes foram analisados com o auxílio de um microscópio óptico da marca Epiphot 200 e de um programa AXIOVISION 4.8, ambos localizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP. Foram analisadas todas as amostras condicionadas e ensaiadas, bem como a amostra de referência. A Figura 11 apresenta a imagem do microscópio óptico utilizado para a análise das amostras.

Figura 11 - Microscópio óptico da marca Epiphot 200.

3.3 Condicionamentos ambientais

3.3.1 Condicionamento higrotérmico

O condicionamento higrotérmico dos corpos de prova foi realizado em uma câmara de climatização computadorizada da marca Marconi, modelo MA 835/UR disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, conforme ilustrada na Figura 12. Este condicionamento foi realizado de acordo com norma ASTM D5229/D5229M-92. Para isso, a câmara foi programada para atuar a 80 °C e 90% de umidade relativa do ar, durante um período suficiente para a estabilização do ganho de massa proveniente deste processo.

Figura 12 - Imagem da câmara de condicionamento higrotérmico da marca Marconi, modelo MA 835/UR.

Para o levantamento da curva de absorção de umidade foram confeccionados 4 corpos-de-prova com as dimensões de 2,0 x 2,0 cm. Para tanto, foram realizadas pesagens semanais até que se obtivesse uma estabilização dessa absorção. O teor de umidade foi calculado utilizando-se a Equação 3.1: (DAMATO, 2010)

$$\%UMIDADE = \frac{(M_i - M_0)}{M_0} * 100 \qquad (3.1)$$

Na Equação 3.1, M_i é a massa da amostra após t horas de exposição e M_0 massa da amostra não condicionada.

3.3.2 Condicionamento por radiação ultravioleta

A Figura 13 ilustra o desenho esquemático da câmara de condicionamento por radiação ultravioleta, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá. Este condicionamento foi realizado de acordo com a norma ASTM D 4329-99.

Esta câmara é constituída de um sistema de umidade e outro de luz UV. A umidade presente é composta pela condensação de água e o sistema de luz UV por 8 lâmpadas tipo UV-A.

Utilizando-se deste condicionamento, foram inseridas 8 amostras neste condicionamento, sendo 4 destinadas aos ensaios de DMA e 4 aos de ILSS, ficando 2 amostras, respectivamente, por 600 horas e 2 por 1200 horas. Semanalmente, as amostras eram viradas com o intuito de se conseguir uma degradação homogênea em seus dois lados. Após os ensaios, as amostras foram inspecionadas visualmente e por microscopia óptica.

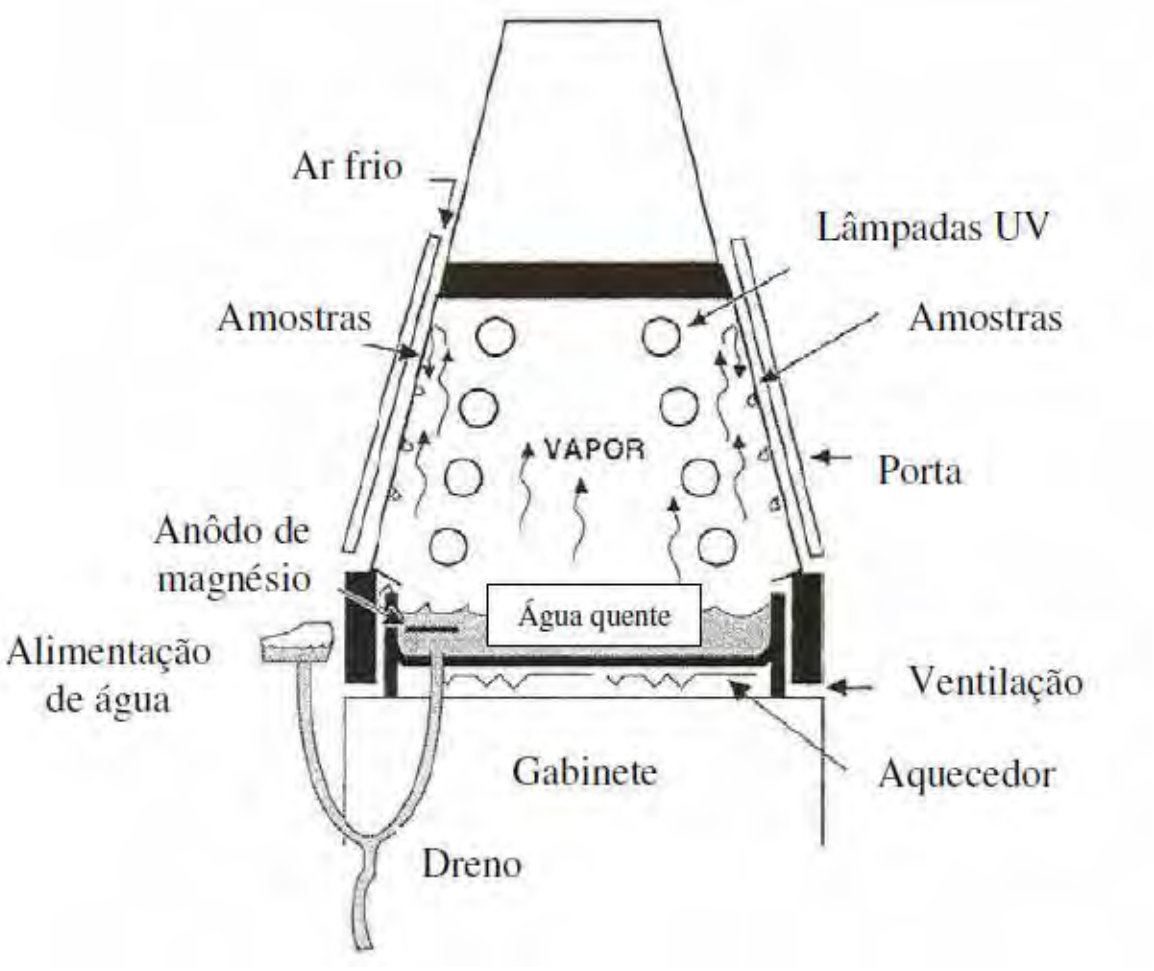


Figura 13 - Câmara de condicionamento por radiação ultravioleta (Adaptado: Operating Manual – QUV – Accelerated Weathering Tester; MAZUR, 2010).

3.3.3 Condicionamento por névoa salina

Este condicionamento tem por objetivo acelerar os efeitos da corrosão em um período menor do que aconteceria caso as amostras tivessem sido expostas por longos tempos ao intemperismo real.

Para o condicionamento por névoa salina, os corpos de prova confeccionados foram expostos a uma atmosfera com concentração salina durante 14 dias. Aqui, o sal presente na solução pode gerar degradação da interface do compósito. Utilizando-se desta metodologia, foram colocados na câmara de condicionamento 4 corpos de prova para ensaio ILSS e 4 para DMA.

A solução salina foi preparada adicionando-se NaCl à 40L de água destilada, procedimento que foi sucedido por agitação vigorosa com auxílio de um agitador mecânico da marca TECNAL, modelo TE-139. Sempre quando necessário foi adicionado HCl ou NaOH em pequenas quantidades de modo que seu pH ficasse próximo de 6,5.

A Figura 14 apresenta a câmara de condicionamento em atmosfera salina utilizada, modelo Equilam SS600e, disponível no Laboratório de Condicionamento Ambiental da FEG-UNESP.

Figura 14 - Câmara de condicionamento salino, modelo SS600e, da Equilam.

3.4 Caracterizações mecânica e térmica

3.4.1 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar

O ensaio de ILSS visa a análise do comportamento de cisalhamento interlaminar do compósito nos diferentes condicionamentos estudados, comparando estes efeitos com os resultados encontrados para a amostra de referência (não condicionada). Para este ensaio, foi

utilizada uma máquina universal de ensaio da marca Shimadzu, modelo AG-X, disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos do DMT da FEG/UNESP. A célula de carga utilizada foi de 5,0 kN. A Figura 15 apresenta a máquina utilizada para realização deste ensaio.

Figura 15 - Máquina universal de ensaios da marca Shimadzu, modelo AG-X, utilizada para os testes de ILSS.

3.4.2 Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) das amostras foi realizada na máquina da marca DMS 56100, modelo EXSTAR 600, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG/UNESP).

Foram ensaiados 6 corpos de prova, sendo 2 utilizados como referência (sem condicionamento), 1 para o condicionamento higrotérmico, 2 para o condicionamento por radiação ultravioleta (600 e 1200 ciclos) e 1 para o condicionamento por névoa salina A Figura 16 apresenta o equipamento utilizado para os ensaios.

Figura 16 - Máquina utilizada para a análise dinâmico-mecânica, da marca DMS 56100, modelo EXSTAR 600.

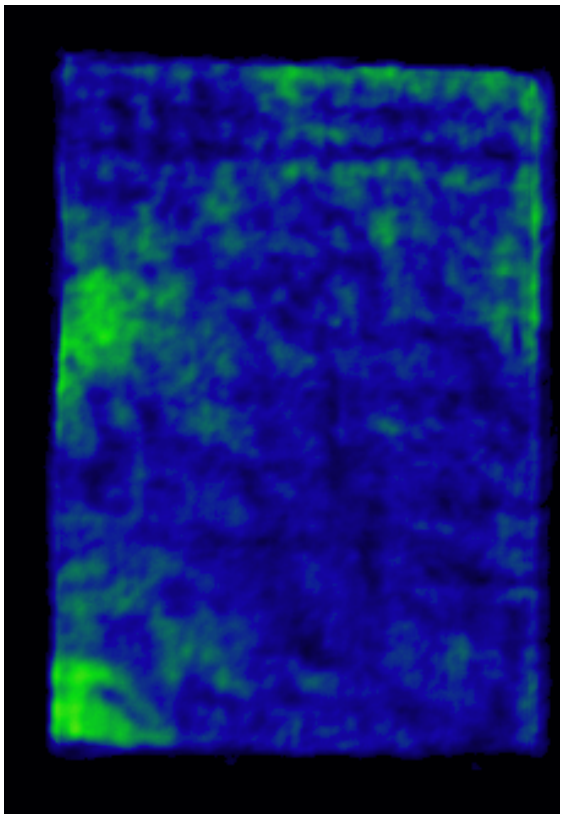
Os parâmetros de operação utilizados para este ensaio foram: atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 ml/min, frequência de 1 Hz, temperatura de 30 a 150 °C e taxa de aquecimento de 3 °C/min.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise inicial

4.1.1 Ultrassom

A Figura 17 apresenta os resultados obtidos a partir da análise de ultrassom do laminado de aramida/epóxi, como recebido. A partir dos resultados encontrados, foi observado um mapa homogêneo de atenuação, porém, com algumas áreas esverdeadas que indicam regiões ricas em fibras. A partir desta análise preliminar, também foi observado que o material em estudo apresenta-se isento de trincas.



(a)

(b)

Figura 17 - Imagem do nível de atenuação obtido (a) e escala de cores de referência (b).

4.1.2 Microscopia óptica

A análise microestrutural dos compósitos foi realizada pela técnica de microscopia óptica utilizando amostras polidas do laminado, previamente embutidas a frio em resina acrílica. As fotomicrografias obtidas não apresentaram boa qualidade e serão refeitas para sua inclusão na versão deste trabalho.

4.2 Condicionamento ambiental

4.2.1 Condicionamento higrotérmico

A Tabela 2 apresenta os valores de ganho de massa do laminado estudado em função do tempo de exposição na câmara climática.

Tabela 2 – Massas médias das amostras obtidas nas cinco semanas de exposição ao condicionamento higrotérmico. Massas medidas em gramas.

	SEMANAS				
AMOSTRAS	1	2	3	4	5
1	1,5773	1,5936	1,595	1,596	1,5963
2	1,5853	1,6011	1,6028	1,6036	1,604
3	1,6734	1,6904	1,6918	1,6928	1,6929
4	1,6573	1,6737	1,6718	1,6764	1,6765
MÉDIA	1,6233	1,6397	1,6404	1,6422	1,6424
DESVIO-PADRÃO	0,0425	0,0428	0,0421	0,0429	0,0428

A partir dos dados obtidos, foi possível plotar um gráfico com coordenadas $\sqrt{tempo}$ em horas (abscissa) e % umidade (ordenada), como mostra a Figura 18:

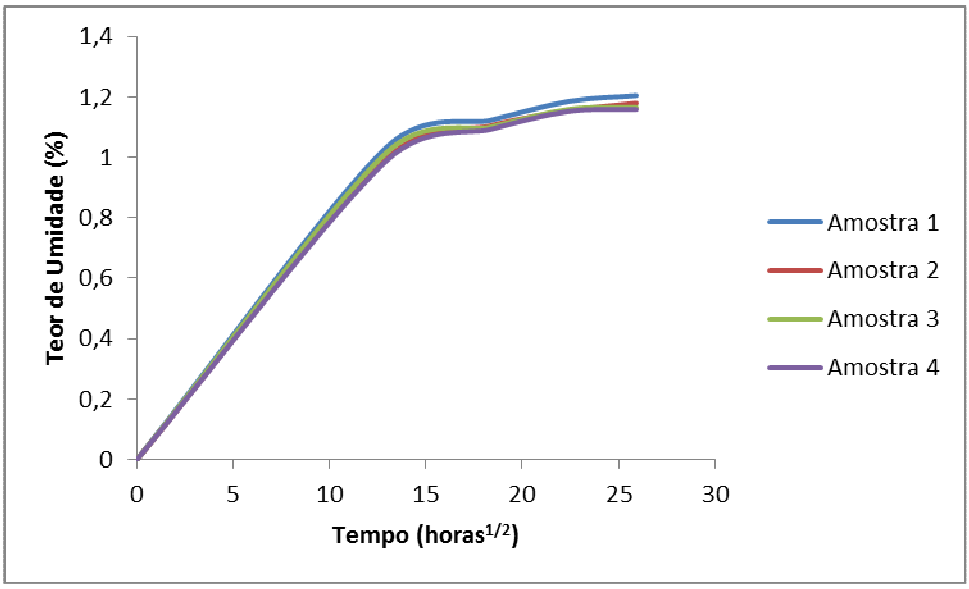


Figura 18 - Gráfico de absorção de umidade das quatro amostras selecionadas.

A partir dos resultados observados na Figura 18, pode ser observado que todas as amostras condicionadas apresentaram um comportamento semelhante, indicando que a amostra apresentou uma absorção homogênea. Também foi observado que a estabilização ocorreu após 3 semanas de exposição, sendo observado um ganho máximo de umidade de aproximadamente 1,2%.

Nas primeiras semanas de exposição, as amostras absorvem água lentamente, alcançando um estado conhecido como pseudo-equilíbrio, mantendo a quantidade de água praticamente a mesma depois de um determinado período. A água permanece no compósito como água livre e tende, com o tempo, a penetrar na matriz polimérica pelo gradiente de concentração. Com a contínua exposição, o processo de absorção de umidade se torna mais lento, e muitos autores atribuem a esse período o início do processo de relaxação da cadeia polimérica e o preenchimento higrotérmico dos vazios existentes (MAGALHÃES, 2008).

Associado ao processo de sorção de umidade da matriz polimérica, outros mecanismos devem ser levados em consideração tais como a capilaridade e o transporte através de microtrincas e vazios. O mecanismo de capilaridade envolve o fluxo de água ao longo da interface/matriz seguido pela difusão através da interface até a matriz polimérica. O transporte de umidade por meio de microtrincas envolve tanto o fluxo como o armazenamento de água nos vazios e em outras formas de microdefeitos. Como o fluxo de água é proporcional ao gradiente de concentração, amostras expostas

a ambientes com maiores teores de umidade podem apresentar maiores valores de absorção de umidade. Dependendo do caso, esta difusão pode ainda gerar a entrada de umidade para regiões de volume livre, muitas vezes, resultando em um processo de *inchamento* da matriz polimérica.

4.2.2 Condicionamento por radiação ultravioleta

A Figura 19 apresenta as macrografias dos corpos de prova do laminado de aramida/epóxi, após este ser submetido a diferentes tempos de exposição em câmara de radiação U.V. Como pode ser observado, foi evidenciado um pequeno escurecimento superficial nas amostras, como resultado da formação de ligações cruzadas na superfície das mesmas. Este processo é acentuado pela condensação da água na câmara.

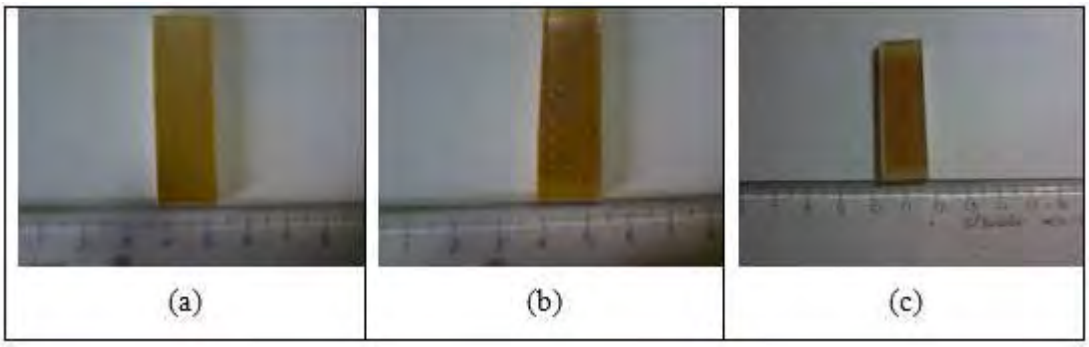


Figura 19 - Macrografia das amostras não condicionada (a) e condicionadas com 600 ciclos (b) e 1200 ciclos (c).

As fotomicrografias da superfície das amostras condicionadas a 600 e a 1200 horas também apresentaram uma definição ruim e serão substituídas por outras para a versão final deste trabalho.

4.2.3. Condicionamento por névoa salina

No condicionamento por névoa salina não foi possível observar visualmente nenhuma alteração na estrutura dos corpos de prova utilizados. A Figura 20 apresenta a micrografia de um desses corpos de prova, com aumento de 500 vezes.

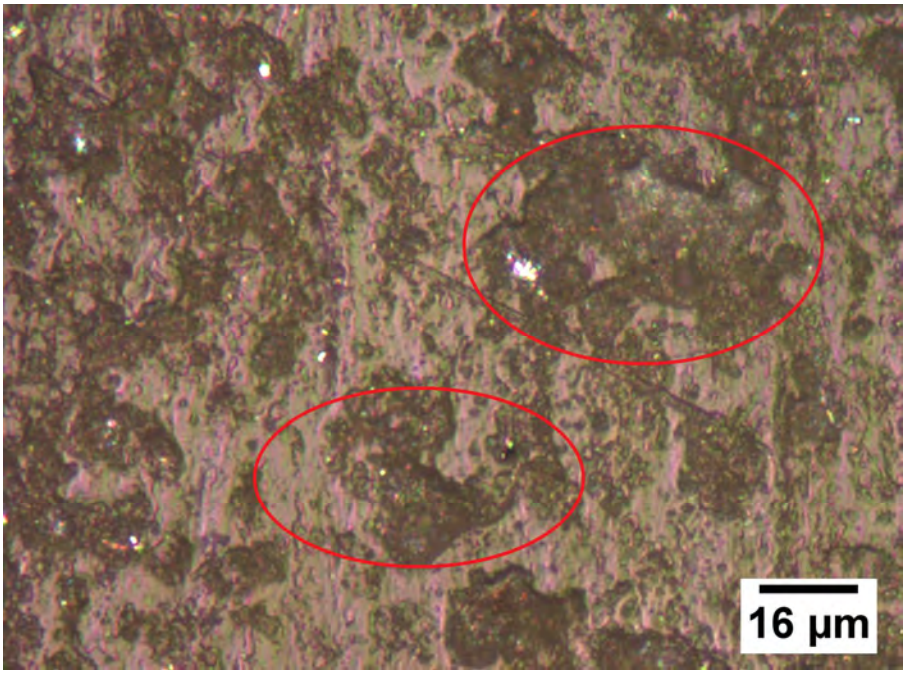


Figura 20 - Fotomicrografia da amostra condicionada por névoa salina.

A partir desta micrografia é possível observar algumas regiões onde ocorreu degradação na superfície da amostra, causada pela névoa salina e evidenciada pelas áreas descascadas (em vermelho).

4.3 Caracterizações mecânica e térmica

4.3.1 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar

As Figuras 21 a 25 mostram imagens, respectivamente, das amostras padrão, e condicionadas por névoa salina, radiação ultravioleta a 600 ciclos, radiação ultravioleta a 1200 ciclos e higrotermia, após terem sido ensaiadas por ILSS.

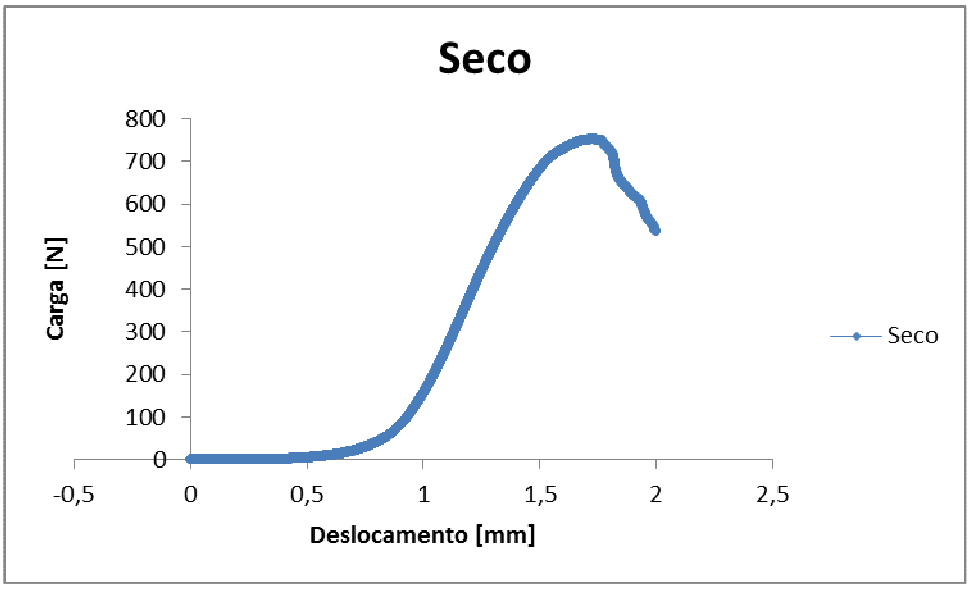


Figura 21 - Curva de ILSS para amostra padrão, com célula de carga de 5 kN.

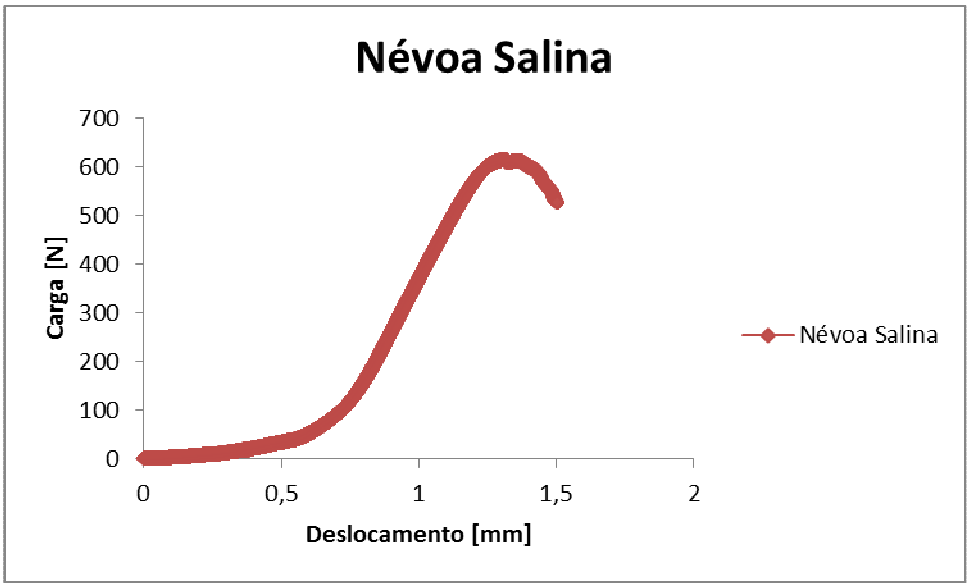


Figura 22 - Curva de ILSS para amostra condicionada por névoa salina, com célula de carga de 5 kN.

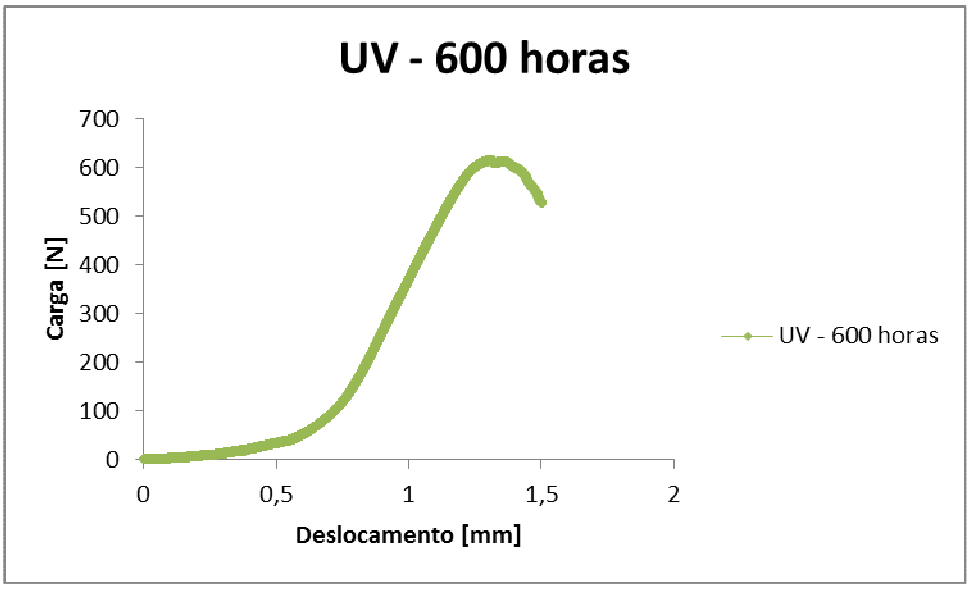


Figura 23 - Curva de ILSS para amostra condicionada por radiação ultravioleta, a 600 ciclos, com célula de carga de 5 kN.

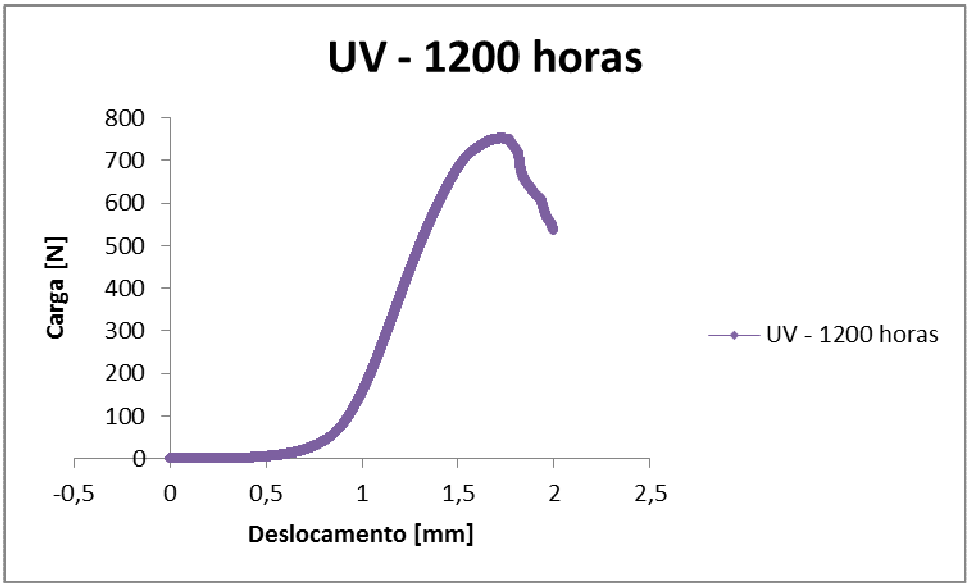


Figura 24 - Curva de ILSS para amostra condicionada por radiação ultravioleta, a 1200 ciclos, com célula de carga de 5 kN.

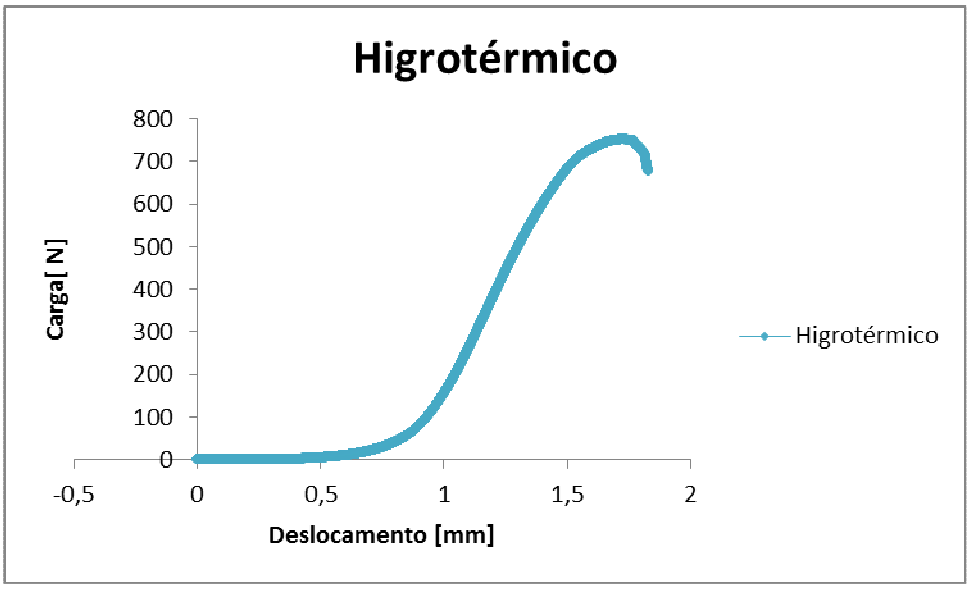


Figura 25 - Curva de ILSS para amostra condicionada por higrotermia, com célula de carga de 5 kN.

A Tabela 3 apresenta os valores das forças de resistência ao cisalhamento interlaminar pra todas as amostras.

Tabela 3 – Valores da força de resistência ao cisalhamento interlaminar para todas as amostras utilizadas neste trabalho.

	Área [mm^2]	F^{sbs} [MPa]
Amostra Padrão	20,64	36,34
Névoa Salina	18,43	24,60
UV 600	16,57	27,51
UV 1200	19,49	38,49
Higrotérmico	19,37	38,73
Desvio-padrão	0,5339	7,4149

Analisando-se os gráficos e a Tabela 3, nota-se um comportamento similar das curvas para as amostras padrão (36,34 MPa) e condicionadas por radiação ultravioleta por 1200 horas (38,49 MPa) e por condicionamento higrotérrmico (38,73 MPa), tendo sido obtida uma tensão máxima de aproximadamente para essas amostras. Já, para os condicionamentos por névoa salina e por radiação ultravioleta por 600 horas, houve uma redução na tensão máxima obtida, sendo aproximadamente 24,60 e 27,51 MPa,

respectivamente, com uma diminuição aproximada de 32,30% e 24,30% cada um, comprovando os efeitos deletérios do condicionamento.

4.3.2 Análise dinâmico-mecânica

As Figuras 26 a 30 apesentam os gráficos obtidos a partir da análise dinâmico-mecânica para a amostra de referência, e condicionadas por névoa salina, UV (600 horas), UV (1200 horas) e em câmara higrotérmica.

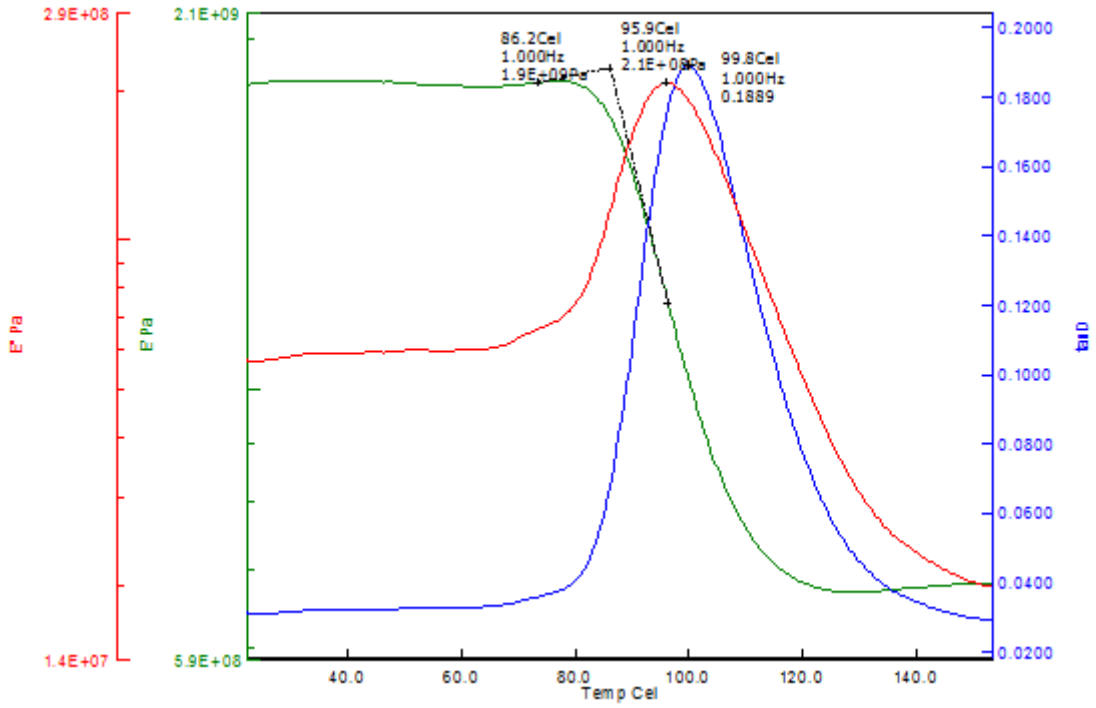


Figura 26 - Curvas de DMA para amostra de referência.

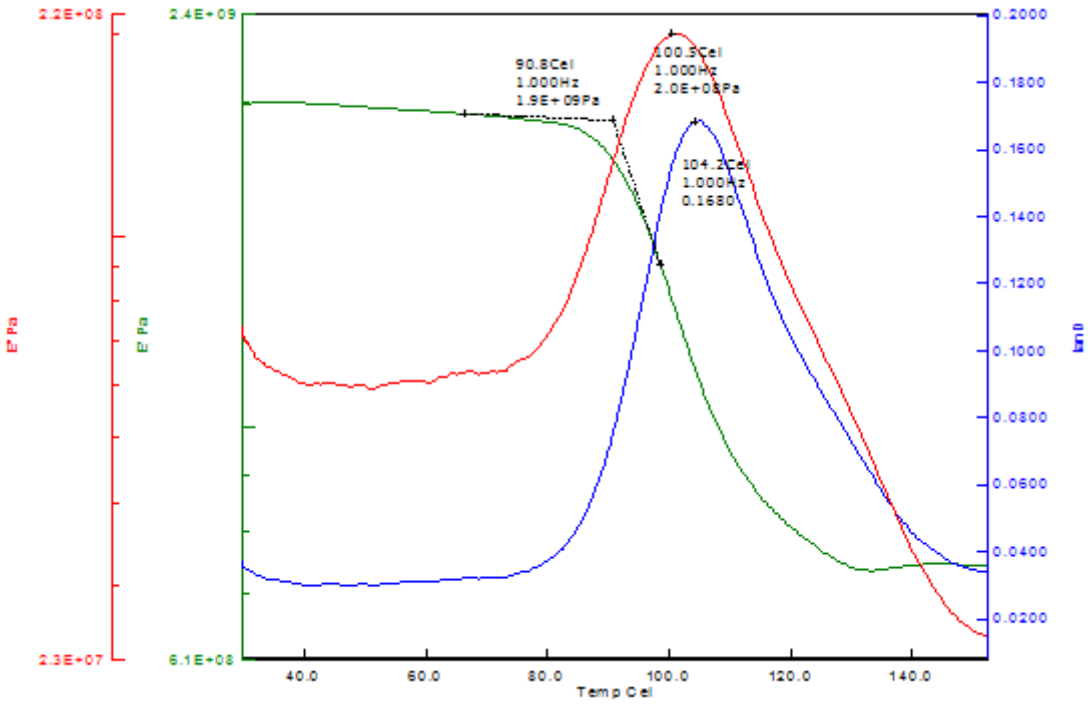


Figura 27 - Curvas de DMA para amostra condicionada por névoa salina.

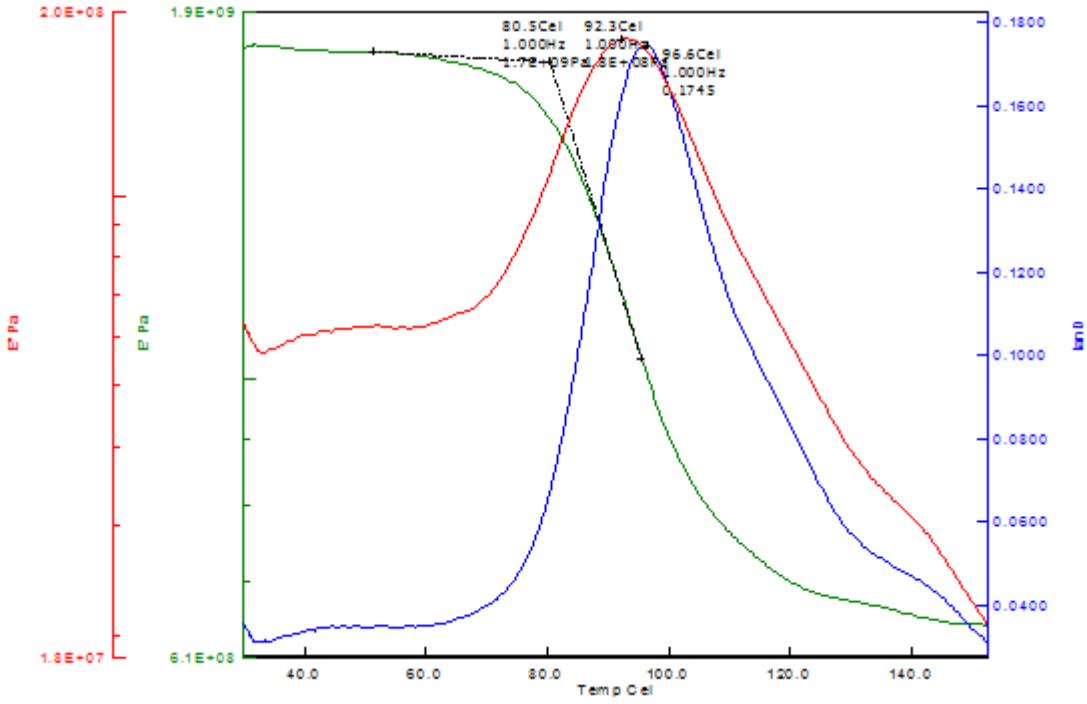


Figura 28 - Curvas de DMA para amostra condicionada por UV a 600 horas.

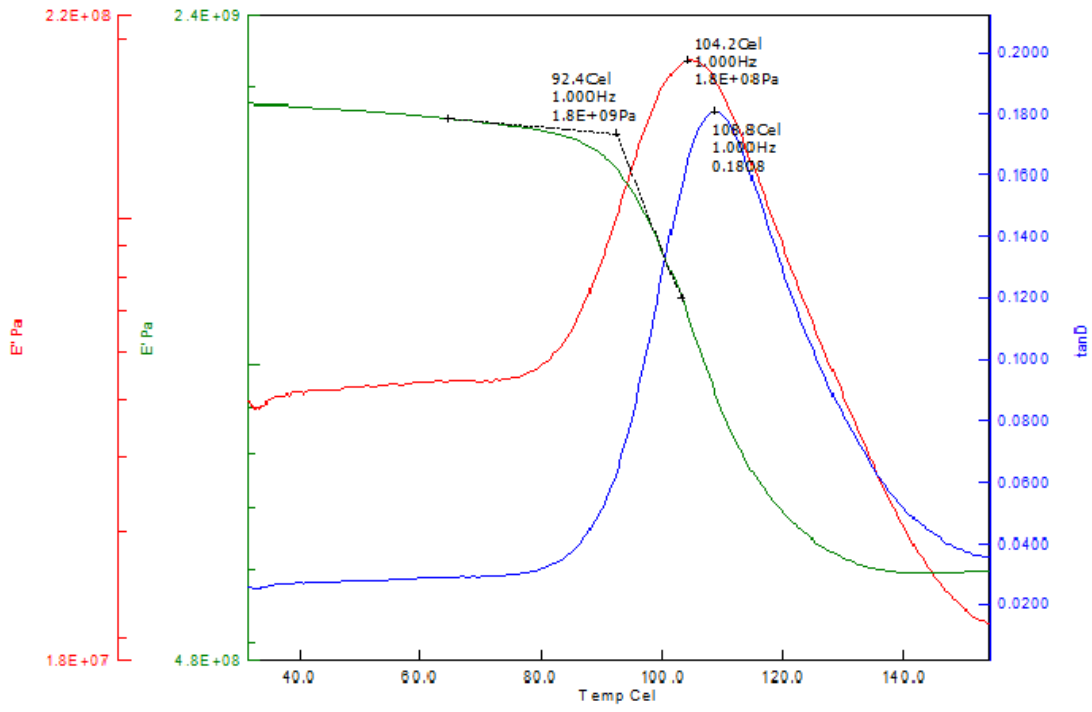


Figura 29 - Curvas de DMA para amostra condicionada por UV a 1200 horas.

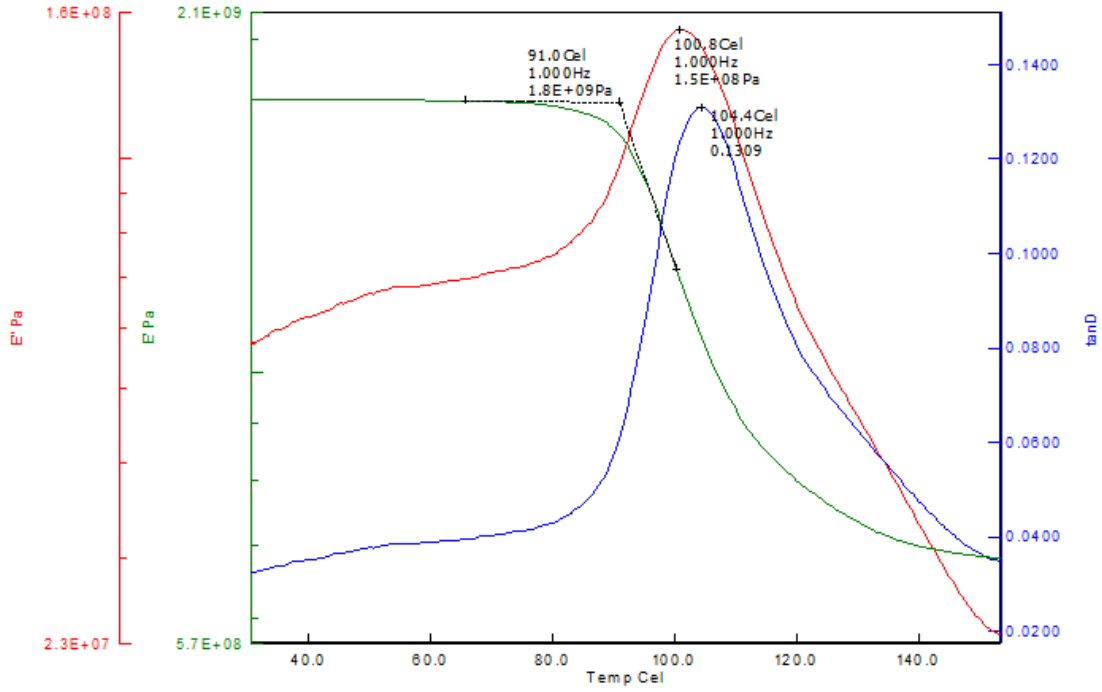


Figura 30 - Curvas de DMA para amostra condicionada higrotermicamente.

A partir dos resultados encontrados nas Figuras 26 a 30, foram obtidas as temperaturas de transição vítrea (T_g) de todas as amostras estudadas, sendo estas apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Temperaturas de transição vítrea para as amostras estudadas, em graus Celcius (ºC).

Aramida/epóxi	Sem condicionamento	Névoa Salina	UV 600 horas	UV 1200 horas	Higrotérmico
Tg - E'	86,2	90,8	80,5	92,4	91
Tg - E"	95,9	100,5	92,3	104,2	100,8
Tg - tan δ	99,8	104,2	96,6	108,8	104,4

Analisando-se os dados da Tabela 4, de maneira geral, observa-se um aumento na temperatura de transição vítrea a partir dos módulos de armazenamento (E'), de perda (E'') e tan δ, quando comparadas às amostras provenientes dos condicionamentos por névoa salina, radiação UV (1200 horas) e higrotérmico. Já, a temperatura de transição vítrea da amostra que foi condicionada por radiação ultravioleta por um período de 600 horas diminuiu com relação à amostra padrão, em aproximadamente 7%, como pode ser constatado na Tabela 5. Uma vez que a maior variação entre as amostras, no que diz respeito a temperatura de transição vítrea, foi de aproximadamente 9%, não é possível afirmar que os condicionamentos influenciaram o comportamento desta variável, já que a norma garante que podem ocorrer variações aceitáveis nesta temperatura de até 10%.

Tabela 5 – Taxa de variação da temperatura de transição vítrea para as amostras estudadas neste trabalho.

Aramida/epóxi	Névoa Salina	UV 600 horas	UV 1200 horas	Higrotérmico
Δ Tg - E' (%)	(+) 5,34	(-) 6,61	(+) 7,19	(+) 5,57
Δ Tg - E" (%)	(+) 4,8	(-) 3,75	(+) 8,65	(+) 5,11
Δ Tg - tan δ (%)	(+) 4,41	(-) 3,21	(+) 9,02	(+) 4,61

CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

A partir dos resultados encontrados neste trabalho, podem-se elaborar as seguintes conclusões:

- Os resultados obtidos a partir da análise por ultrassom evidenciam que o laminado, como recebido, foi processado de forma homogênea, não sendo evidenciados problemas de porosidades, delaminações ou trincas em seu interior;

- Quando condicionados em câmara higrotérmica durante um período de 625 horas**,** o material apresentou uma absorção máxima de umidade próxima a 1,2%, sendo esse um valor considerado baixo se comparado aos valores disponíveis em literatura para os compósitos de aramida/epóxi.

- Após ser submetido aos condicionamentos UV (600 horas) e em névoa salina a resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) foi reduzida em torno de 24,30% e 32,3%, respectivamente. Para os condicionamentos UV (1200 horas) e higrotérmico, houve um aumento nessa resistência de aproximadamente 5,92% e 5,59%, respectivamente quando comparado com os resultados encontrados para este material não condicionado. Já a temperatura de transição vítrea não sofreu alterações significativas.

- Quando analisado o início da curva de E’ (a 30 ºC), foi observada uma diminuição dos valores do módulo de armazenamento das amostras condicionadas por UV (1200 horas), névoa salina e higrotermiamente, indicando uma diminuição na rigidez do compósito. Por outro lado, para a mostra condicionada por UV (600 horas), nota-se um aumento nesses valores, o que resulta em aumento da rigidez do material.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Com base no exposto no presente trabalho, seguem algumas sugestões para futuros estudos:

- Condicionar estes compósitos em câmara de choque térmico com o intuito de se avaliar as variações que podem ocorrer no desempenho viscoelástico deste material quando este é condicionado a variações de -50 ºC a +80 ºC;

- Avaliar os comportamentos em tração, compressão, impacto e cisalhamento Iosipescu destes materiais após estes serem submetidos aos condicionamentos propostos por este trabalho de pesquisa.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHIKODI. Panoramio.com. Site da Panoramio. Disponível em: <www.panoramio.com/photo/7323869>. Acesso em: 10 out. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **D4329**: standard practice for fluorescent UV exposure of plastics. West Conshohocken, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **D2344/2344M**: standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates. West Conshohocken, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **D5229/5229M**: standard practice for moisture absorption properties and equilibrium conditioning of polymer matrix composite materials. West Conshohocken, 2010.

BALEY, C.; DAVIES, P.; GRHOENS, Y.; DOLTO, G. Application of interlaminar tests to marine composites. A literature review. **Applied Composite Materials,** 11, 99 – 126, 2004.

BÄR, M.; GRANADO, C. J. F. Estudo da foto oxidação de compósitos PP/montmorilonita. In: 10th CBPol, 2009, Ponta Grossa. **Anais de 10th CBPol**, Ponta Grossa, 2009.

BJORNEKLETT, A.; TUHUS, T.; KRISTIANSEN, H. A model for thermal fatigue of large area adhesive joints between materials dissimilar thermal expansion. In: 10th IEEE semi-therm, San Jose, CA USA, 1994. **Anais de 10th IEEE semi-therm.** San Jose, CA, USA, 1994.

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

BOTELHO, E. C.; PARDINI, L. C.; REZENDE, M. C. Hygrothermal effects on the sher properties of carbon fiber/epoxy composites. **Journal Materials Science.,** v. 41, p. 7111 – 7118, 2006b.

CAMPOS, K. A. **Fractografia quantitativa: análise do comportamento fractal de fratura em compósitos carbono/epóxi, por processamento digital de imagens.** 2010. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

CHACON, Y. G. **Análise de um compósito pultrudado: microscopia digital, caraterização mecânica e envelhecimento.** 2009. 119 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2008.

COFFEY, A. B. et al. Interfacial stress transfer in an aramid reinforced thermoplastic elastomer. **Journal of Materials Science,** Manchester, p. 8053 – 8061, 29 jun. 2007.

COSTA, M. L. et al. Hygrothermal effects on dynamic mechanical analysis and fracture behavior of polymeric composites. **Materials Research,** São José dos Campos, v. 8, n. 3, p. 335 – 340, apr. 2005.

COSTA, A. P. et al. Efeito da degradação ambiental nas propriedades de cisalhamento de compósitos PPS/fibra de carbono. **Polímeros,** v. 21, n. 3, p. 161 – 167, 2011.

CUNHA, J. A. P. **Estudo do comportamento mecânico de compósitos poliméricos termorrígidos atmosfera salina e condicionamento higrotérmico.** 2006. 138f. Dissertação (Mestrado em Ciência – Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 138f., 2004.

CUNHA, J. A. P.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. Influência de diferentes condições higrotérmicas na resistência à tração de compósitos de fibra carbono/epóxi modificada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** v. 16, n. 3, p. 193 – 201, 2006.

DAMATO, C.A. **Efeito do condicionamento ambiental nas propriedades de cisalhamento e viscoelásticas de compósitos híbridos metal-fibra.** 2010. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

DAMGHANI, M. et al. Critical buckling of delaminated composite using exact stiffness analysis. **Computers and Structures,** United Kingdom, 1286 – 1294, 10 apr. 2011.

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

GNECCO, C. Ensaios cíclicos de corrosão: estado da arte e perspectivas. **Sherwins-Willians do Brasil,** [s/n], 1999.

GRELLMANN, W., SEIDLER, S. **Polymer Testing.** Munich: Hansen Verlag, 2007, 674p.

JANA, S.; ZHONG, W. H. Effects of hygrothermal conditions and UV radiation on UHMWPE fibers/nanofiber – epoxy composites. **Journal of Composite Materials,** Fargo, p. 3, 16 apr 2011.

KIM, J. K., MAI, Y. W. **Engineered interfaces is fiber reinforced composites.** Keely: Elsevier, 1997, 401p.

KUMAR, B. G.; SINGH, R. P.; NAKAMURA, T. Degradation of carbon fiber-reinforced epoxy composites y ultraviolet radiation and condensation. **Journal of Composites Materials,** v. 36, n. 24, p. 2713 – 2734, 2002.

LEVY N., F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 2006, 313p.

LIBRANTZ, H.; RAMBO, C. R.; LIBRANTZ, A. F. H. Efeitos do impacto dos raios nas aeronaves com estrutura composta de materiais compósitos. **Exacta,** São Paulo, v. 4, n. 002, p. 259 – 271, 2006.

LIN, Y. C.; XEN, X. Moisture sorption-desorption-resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system. **Polymer**, Tianjin, v. 6, p. 11994 – 12003, 26 oct. 2005.

LIU, L. et al. Influence of moisture regain of aramid fibers on effects at atmospheric pressure plasma treatment on improving adhesion with epoxy. **Journal of Applied Polymer Science,** Shanghai, v. 102, p. 242 – 247, oct. 2006.

MAHIEUX, C. A. **Environmental degradation industrial composites.** 1. ed. Pondicherry: Elsevier, 2006, 297p.

MALLICK, P. K. **Fiber reinforced composites: materials, manufacturing and design.** 3. ed. Portugal: CRC Press, 2008.

MAYER, S. **Influência do condicionamento ambiental na resistência à tração de laminados de compósitos poliméricos reparados.** 2003. 192 f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto de Aeronáutica e Espaço, ITA, São José dos Campos, 2003.

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

MUKHERJEE, N.; ADITYA, P. K. A micromechanical model to study hygrothermal shocks at the fiber-matrix interface. **Journal of Reinforced Plastics and Composites,** V. 21, p. 1271-1283, 2002.

MOURA, M. F. S. F. et al. **Materiais compósitos: materiais, fabrico e comportamento mecânico.** Portugal: Publindstria, 2005, 369p.

OLIVEIRA, G. H.; BOTELHO, E. C. Avaliação da resistência à fadiga do compósito de fibras de carbono/PEI com aplicações na indústria aeroespacial. IN: IX CECEMM, 2007, Florianópolis. **Anais de IX CECEMM,** Florianópolis, 2007.

ORNAGHI JR, H. L. **Caracterização mecânica e dinâmico-mecânica de compósitos híbridos vidro/sisal moldados por RTM.** 2009. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – Ciência dos Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PAIVA, J. M. F. de et al. Avaliação da temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos reparados de uso aeronáutico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** São José dos Campos, v. 16, n. 1, p. 79 - 87, 2006.

PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização térmica de polímeros.** São Paulo: Artliber, 2008, 228p.

PARDINI, L. C. Preformas para compósitos estruturais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** São José dos Campos, v. 10, n. 2, p. 100 – 109, 2000.

PILATO, L. A.; MICHNO, M. J. **Advanced composite materials.** Springer-Verlag, 2005, 208p.

PINHO, M. S. et al. Avaliação da resistência à corrosão de compósitos ferromagnéticos com policloropreno ao ensaio de névoa salina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 2 – 27, 2003.

RABELO, M. S; WHITE, J. R. Fotodegradação do polipropileo. Um processo essencialmente heterogênio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** Paraíba, v. 7, n. 2, p. 47 – 57, 1997.

RAMOSKIENE, E. et al. Validation of salt spray corrosion test. **Pringer – Verlag.** Lituânia, p. 24 – 25, 2001.

REZENDE, M. C. Fractografia de compósitos estruturais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** São José dos Campos, v. 17, n. 3, 2007.

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

REZENDE, M. C. et al. **Compósitos estruturais: tecnologia e prática.** São Paulo: Artliber, 2011, 396p.

RODRIGUES, L. P. S. **Estudo do envelhecimento ambiental acelerado em compósitos poliméricos.** 2007. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SILVA, R. A.; REZENDE, M. C. Erosão em compósitos à base de fibras de vidro/kevlar e resina epóxi de uso aeronáutico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** São José dos Campos, v. 13, n. 1, p. 79-86, 2003.

TANAKA, K. et al. Characterization of the aramid/epoxy interfacial properties by means of pull-out test and influence of water absorption. **Composites Science And Technology,** Kyoto, n. 62, p. 2169-2177, jul. 2002.

TECNOLOGIA DE MATERIAIS. Tecnologiadematerias.com.br. Site Tecnologia de Materiais. Disponível em <http://www.tecnologiadematerias.com.br/mt/2011/cobertura_paineis/aeroespacial/apresentacoes/texiglass.pdf>. Acesso em: 15/05/2011.

VENTURA, A. M. F. M. Os compósitos e sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência e Tecnologia dos Materiais,** Lisboa, v. 21, n. 3/4, 2009.

WOOD, C. A.; BRADLEY, W. L. Determination of the effect of seawater on the interfacial strength of an interlayer e-glass/graphite/epoxy composite by *in situ* observation of transverse cracking in an environmental SEM. **Composites Science & Technology,** Texas, p. 1033 – 1043, 1997.

WORDPRESS. Wordpress.com. Site da Wordpress. Disponível em: <http://aviacaoonline.wordpress.com/2010/12/30/materiais-compostos/#kevlar>. Acesso em 27 set. 2011.

WU, J; CHENG, X. H. Effect of surface treatment on the mechanical and tribological performance of Kevlar pulp reinforced epoxy composites. **Tribology Letters,** v. 24, n. 03, Shanghai, dec. 2006.

ZANGIACOMI, M. H. **Desenvolvimento e análise de compósitos reforçados com fibras de PANOX e fibras de aramida utilizados em materiais de fricção em freios automotivos.** 2002. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.