

LUIS FERNANDO DE OLIVEIRA

**Desenvolvimento de compósitos de fibra de carbono/resina
benzoxazina para aplicações aeroespaciais**

Guaratinguetá

2018

Luis Fernando de Oliveira

**Desenvolvimento de Compósitos de Fibra de Carbono/Resina Benzoxazina
para Aplicações Aeroespaciais**

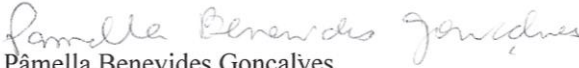
Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Mecânica na área de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dra. Michelle Leali Costa
Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Cirlene Fourquet Bandeira

Guaratinguetá

2018

O48d	Oliveira, Luis Fernando de Desenvolvimento de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina para aplicações aeroespaciais / Luis Fernando de Oliveira. – Guaratinguetá, 2018. 94 f : il. Bibliografia: f. 87-94 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018. Orientador: Prof^º. Dra. Michelle Leali Costa Coorientadora: Prof^ª. Dra. Cirlene Fourquet Bandeira 1. Compósitos poliméricos. 2. Fibras de carbono 3 Indústria aeroespacial. 4. Resinas fenólicas. I. Título. CDU 541.6(043)
------	---


Pâmella Benevides Gonçalves
Bibliotecária/CRB-8/9203

LUIS FERNANDO DE OLIVEIRA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE

“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


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


Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO
UNESP/FEG


Prof. Dr. BRUNO RIBEIRO
UNIFESP/ICT

Junho de 2018

DADOS CURRICULARES

LUIS FERNANDO DE OLIVEIRA

NASCIMENTO 27.03.1987 – Guaratinguetá / SP

FILIAÇÃO Antônio Lopes de Oliveira
Maria Leni dos Remédios Oliveira

2010/2015 Curso de Graduação em Engenharia de Materiais
UNESP – Guaratinguetá

Este trabalho contou com o apoio das seguintes entidades

- CAPESP/DS – Demanda Social
- FAPESP – através dos processos 2016/12810-5 e 2017/09344-5
- CNPq – 312456/2014-0

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores: Prof^a. Michelle Leali Costa e Prof^a Cirlene Fourquet Bandeira pelo apoio em todos os momentos, principalmente os momentos mais difíceis, pela paciência e confiança para que pudesse realizar este trabalho.

À minha mãe que sempre me apoiou e me deu forças para que todos meus objetivos fossem alcançados e meus sonhos fossem realizados.

Ao meu pai Antônio (*in memorian*), que sempre acreditou em mim.

À minha irmã Cristiane (*in memorian*), que nunca deixou de confiar em mim, em meu potencial e que sempre me ajudou e auxiliou durante sua vida.

Ao meu primo e padrinho Márcio Santana e à sua esposa Patrícia pelo apoio, pelas conversas e pelas dicas para realização deste trabalho.

Aos meus amigos Bruno Leite, Rafael Leite, Murilo Rocha, Gabriel Viscondi e Luiz Gustavo que me ajudaram e deram força nas horas mais difíceis em que passei durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos de trabalho Luis Felipe, Alberto Lima, Luiza Conejo, Maurício Oliveira, Anderson Nakazato, Adelvam Jr. pelo apoio durante a execução deste trabalho.

Aos Drs. José Maria F. Marlet e Edson C. Botelho pelas contribuições e sugestões no preparo desta dissertação.

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

Ao amigo Milton da Divisão de Química/IAE e ao amigo Ricardo Gouvêa do Departamento de Estruturas Aeroespaciais – ITA

À amiga Maria da Divisão de Materiais – AMR do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial – DCTA.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A Deus pelo dom da vida.

RESUMO

Com os avanços tecnológicos na engenharia, em particular na engenharia de materiais, materiais híbridos e materiais compósitos são desenvolvidos a cada ano. A busca do material adequado (alta resistência aliado ao baixo peso), novas oportunidades para estruturas de alto desempenho e com baixa massa específica, vem favorecendo o desenvolvimento em diversos setores, dentre estes o setor aeroespacial. Dando continuidade a esses avanços, o presente trabalho tem como um dos objetivos a caracterização de uma resina benzoxazina comercial XU 35610, via técnicas de infravermelho (FT-IR), termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), e posteriormente estabelecer um ciclo de cura para a mesma utilizando técnicas de análise térmica. Com o ciclo de cura definido processou-se a resina junto com fibra de carbono via moldagem por compressão a quente com o objetivo de produzir um compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina. Este compósito foi caracterizado por técnicas de análise térmica (TGA e DSC), inspeção visual, avaliação por ultrassom e microscopia óptica. De posse deste compósito, estudou-se o comportamento da mecânica da fratura via ensaios de ILSS (*Interlaminar Shear Strenght*) e ENF (*End-notched Flexure - Mode II*), bem como por análise dinâmico-mecânica (DMA). Para os compósitos produzidos, observou-se por inspeção visual, que o laminado apresenta-se sem trincas e delaminações. Os resultados mostram que os compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina apresentam uma boa consolidação, uma temperatura de transição vítrea de 158°C e uma boa estabilidade térmica (medida por TGA) em aproximadamente 223°C. Para os resultados de caracterização mecânica via ensaio ILSS, os valores de resistência ao cisalhamento obtidos estão em torno de 45 MPa, e via ensaio ENF, o valor médio de G_{IIc} em 437 J/m².

PALAVRAS-CHAVE: Resina benzoxazina. Compósitos poliméricos. Cisalhamento interlaminar. Análises Térmicas.

ABSTRACT

The technological advancements in engineering, particularly in materials engineering, hybrid materials and composite materials have been developed every year. The search for suitable material (high resistance combined with low weight), new opportunities for high performance structures with low specific weight, has favored the development in several sectors, among them the aerospace sector. The present work has as one of the objectives the characterization of a commercial benzoxazine resin XU 35610, via infrared techniques (FT-IR), thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) and subsequently establishes a cure cycle for the polymer matrix using thermal analysis techniques. Since the curing cycle has defined the resin was processed along with carbon fiber by hot compression molding with the objective of producing a carbon fiber / benzoxazine resin composite. This composite was characterized by thermal analyses (TGA and DSC), visual inspection, ultrasonic evaluation and optical microscopy. In possession of this composite, the behavior of fracture mechanics was studied by ILSS (Interlaminar Shear Strength) and ENF (End-notched Flexure - Mode II) as well as dynamic-mechanical analysis (DMA). The laminated was evaluated by visual inspection, in order to identify cracks and delaminations. The results show that carbon fiber/benzoxazine composites showed good consolidation, a glass transition temperature of 158°C and good thermal stability (measured by TGA) at approximately 223°C. For the results of mechanical characterization via the ILSS test, the values of shear strength are around 45 MPa, and via ENF, the mean value of G_{IIc} is approximately 437 J/m².

KEYWORDS: Benzoxazine resin. Polymer composites. Interlaminar shear. Thermal Analyzes.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	10
1.2	MOTIVAÇÃO	11
1.3	OBJETIVOS	12
1.4	METODOLOGIA	13
2	REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	15
2.1.1	Compósitos poliméricos de fibra/resina benzoxazina	17
2.2	MATRIZ TERMORRÍGIDA DE RESINA BENZOXAZINA	18
2.2.1	Processo de Cura da resina	20
2.2.2	Mecanismos de cura da resina	25
2.3	REFORÇO DE FIBRA DE CARBONO	26
2.4	PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS	29
2.4.1	Moldagem por Compressão à quente	30
2.5	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	31
2.5.1	Ensaio ENF (<i>End-Notched Flexure</i>)	33
2.5.2	Ensaio ILSS (<i>Interlaminar Shear Strenght</i>)	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	MATERIAIS	39
3.1.1	Matriz Termorrígida	39
3.1.2	Reforço	40
3.2	MÉTODOS	41
3.2.1	Caracterização da Resina Benzoxazina	41
3.2.1.1	Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho – FT-IR	41
3.2.1.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	42
3.2.1.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	43
3.2.1.4	Cura da resina benzoxazina	44
3.2.1.5	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	45
3.3	PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS TERMORRÍGIDOS	46
3.3.1	Confecção do compósito	46
3.3.2	Moldagem por compressão à quente	49
3.4	AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO LAMINADO	50

3.4.1	Inspeção visual	50
3.4.2	Análise por Ultrassom	51
3.4.3	Análise Térmica	52
3.4.3.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	52
3.4.3.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	53
3.4.3.3	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	53
3.4.4	Análise Mecânica	54
3.4.4.1	Ensaio de tenacidade à fratura interlaminar em modo II - End-Notched Flexure (ENF)	54
3.4.4.2	Ensaio ILSS (Interlaminar Shear Strenght)	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA RESINA BENZOXAZINA XU 35610	59
4.1.1	Análise por FT-IR	59
4.1.2	Obtenção do ciclo de cura	62
4.1.2.1	Termogravimetria (TGA)	62
4.1.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	63
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO	66
4.2.1	Inspeção visual	66
4.2.2	Análise de emissão acústica – Ultrassom	66
4.2.3	Microscopia Óptica	69
4.2.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	70
4.2.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	71
4.2.6	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	73
4.2.7	Caracterização Mecânica	75
4.2.7.1	Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar - ILSS (Interlaminar Strenght Shear)	75
4.2.7.2	Ensaio de tenacidade à fratura interlaminar - modo de falha II	79
4.2.7.3	Análise Morfológica - Microscopia óptica do ensaio ENF	83
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
5.1	CONCLUSÕES FINAIS	85
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
5.3	PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA	86
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A necessidade crescente em termos de qualidade e aplicabilidade tem feito com que avanços tecnológicos, em questão de desenvolvimento de novos materiais, venham ocorrendo nas últimas décadas. As áreas de aplicabilidade destes materiais são as mais variadas, especificamente nas áreas de construção civil, esportes, automotiva e aeroespacial. Além disso, destacam-se pela necessidade de maior segurança e durabilidade frente aos novos usos (BANDEIRA, 2015; PILATO; MICHNO, 1994; REGHUNADHAN, 2004; UNTEM, 2015).

Deste grupo de materiais, a utilização de compósitos poliméricos avançados, especialmente os reforçados com fibra de carbono, vem despertando grande interesse devido às excelentes propriedades mecânicas associadas à baixa massa específica ($0,9$ a $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$), além da facilidade e versatilidade com que as peças podem ser projetadas. Componentes internos, externos, nervuras de asas, flapes, partes estruturais, portas de trens de pouso entre outros são as principais aplicações de materiais compósitos (BANDEIRA, 2015; REZENDE, 2000). Na indústria aeronáutica, tais propriedades garantem vantagens, especialmente em termos de redução de peso (20 a 30%) se comparado com o componente equivalente processado em material metálico, resultando numa redução de custos de aproximadamente 25% (BANDEIRA, 2015; BOTELHO, 2002).

Dentre as principais resinas utilizadas na obtenção de compósitos para uso aeronáutico, as resinas fenólicas, uma nova classe de resinas termorrígidas denominadas polibenzoxazinas apresentando bastante destaque. Seu uso se consolidou nas últimas décadas, principalmente na indústria aeroespacial por apresentar propriedades superiores às tradicionais resinas epóxis e fenólicas. Dentre suas principais propriedades, pode-se citar seu uso como retardante de chama e suas excelentes propriedades térmicas, típico das resinas fenólicas e suas boas propriedades mecânicas presente nas resinas epóxi (AGAG; TAKEICHI, 2006; BANDEIRA, 2015; CHERNYKH et al., 2006; ISHIDA ; ALLEN, 1996; NAKAMURA ; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011). Portanto, essa nova classe de resina fenólica (polibenzoxazina) pode ser considerada um polímero de alto desempenho, com alta resistência à temperatura ($\approx 245^\circ\text{C}$), estabilidade dimensional, boas propriedades elétricas, elevada temperatura de transição vítrea ($\approx 160^\circ\text{C}$), além de não necessitarem de catalisadores e não gerarem subprodutos durante o processo de cura, podendo ser armazenadas em temperatura ambiente (AGAG; TAKEICHI, 2006; BANDEIRA, 2015; CHERNYKH et al., 2006; ISHIDA; ALLEN, 1996; NAKAMURA; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011).

Para o processamento dos compósitos poliméricos estruturais, diversas técnicas vêm sendo utilizadas, entretanto, o processo de Moldagem por Compressão a Quente (MCQ) tem atraído muito a atenção das indústrias aeroespacial e automobilística, devido à possibilidade de produção de peças em escala industrial, atendendo aos requisitos de qualidade específicos de cada área. Dentre as vantagens que este processo apresenta podem ser citadas a precisa localização do reforço, o controle do conteúdo volumétrico da matriz e a obtenção de peças com os mais variados tipos de geometria (BOTELHO; REZENDE, 2002). Entretanto, materiais compósitos, obtidos via moldagem por compressão a quente, podem apresentar formação de vazios e trincas no seu interior e/ou na superfície, devido à natureza exotérmica da matriz polimérica utilizada a qual libera muitos voláteis e/ou por eventuais problemas durante o processamento do compósito tais como: umidade excessiva, controle inadequado das taxas de aquecimento e de resfriamento durante o processamento, a existência de ar entre as camadas de reforço e de matriz ou impurezas existentes na matriz polimérica. De modo geral, a porosidade faz com que a resistência à compressão estática e a vida em fadiga de laminados diminuam (BOTELHO; REZENDE, 2002).

Em decorrência do que foi exposto, e em função da pouca literatura encontrada a respeito de compósitos obtidos com benzoxazina, verifica-se a necessidade de estudos que envolvam a caracterização mecânica, térmica e morfológica deste material. Sendo assim, o presente trabalho se justifica uma vez que objetiva a caracterização térmica de uma resina benzoxazina comercial XU 35610 bem como o estabelecimento de um ciclo de cura adequado para o processamento do compósito de benzoxazina/fibra de carbono via moldagem por compressão a quente. Além disso, ensaios de mecânica da fratura tipo ENF (*End-Notched Flexure*), que envolve a determinação do modo de falha II (cisalhamento no plano), e de resistência ao cisalhamento interlaminar tipo ILSS (*Interlaminar Shear Strenght*) bem como ensaios dinâmico-mecânicos (DMA) e microscopia óptica foram realizados nos compósitos obtidos.

;;

1.2 MOTIVAÇÃO

Tendo em vista a crescente necessidade no desenvolvimento de novos materiais para uso industrial, principalmente na indústria aeroespacial, esta dissertação atende aos requisitos de desenvolvimento e domínio da tecnologia de processamento de compósitos poliméricos, obtidos a partir da resina benzoxazina reforçados com fibras contínuas de carbono na forma de tecidos, bem como estabelecer um ciclo de cura para a resina e para o seu processamento

via moldagem por compressão a quente. Além disso, este trabalho também objetiva conhecer os comportamentos físico-químicos e mecânicos dos compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina via ensaio de mecânica da fratura, ENF e ILSS - os quais são poucos explorados na literatura para este tipo de material e ainda pouco utilizada no setor aeroespacial.

Assim, vários são os motivos que justificam a execução do presente trabalho, porém dentre os mais importantes estão:

- a falta de informação, ao nível nacional, de compósitos termorrígidos avançados que utilizam a resina benzoxazina;
- domínio do ciclo de cura para realização do processamento de compósitos de resina benzoxazina/fibra de carbono ao nível nacional;
- necessidade de introduzir novos sistemas de resinas que atendam aos requisitos de qualidade e processabilidade dos setores industriais relacionados;
- necessidade do aprimoramento da tecnologia de processamento de compósitos termorrígidos via moldagem por compressão à quente, utilizando novas resinas poliméricas;
- necessidade de avaliação e compreensão do comportamento da mecânica da fratura de matriz benzoxazina ainda pouco explorada na literatura ;
- avaliar a possibilidade de substituição da resina epóxi pela resina benzoxazina com ganhos significativos para o setor aeronáutico e espacial.

1.3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo o processamento via moldagem por compressão a quente de compósitos produzidos com resina benzoxazina e tecido de fibra de carbono visando aplicações aeronáuticas, a partir da caracterização mecânica, via ensaios de ILSS e ENF, e da caracterização térmica via TGA, DSC e DMA. Do ponto de vista técnico este trabalho está voltado para a otimização do ciclo de cura (otimização do processamento) de compósitos de fibra de carbono/benzoxazina e da sua influência nas propriedades térmicas e na mecânica da fratura.

A partir dos conhecimentos adquiridos, estes materiais serão utilizados pela UNESP, objetivando a otimização do processamento de compósitos com aplicações estruturais direcionando a utilização de recursos governamentais para projetos mais condizentes com a

realidade mundial. Além disso, essa pesquisa será de fundamental importância na possível substituição da resina epóxi pela benzoxazina nos setores aeronáutico e espacial.

1.4 METODOLOGIA

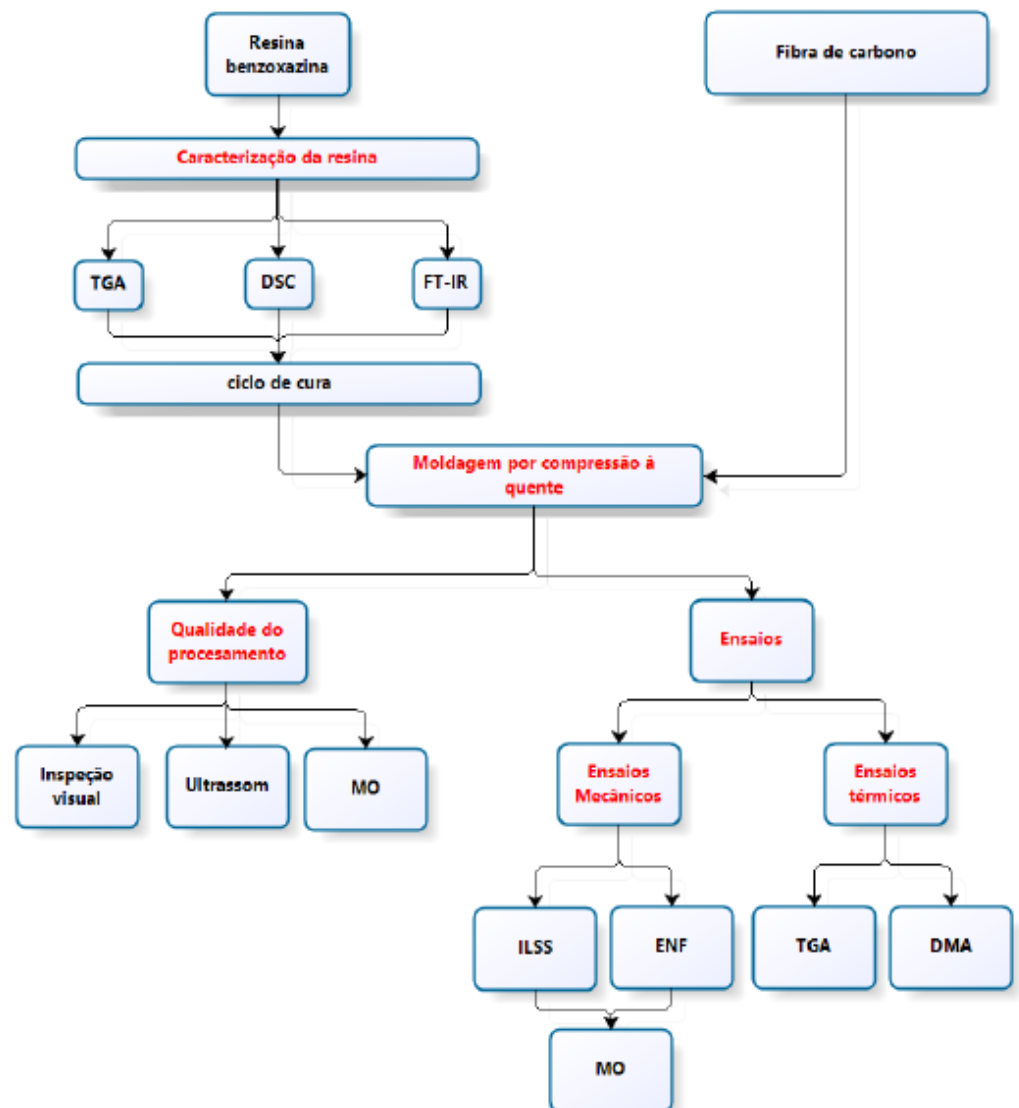
Os métodos empregados para a realização deste trabalho encontram-se apresentados no fluxograma (Figura 1). A metodologia segue como principais ações a caracterização da resina, o processamento do compósito via moldagem por compressão a quente, análise qualitativa do compósito obtido, além dos ensaios térmicos e mecânicos realizados

A divisão em capítulos visa a melhor explanação do contexto, sendo divididos em:

- Capítulo 2 - apresenta a revisão bibliográfica onde é feita a abordagem de temas pertinentes à dissertação. Este tópico expõe um breve histórico sobre compósitos poliméricos assim como da resina benzoxazina, sobre fibras de carbono, além das principais técnicas utilizadas para caracterização térmica, mecânica e ainda uma avaliação qualitativa do compósito em questão.
- Capítulo 3 - apresenta os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento do trabalho. Este tópico descreve todo o procedimento utilizado para realização do presente trabalho, com ênfase na otimização do ciclo de cura, na moldagem por compressão a quente e ainda nas técnicas de caracterizações térmica e mecânica e análise qualitativa do compósito.
- Capítulo 4 - apresenta os resultados obtidos da caracterização térmica da resina benzoxazina, a análise das propriedades mecânicas do compósito obtidas a partir do modo de falha II e ILSS bem como a caracterização térmica do compósito e ainda apresenta uma análise qualitativa a partir da técnica de ultrassom. Este capítulo faz ainda uma breve discussão comparativa entre compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina e compósito de fibra de carbono/resina epóxi.
- Capítulo 5 – apresenta, de uma forma sucinta, as conclusões obtidas e fornece sugestões para trabalhos futuros.

Após o capítulo 5, estão dispostas as referências consultadas, em ordem alfabética segundo as normas da biblioteca da UNESP – Campus de Guaratinguetá.

Figura 1: Fluxograma do processamento e caracterização do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina.



Fonte: Autor

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo tem como principal objetivo expor os principais conceitos necessários para a elaboração desta dissertação de mestrado. A pesquisa na literatura científica foi baseada em artigos científicos, periódicos, livros técnicos, normas nacionais e internacionais e ainda pesquisa em sites disponíveis na internet.

2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

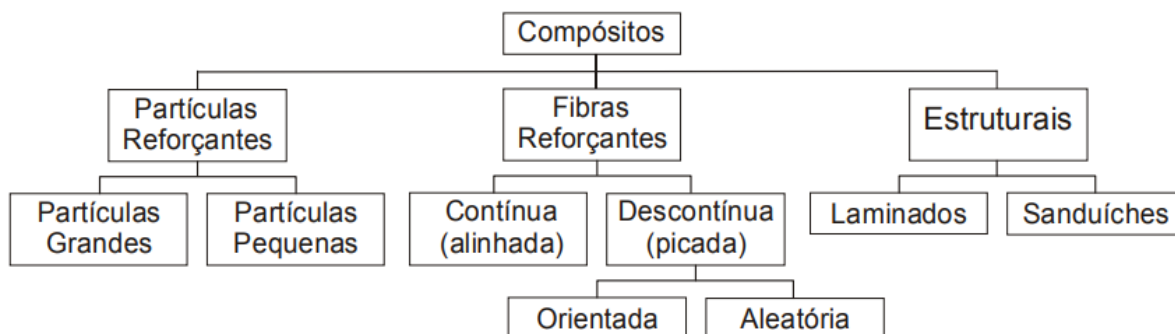
A demanda por novos tipos de materiais nas últimas quatro décadas vem favorecendo a busca por combinações diferentes entre estes, para obtenção de um material compósito com melhor desempenho e que atenda a requisitos específicos de diversos projetos. Estas novas combinações de compósitos resultam em um material com propriedade melhores que de seus constituintes quando analisados de forma individual. Estes compósitos com alto desempenho têm sido aplicados amplamente em setores de aviação militar e comercial e ainda na indústria esportiva, porém ainda não estão sendo muito utilizados em indústrias convencionais, uma vez onde possuem um elevado custo de produção (BANDEIRA, 2015; COMPOSITES INDUSTRY INVESTMENT FORUM, 2008; COSTA, 1998; COSTA et al., 2001; DIACENCO, 2010; KAW, 1997; MAZUR, 2010; REZENDE, BOTELHO, 2000; ROCHA, 2009).

Usualmente, materiais compósitos são constituídos por duas fases distintas, denominadas de matriz e reforço. A matriz pode ser constituída de um material metálico, cerâmico ou polimérico, com este último podendo ser um elastômero, termorrígido ou termoplástico. O reforço pode ser em forma de fibras (contínua ou descontínua), material particulado ou algum outro material de interesse. Entretanto, as propriedades finais do material compósito serão determinadas pela interação da matriz com o reforço e também pela distribuição da fase dispersa ou do reforço na própria matriz (BANDEIRA, 2011; DIACENCO, 2010; MAZUR, 2010; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

De acordo com Diacenco (2010), os materiais compósitos podem ser classificados de acordo com a morfologia de seus constituintes, como apresentado na Figura 2. Dentre estes compósitos citados, os compósitos estruturais se destacam em aplicações de engenharia e se enquadram dentro do grupo de materiais avançados, devido à sua baixa massa específica (0,9 a 1,6 g/cm³), além de apresentarem excelentes propriedades mecânicas e uma boa flexibilidade para produção de peças com alta complexidade, sendo aplicadas mais

comumente no setor aeroespacial (BANDEIRA, 2011; BOTELHO, 2002; COSTA, 2002; HULL, 1996).

Figura 2: Classificação esquemática dos materiais compósitos.



Fonte: Adaptado de Diacendo (2010); Tita (1999).

De acordo com Rezende; Costa; Botelho (2011), compósitos estruturais são materiais cujas propriedades finais dependem das propriedades dos materiais que o constituem e dependem também das propriedades do projeto geométrico dos vários elementos estruturais, independentemente de ser homogêneo ou ser um material composto. Autores como Hull (1996) e Botelho (2002) definem compósitos estruturais como materiais de engenharia, constituídos de fibras de reforço nas quais estas estão são dispersas em matriz metálica, cerâmica ou polimérica com ou sem orientação definida (BOTELHO, 2002; HULL, 1996; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Dentro desta definição, reforços utilizando fibras contínuas e orientadas em uma única direção ou em combinações de diferentes direções visam atender a requisitos de projetos. As fibras normalmente são empilhadas em camadas (lâminas) ligadas entre si em orientações de 0/0, 90/90, 0/90, 0/90/±45, entre outras. Sendo assim, a combinação final do tipo de material utilizado em cada camada a espessura total, fazem com que o compósito polimérico possua características únicas e diferentes para cada lâmina, uma vez analisadas individualmente (DIACENCO, 2010).

Já as matrizes poliméricas utilizadas no processamento de compósitos são compostas em grande maioria por resinas termorrígidas. Polímeros termorrígidos (ou polímeros termofixos) são materiais que possuem ligações cruzadas covalentes e em forma de rede, tornam-se permanentemente duros durante e após a sua formação e, não amolecem com um novo aquecimento. Logo essa característica é própria e é denominada infusibilidade, ou seja, não podem ser reciclados ou reprocessados. Para estes polímeros que possuem ligações cruzadas, um aumento contínuo e excessivo da temperatura pode ocasionar o rompimento

dessas ligações e, conseqüentemente, a degradação do polímero, uma vez que este tipo de ligação requer uma grande quantidade de energia para ocasionar o rompimento das ligações (CALLISTER, 2008).

Em decorrência do consumo crescente e de novas aplicações, diversos tipos de resinas termorrígidas têm sido disponibilizadas no mercado com a finalidade de melhorar o desempenho desta classe de materiais, principalmente das propriedades químicas e mecânicas e ainda do aumento de tempo de prateleira. Dentre os diversos tipos de resina que estão surgindo atualmente, a resina benzoxazina vem se destacando no setor aeroespacial por suas características únicas (GARDINER, 2014).

2.1.1 Compósitos poliméricos de fibra/resina benzoxazina

Na literatura pesquisada, poucos estudos foram encontrados envolvendo a resina benzoxazina como matriz de compósitos estruturais. E se consideradas as publicações realizadas no Brasil, estas informações são ainda mais escassas. O capítulo 28 do *Handbook*, que trata sobre resinas benzoxazinas, publicado por Gu e Ran (2011) cita estudos a respeito de compósitos de benzoxazina reforçados com fibras de vidro, de carbono, naturais e de boro, bem como sua caracterização mecânica e estudo das propriedades e da preparação de blendas poliméricas de benzoxazina de elevada massa molar junto com a bismaleimida (ISHIDA; AGAG, 2011). Este último estudo realizado por Takeichi et al. (2014) mostra a formação de novas ligações cruzadas após a blenda passar por um tratamento térmico até a temperatura de 240°C e, conseqüentemente, o aumento da temperatura de transição vítrea e da estabilidade térmica.

A nível nacional pode-se destacar o trabalho de Pereira (2011), que apresenta em sua dissertação de mestrado, a fabricação de compósitos nanoestruturados de resina benzoxazina/nanotubos de carbono (NTC) e o estudo cinético de cura da resina e dos compósitos nanoestruturados produzidos. Já o trabalho de Bandeira (2015) estuda a obtenção e caracterização de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina, a partir de técnicas de análise térmica e ensaios mecânicos de ILSS (*Interlaminar Shear Strength*), e Untem (2015) que em seu trabalho de conclusão de curso trata da cinética de degradação térmica da resina benzoxazina via TGA (análise termogravimétrica) pelo método de O-W-F (Ozawa-Wall-Flynn) (BANDEIRA, 2015; PEREIRA, 2011; UNTEM, 2015).

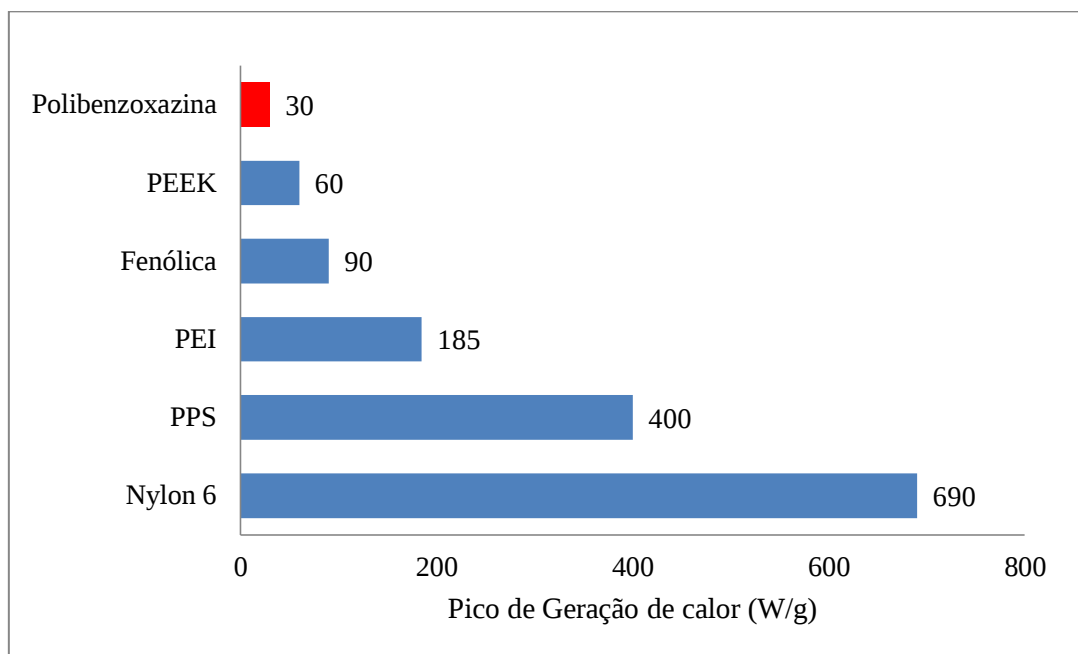
2.2 MATRIZ TERMORRÍGIDA DE RESINA BENZOXAZINA

Em 1944, foram sintetizadas pela primeira vez por Holy e Cope, as resinas polibenzoxazinas ou simplesmente benzoxazina. Uma grande variedade de tipos de resina benzoxazina foi produzida na década seguinte, com a finalidade de combater tumores (ISHIDA e AGAG, 2011). A partir de tais acontecimentos, estudos vêm sendo realizados com a resina em questão, com a finalidade também de se obter polímeros com elevadas propriedades mecânicas e térmicas, além do baixo custo para ser produzida (ISHIDA e AGAG, 2011; PEREIRA, 2011).

Estas resinas representam uma nova classe de resinas fenólicas termorrígidas, as quais vêm sendo utilizada nas últimas décadas. Elas são superiores quando comparadas às resinas epóxi em termos de propriedades mecânicas e térmicas. Além disto, as resinas benzoxazinas, quando comparadas as resinas fenólicas, possuem algumas vantagens tal como a de atuar como um bom retardante de chama (Figura 3). Além disso, apresenta boas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas, e ainda uma elevada temperatura de transição vítrea, baixa absorção de umidade e elevado teor de carbono fixo possuindo, ainda, um alto módulo de elasticidade se comparada com resinas tradicionais, sendo considerada um polímero de alto desempenho (Tabela 1) (AGAG; TAKEICHI, 2006; CHERNYKH et al., 2006; ISHIDA; ALLEN, 1996; NAKAMURA; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011).

Uma interessante vantagem dos pré-impregnados de resina benzoxazina é de que não se necessita de armazenamento em baixas temperaturas (-18°C) como as resinas fenólicas e epóxi podendo ser armazenada à temperatura ambiente.

Figura 3: Quantidade de energia liberada de alguns polímeros de alto desempenho.



Fonte: Adaptado de Bandeira (2015); Ishida (2014); Pereira (2011).

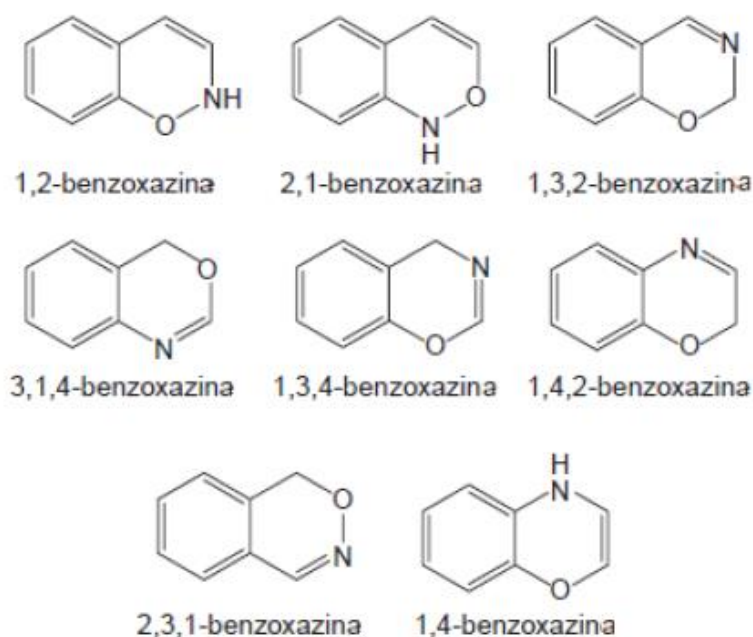
A resina benzoxazina não gera subprodutos durante sua cura e não necessita de catalisador. As moléculas de benzoxazina possuem um anel de oxazina em sua composição, que é um anel heterocíclico, hexatômico que possui um átomo de oxigênio e um átomo de nitrogênio em sua composição a qual está ligada a um anel benzênico com grupos funcionais reativos. Os heteroátomos em suas diversas posições definem vários isômeros (Figura 4) da resina benzoxazina, e estes conferem características diferentes no produto final (ISHIDA; AGAG, 2011).

Tabela 1: Propriedades físicas e mecânicas da resina benzoxazina e de outros polímeros de alto desempenho.

Resina	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Alongamento de ruptura (%)	Massa específica (g.cm ⁻³)	Tg (°C)
Benzoxazina	44-64	4,3-5,2	1,0-2,4	1,22-1,25	150-260
Fenólica	35-62	2,7-4,8	1,5-2,0	1,24-1,32	≈ 175
Epóxi	28-90	2,4	2,0-6,0	1,11-1,4	150-261
Bismaleimida	-	-	≤ 2,0	1,35-1,4	250-300

Fonte: Adaptado de Bandeira (2015); Pereira (2011); Shen (1995).

Figura 4: Principais isômeros da resina benzoxazina.



Fonte: Ishida e Agag (2011).

2.2.1 Processo de Cura da resina

A cura refere-se ao processo de polimerização da resina a qual se dá início à formação de ligações cruzadas nos polímeros termorrígidos. Neste caso, a reticulação do polímero, ou seja, a polimerização é explicada pela abertura de anel no qual o crescimento da cadeia polimérica acontece pela extremidade terminal de um polímero no qual é reativo, atraindo monômeros cíclicos para formação de uma cadeia maior de polímeros (GLOSSAIRE DES TERMES DE BASE EM SCIENCE DES POLYMERS, 1996).

Para este tipo de polímero, a cura está diretamente ligada à produção de peças, pois o processo necessita de moldes com boa estabilidade às variações de temperatura que ocorrem durante o processamento do material. A velocidade e o tempo também são parâmetros fundamentais para se obter um compósito de boa qualidade (ARTMANN, 2008; CÂNDIDO, 2001; FERRARI, 2005).

O ciclo de cura deve ser atenciosamente ajustado para que se possa obter bons resultados assegurando que as diferentes camadas de matriz/reforço se unam de forma adequada (FERRARI, 2005).

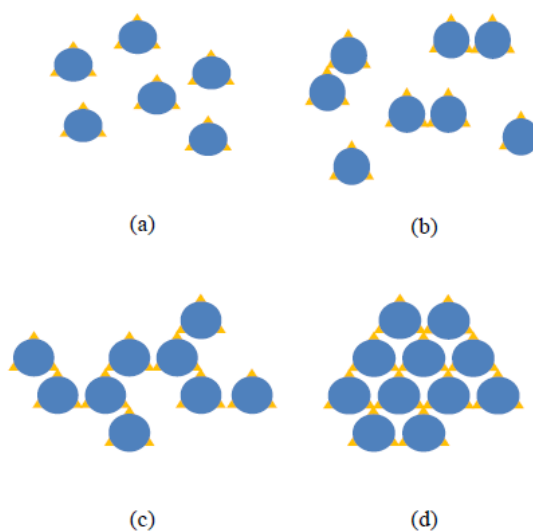
O processo de cura pode ser detalhado em várias etapas (Figura 5 a, b, c e d). Na etapa inicial, a resina ainda está na forma de monômero e possui um baixo grau de conversão. Logo

se dá início à formação de oligômero em pontos espaçados com o aumento da temperatura ou tempo. Conforme o andamento do processo de cura, as cadeias lineares crescem rapidamente, ocorrendo a ramificação e a união umas às outras. Em seguida as ligações cruzadas começam a se formar (de 11 a 50% das ligações totais) entre as cadeias laterais e como consequência, há um aumento de massa molar do sistema (FERRARI, 2005).

Quando a cura está completa, os movimentos rotacionais e translacionais das cadeias ficam restritos devido às ligações covalentes (ligações primárias), pois estas ligações necessitam de elevada quantidade de energia para se romper. Caso se rompam, ocorrerá a degradação do material (FERRARI, 2005).

Na cura de resinas termorrígidas ocorrem duas transições para sistemas de pré-polímeros. Na primeira transição ocorre a formação de uma rede tridimensional que é denominada gelificação. Nesta etapa, a molécula linear ou ramificada sofre uma transformação tridimensional de sua estrutura, dando origem a uma estrutura tridimensional com a formação de gel (FERRARI, 2005; HALLEY; MACKAY, 1996; LEE; GILLHAM, 2003). A segunda transição corresponde à transformação de um material que está no estado líquido ou borrachoso para um estado vítreo. Esta etapa é denominada de vitrificação e pode ser completa ou incompleta. Na segunda transição, a cinética que envolve a reação é afetada pela viscosidade que é explicada em função do grau de cura e da temperatura do processo (ENNS; GILLHAM, 1983; FERRARI, 2005).

Figura 5: As quatro etapas do processo de cura: (a) etapa inicial a partir do monômero; (b) segunda etapa onde ocorre a formação de oligômeros; (c) terceira etapa onde ocorre a polimerização e a formação do ponto de gel; (d) etapa final: cura.



O parâmetro fundamental para controlar a heterogeneidade da densidade de ligações cruzadas é a difusão. Este parâmetro afeta as propriedades finais do material compósito (FERRARI, 2005;BANDEIRA, 2015; PRIME, 1981). A cura se inicia geralmente por ativação térmica (calor), luz ou radiação e pode ser feita em autoclave, prensas, estufas ou por outro método que aplique calor e pressão de forma uniforme e controlada para que o produto final tenha uma boa qualidade.

O ciclo de cura é fundamental, pois o mesmo deve propiciar condições básicas que permita a obtenção de peças de boa qualidade e também com boas propriedades físico-químicas. Dentre estas condições podem ser citadas:

- Eliminação de vazios - vazios representam falhas que normalmente são geradas por aprisionamento de ar na estrutura do compósito. Este acúmulo de ar facilita a propagação de trincas prejudicando as características mecânicas da peça (FERRARI, 2005; MONTORO, 2014).
- Remoção de solventes – Em certos casos utilizam-se solventes adequados para diminuir a viscosidade da resina e assim facilitar a impregnação do reforço. Porém este solvente utilizado não deve permanecer durante o processo de cura, pois pode gerar vazios e comprometer as propriedades mecânicas do sistema (FERRARI, 2005; MONTORO, 2014).
- Impregnação do reforço – Quanto maior o grau de recobrimento do reforço, melhor será o desempenho do material final produzido. Se o reforço tiver um recobrimento adequado, facilitado pela baixa viscosidade da matriz pode ter uma redução da porosidade do compósito após a cura (FERRARI, 2005; MONTORO, 2014).
- Consolidação – A consolidação do compósito tem por finalidade unir as partes que formam o material para que suportem os esforços aplicados. A espessura do material compósito é reduzida até o ponto desejado conforme é aplicada a pressão, somado à baixa viscosidade da matriz (FERRARI, 2005; MONTORO, 2014).

Um ciclo de cura inadequado pode afetar a estrutura do material compósito e, como consequência, gerar uma distribuição heterogênea das propriedades do laminado, logo, uma diminuição da vida útil. Entretanto, isto pode ser evitado definindo um ciclo de cura e processamento adequados (FERRARI, 2005; MONTORO, 2014).

A Figura 6 representa um diagrama transformação-tempo-temperatura (TTT) para um processo de cura isotérmico, baseando-se nos diferentes estados da resina durante sua vida. Estes estados da resina são as fases: líquida, elastomérica, vítrea não gelificada, vítrea

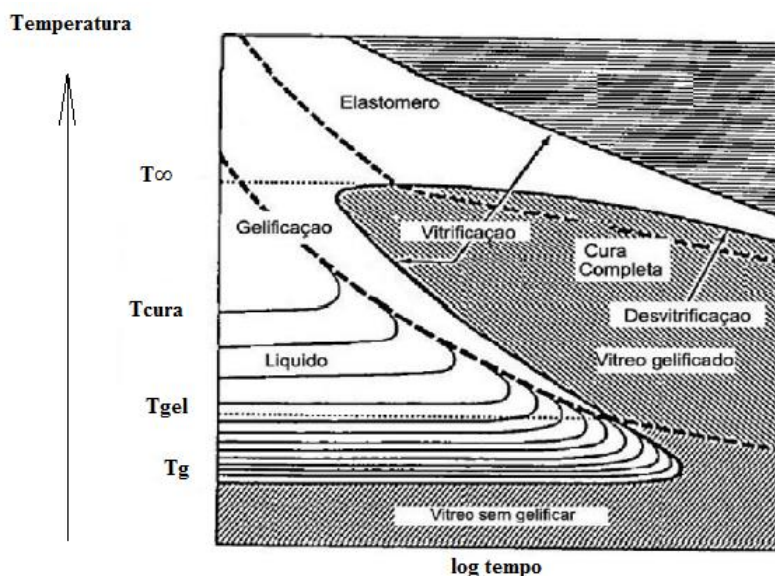
gelificada e região de degradação térmica do material. Porém, em um gráfico TTT (Transformação-Tempo-Temperatura), traçando-se uma linha horizontal paralela ao longo do tempo, a partir da temperatura de cura desejada, é possível verificar as transformações das diferentes zonas para um aquecimento isotérmico (ASM INTERNATIONAL COMMITTEE, 1987; FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

Em um gráfico TTT de uma resina termorrígida típica, mostrado na Figura 6, a temperatura de transição vítrea é representada por T_g . Abaixo da T_g , o material encontra-se em uma fase vítrea não gelificada com mobilidade reduzida das cadeias, logo, possui um baixo número de colisões efetivas, ocasionando em baixa reatividade das moléculas. Com isso, temperaturas mais baixas que a T_g são mais adequadas para o armazenamento das resinas (ASM INTERNATIONAL COMMITTEE, 1987; FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

A temperatura de gel (T_{gel}) é a temperatura mínima necessária para que o polímero inicie o processo de cura. A cura pode ser realizada até a T_∞ , porém, cura totalmente completa é mais difícil de obter, devido aos sítios isolados que são formados durante o processo que ainda se encontram reacionais. Na faixa de temperatura T_{gel} e T_∞ , a gelificação e a vitrificação ocorrem simultaneamente e o líquido apresenta um comportamento viscoelástico, posteriormente um comportamento borrachoso e por último um comportamento vítreo (ASM INTERNATIONAL COMMITTEE, 1987; FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

No intervalo entre as temperaturas T_{gel} e T_g , a resina encontra-se em estado líquido, podendo reagir continuamente sem gelificar. Esta região é adequada para a cura, uma vez que a mobilidade entre as cadeias é máxima, apresentando aproximadamente em torno de 1011 colisões por segundo (ASM INTERNATIONAL COMMITTEE, 1987; FERRARI, 2005; PRIME, 1981). Temperaturas acima da região de elastômero (Figura 6) representam a temperatura de degradação da resina (ASM INTERNATIONAL COMMITTEE, 1987; FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

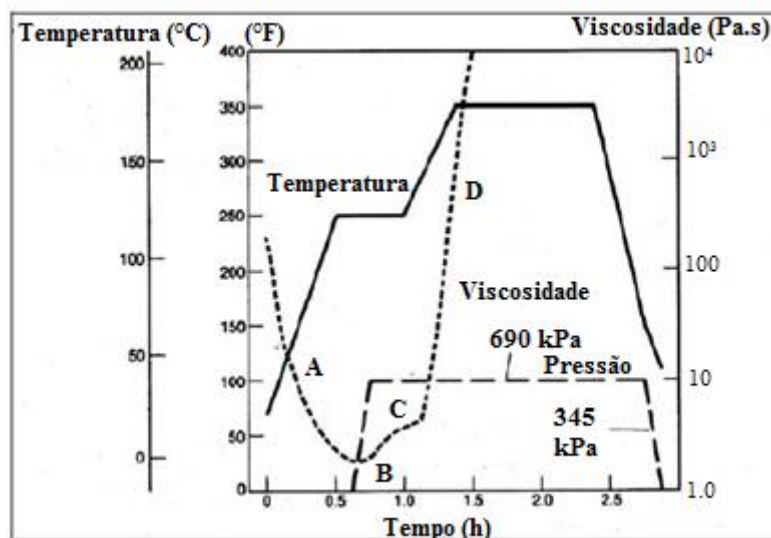
Figura 6: Diagrama TTT de uma típica resina termorrígida.



Fonte: Adaptado de Ferrari (2005).

O ciclo de cura apresentado na Figura 7 mostra os patamares de pressão, temperatura e os valores de viscosidade de um sistema típico para uma resina utilizada em um pré-impregnado (ASM INTERNATIONAL COMITTE, 1987; FERRARI, 2005). A viscosidade apresenta uma diminuição com o aumento da temperatura a partir do ponto A na curva de viscosidade. A partir desse ponto, a resina começa a formar oligômeros e reagir, em seguida, durante a primeira isoterma, há a formação de reticulados e, conseqüentemente, um aumento da viscosidade (ponto B) (ASM INTERNATIONAL COMITTE, 1987; FERRARI, 2005). Posteriormente, no ponto C ocorre uma diminuição na inclinação da curva devido a temperatura elevada para poder acelerar a reação, e que também indica a diminuição da viscosidade em função da temperatura (ASM INTERNATIONAL COMITTE, 1987; FERRARI, 2005). Após o ponto C, a viscosidade aumenta rapidamente até atingir o ponto de gel (ponto D) (ASM INTERNATIONAL COMITTE, 1987; FERRARI, 2005).

Figura 7: Ciclo de cura e valores de viscosidade típicos de uma resina curada em duas etapas a 175°C.

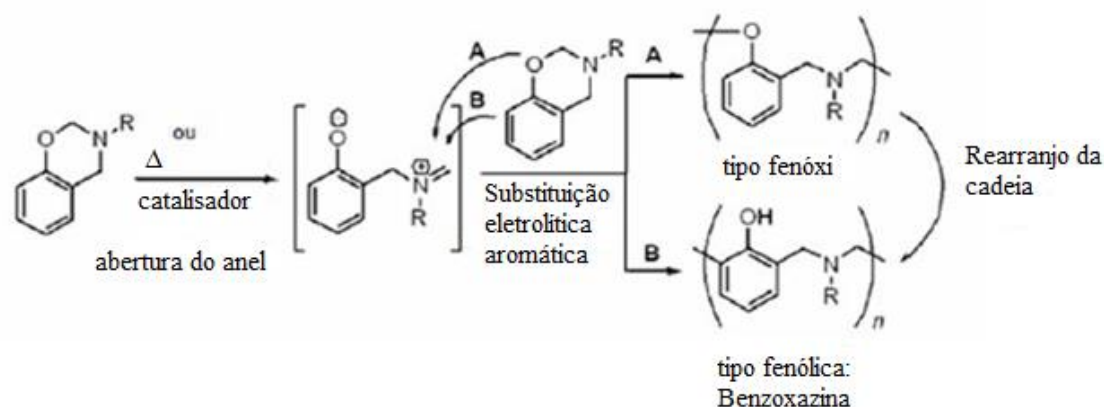


Fonte: Adaptado de Ferrari (2005).

2.2.2 Mecanismos de cura da resina

Os mecanismos de cura da resina benzoxazina funcionam com base na abertura do anel de oxazina via catiônica, através de um cátion imínio (imina protonada), por ação do calor ou de um agente catalisador. Esse comportamento pode ser associado as moléculas da cadeia principal que se rearranjam, e como produto final obtêm-se o polímero denominado benzoxazina (Figura 8) (PEREIRA, 2011). O comportamento térmico e mecânico da resina dependem do radical presente no monômero é representado pela letra R na reação (Figura 8) (AGAG; TAKEICHI, 2006; CHERNYKH et al., 2006; ISHIDA; ALLEN, 1996; PEREIRA, 2011).

Figura 8: Mecanismo de cura da resina benzoxazina.



Fonte: Pereira (2011).

Além das vantagens já citadas sobre a resina benzoxazina, pode-se acrescentar o fato dela poder ser armazenada em temperatura ambiente, ou seja, sem a necessidade de refrigeração para retardar o processo de cura. Essa característica vem ao encontro das necessidades de mercado, principalmente o aeronáutico, viabilizando a processabilidade e as propriedades mecânicas, tais como a incorporação de cargas na matriz benzoxazina para a produção de compósitos e/ou produção de blendas poliméricas (KISKAN et al. 2009; KISKAN; GHOSH; YAGCI, 2010).

2.3 REFORÇO DE FIBRA DE CARBONO

De acordo com Levy Neto e Pardini (2006), em meados da década de 60 a fabricação de compósitos poliméricos avançados foi impulsionada pela utilização de reforços de alto desempenho. Estes reforços aplicados na fabricação de materiais compósitos podem estar na forma de fibras descontínuas ou contínuas ou ainda na forma de particulados (pó). Porém, para materiais compósitos estruturais, os reforços devem ser envoltos por uma matriz de tal forma que ao final do processamento, o material resultante, com geometria definida, esteja praticamente em condições de ser aplicado (LEVY NETO; PARDINI, 2006; MAZUR, 2010).

Em termos de resistência, as fibras suportam uma maior quantidade de carga aplicada em relação à matriz (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; SANTOS; GARCIA, 2007). Além disso, uma boa interação entre fibra e matriz na interface de ambos componentes deve existir, e para que isso ocorra, geralmente é necessária a presença de grupos funcionais nesta região de interação (CLINT, 2001; DILSIZ; WIGHTMAN, 2000; SANTOS; GARCIA, 2007).

As fibras contínuas são o tipo de reforço mais empregado em materiais compósitos avançados. As fibras apresentam máxima transferência de carga quando seu comprimento é igual a maior dimensão da peça. De um modo geral, o reforço consiste em milhares de monofilamentos, ou seja, cabos de fibras com diâmetros em torno de 5 μm podendo chegar a 20 μm , isso dependendo do tipo de fibra e ainda de acordo com sua fabricação têxtil (BANDEIRA, 2011; BRITO JUNIOR, 2007; CALLISTER JR, 1997; LEBRÃO, 2008; MAZUR, 2010; NOGUEIRA, 2004).

As fibras de vidro, aramida e carbono estão entre os reforços mais utilizados comercialmente, como é indicado na Tabela 2, a qual lista as propriedades mecânicas dos principais materiais utilizados em reforços (BRITO JUNIOR, 2007; CALLISTER JR, 2008; LEBRÃO, 2008; MAZUR, 2010; NOGUEIRA, 2004). Dentre estas fibras, as fibras de carbono são as mais utilizadas para a fabricação de compósitos poliméricos estruturais, devido as suas características superiores às demais, além de contribuir de 20% a 30% na redução de peso se comparados com estruturas produzidas em alumínio (ALMEIDA, 2000; BOTELHO, 2002; BOTELHO; SCHERBAKOFF; REZENDE, 2001; CALLISTER JR, 2006; CÂNDIDO; REZENDE; LEVY NETO, PARDINI, 2006; MAZUR, 2010; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Tabela 2: Propriedades mecânicas de fibras de reforço.

Propriedades	Vidro	Aramida	Carbono
Massa específica (g/cm^3)	2,45	1,47	1,77
Módulo de elasticidade longitudinal (GPa)	71	154	224
Módulo de elasticidade transversal (GPa)	71	4,2	14
Coeficiente de Poisson ν_{12}	0,22	0,35	0,2
Módulo de Cisalhamento (GPa)	30	12	14
Resistência à tração longitudinal (MPa)	3500	2800	2100
Elongação (%)	3,5	2,3	0,6
Coeficiente de Expansão Térmica (10^{-6} K^{-1})	5	-4	-0,1

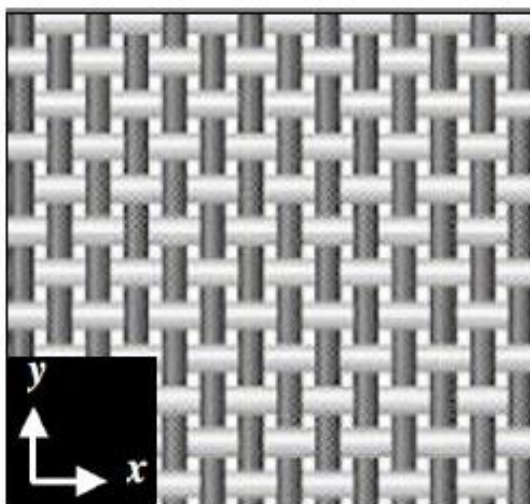
Fonte: Adaptado de Brito Júnior (2007).

Podem ser chamadas de fibras de carbono, todos os conjuntos de filamentos compostos por cerca de 90% de átomos de carbono com filamentos de 5 a 15 μm de diâmetro, produzidos a partir de três diferentes matérias-primas (a celulose ou mais conhecida como *rayon*; o piche proveniente do petróleo e a poliacrilonitrila, ou simplesmente PAN). Dentre estes três diferentes métodos de fabricação, as fibras de carbono originadas a partir da PAN (poliacrilonitrila) são as mais utilizadas, pois passam por processos de oxidação-estabilização, carbonização e grafitização, o qual fornece a estas fibras, melhor homogeneidade dos valores

de resistência mecânica para aplicações em compósitos avançados leves, principalmente para a indústria aeroespacial (BANDEIRA, 2011; LEBRÃO, 2008; MAZUR, 2010; ORTIZ, 2008).

Os tecidos são a forma mais utilizada de reforço têxtil para aplicação em compósitos, pois são constituídos de estruturas que combinam duas ou três direções. A orientação bidirecional consiste em duas direções principais que são chamados de trama e urdume, sendo urdume a direção do comprimento do rolo de tecido com direção 0° e a trama a direção da largura do rolo de tecido com direção de 90° , como ilustrado na Figura 9. A tecelagem é um processo antigo para a fabricação de materiais e funciona basicamente em cruzar posições dos fios mutuamente perpendiculares alternando as posições superiores e inferiores o qual obedecem a um determinado padrão das mechas de fibras arremetidas em um tear (BOTELHO, 2002; MAZUR, 2010).

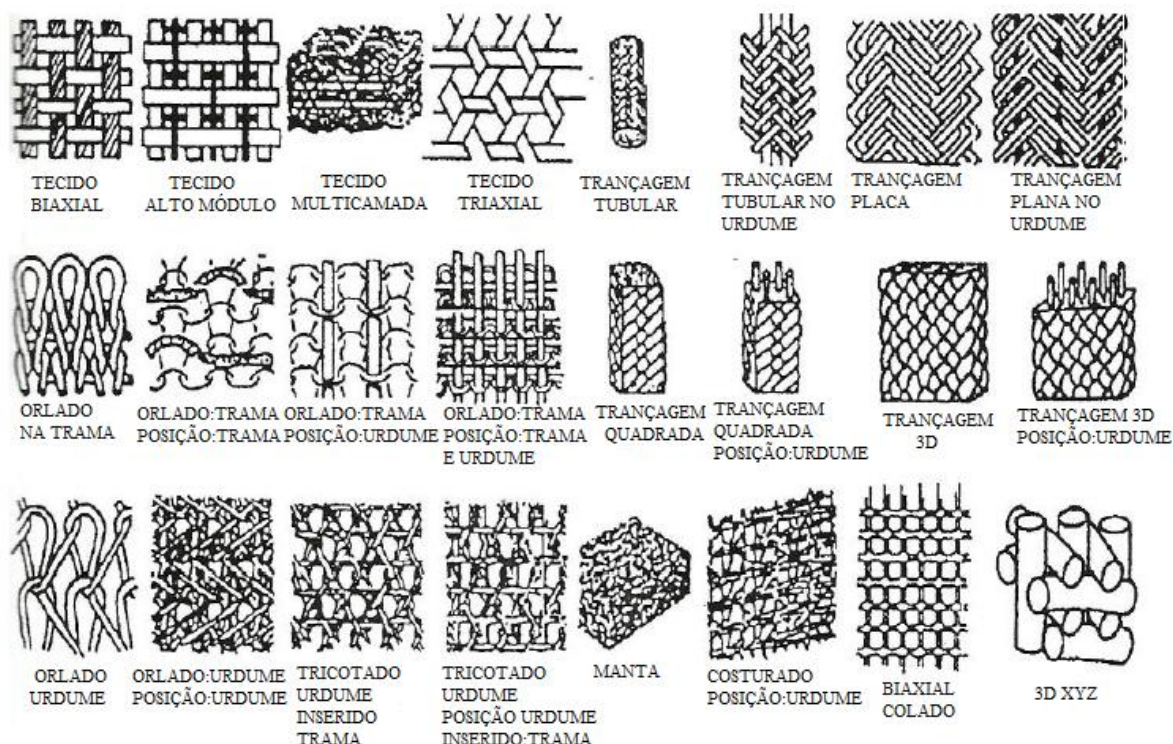
Figura 9: Representação esquemática de tecido tipo *plain weave* com trama (x) e urdume (y).



Fonte: Mazur (2010).

Compósitos podem apresentar uma redução da anisotropia se fabricados a partir da utilização de fibras com arranjo multidirecional. Com isso, há um aumento na tenacidade à fratura devido ao bloqueio da propagação de trinca (BOTELHO, 2002; MAZUR, 2010). A Figura 10 representa diversos tipos de preforma utilizados na manufatura de materiais compósitos.

Figura 10: Exemplo esquemático de diversos tipos de preformas de tecidos aplicados em materiais compósitos.



Fonte: Adaptado de Botelho (2002).

2.4 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS

Diversas são as técnicas para processamento e obtenção de componentes fabricados em material compósito. Dentre estas se nomeiam: laminação manual, cura em autoclave, bobinagem (enrolamento de filamentos – *filament winding*), pultrusão, moldagem por compressão à quente, infusão (RTM – *resin transfer molding*) entre outros. Porém a seleção de materiais para o processo de manufatura deve levar em consideração a microestrutura desejada, o tipo de reforço a ser utilizado assim como a matriz; principalmente o tamanho e a geometria da peça. Além disso, o desempenho e uma análise prévia de mercado devem ser realizados (FERRARI, 2005; LEVY NETO; PARDINI, 2006; MAZUR, 2010).

O processamento de materiais compósitos é classificado, basicamente, de duas maneiras: pelo tipo de matriz a ser utilizada (matrizes poliméricas, cerâmicas ou metálicas) ou pelo tipo de processo que será empregado para a produção do compósito, ou seja, processamento por fase líquida, fase gasosa ou pelo uso de particulados sólidos (FERRARI, 2005; LEVY NETO; PARDINI, 2006; MAZUR, 2010).

Nesta dissertação, será abordado apenas o processamento de compósitos a partir da laminação manual de tecido-resina (fibra de carbono/resina benzoxazina) e posteriormente, para a cura do compósito será utilizado um sistema de moldagem por compressão à quente.

2.4.1 Moldagem por Compressão à quente

Sendo uma das técnicas mais utilizadas para processar materiais compósitos, a moldagem por compressão a quente é versátil, pois garante a incorporação de fibras longas ou picadas na matriz polimérica. Porém, existem outras técnicas que utilizam de calor e pressão para curar e obter assim o compósito polimérico. Dentre as técnicas mais comuns estão a cura em autoclave, cura em estufas e até mesmo a utilização de radiação ultravioleta (BANDEIRA, 2015).

Para todos os casos que utilizam calor e pressão para obtenção do compósito, estes dois parâmetros devem ser controlados e distribuídos uniformemente por toda a superfície do material para que não haja falhas durante a cura da resina e posteriormente no produto final (FERRARI, 2005; MAZUR, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

O processo de moldagem por compressão a quente é também conhecido por SMC – *Sheet Molding Compound*, ou simplesmente chapas moldadas que são utilizadas na fabricação de peças para indústria automotiva, aeronáutica entre outras. (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Os compósitos laminados que são obtidos através do processo de moldagem por compressão a quente são processados a partir do empilhamento de várias camadas de pré-impregnados (termorrígidos) ou de *semipregs* (termoplásticos). O empilhamento é feito em um molde metálico, previamente preparado para posteriormente ir à prensa e receber calor e pressão pré-definidos. A espessura do material é calculada conforme o número de camadas a serem empilhadas (LEVY NETO; PARDINI, 2006; MAZUR, 2010; NOGUEIRA, 2004; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011). Durante o processamento do material compósito produzido com pré-impregnados curados via moldagem por compressão à quente, podem ocorrer quatro mecanismos básicos, conforme citados a seguir (MAZUR, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011):

- Percolação do polímero fundido/líquido através e ao longo das fibras;
- Escoamento do polímero fundido/líquido transversal às fibras;
- Cisalhamento intralaminar ao longo da direção das fibras;

- Deslizamento interlaminar em que as camadas podem ter diferentes orientações.

Segundo Ferrari (2005), ao aquecer a resina, esta começa a fluir e o sistema pode ser dividido em três etapas diferentes que são (FERRARI, 2005; MIL-HDBK-17-2F, 2002):

- 1ª etapa – Gás: proveniente de voláteis que se desprendem ou por ar preso. Tais gases devem ser eliminados ou absorvidos pela fase líquida do compósito a fim de evitar vazios (FERRARI, 2005; MIL-HDBK-17-2F, 2002):
- 2ª etapa – Líquido: a própria resina que compõe esta etapa deve apresentar distribuição uniforme, mantendo o teor de resina desejado e favorecendo a molhabilidade (CÂNDIDO, 2001; BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001; FERRARI, 2005; MIL-HDBK-17-2F, 2002).
- 3ª etapa – Sólido: etapa composta pelo reforço e que tem a finalidade de manter a orientação desejada influenciando o fluxo de gás da resina (CÂNDIDO, 2001; BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001; FERRARI, 2005; MIL-HDBK-17-2F, 2002).

Como a polimerização ou cura da resina é um processo complexo, devem-se considerar diversos fatores que influenciam no produto final tais como: tipo de resina utilizada, tempo de cura, temperatura de cura, pressão aplicada, *design* e tipo de reforço utilizado bem como saber que o processo envolve mudanças de propriedades físicas e químicas (FERRARI, 2005; MIL-HDBK-17-2F, 2002; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

2.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

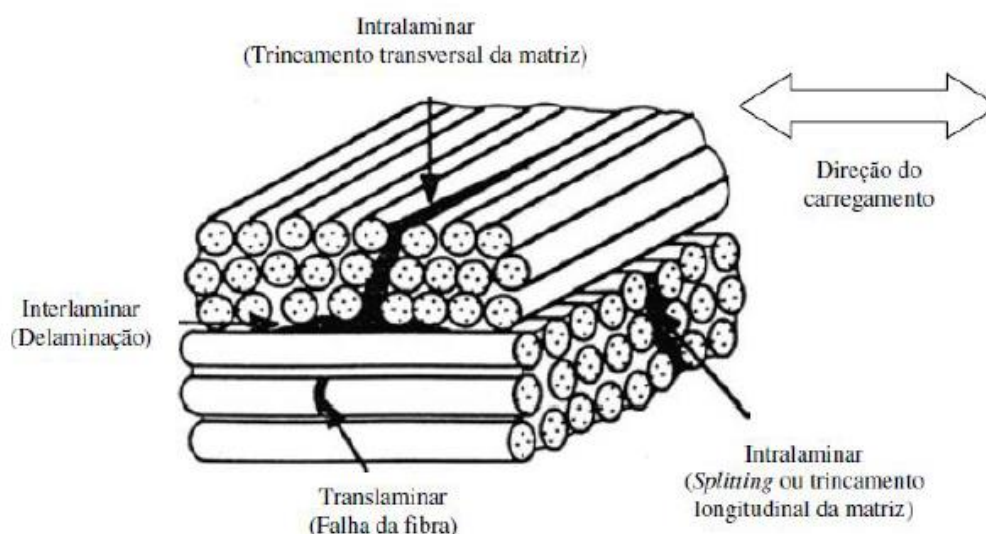
O comportamento apresentado por um material quando submetido à esforços como tensão ou deformação é denominado de comportamento mecânico, e diversos fatores podem afetar esse conjunto de propriedades, tais como: composição química e geometria do material, possíveis tratamentos térmicos, condições de processamento, tempo ou velocidade de deformação, tipo e nível de solicitação mecânica, natureza da atmosfera, entre outros (BOTELHO, 2002; FARIA, 2012; MAZUR, 2010).

Devido às suas características heterogêneas, os materiais compósitos de matriz polimérica possuem comportamento mecânico bastante complexo, onde ao menos um

componente fornece resistência ao esforço (reforço) e o outro componente atua como meio de transferência do esforço (matriz) e ainda conta com a anisotropia na qual suas propriedades variam de acordo com as direções e de seu plano de simetria. (BOTELHO, 2002; FARIA, 2012; MAZUR, 2010).

Os materiais compósitos quando são submetidos a diversos tipos de carregamentos como tração, compressão e/ou cisalhamento, apresentam tensões mecânicas que podem ocasionar falhas estruturais. Tais falhas estão diretamente relacionadas intrinsecamente com a orientação das fibras e com a direção de aplicação da carga e podem ser classificadas como interlaminares, intralaminares e translaminares, como apresentado na Figura 11.

Figura 11: Tipos de falhas que ocorrem em materiais compósitos: intralaminar, interlaminar e translaminar.



Fonte: Franco (2003); Mazur (2010).

Ensaio de mecânica da fratura podem ser utilizados em materiais compósitos assim como os ensaios de cisalhamento interlaminar que avaliam se o laminado está adequado para aplicações estruturais. A determinação do critério de dano, assim como protocolos que avaliam e monitoram a vida útil de materiais compósitos estruturais, geralmente é feita a partir de mecanismos de danos e dos principais tipos de danos que podem ocorrer em materiais compósitos. Dentre estes, os mais notáveis são a delaminação interlaminar e intralaminar, rompimento do reforço, falha na interface fibra/matriz e efeito de arrancamento de fibra. Já para compósitos que utilizam tecidos como reforço, a fratura resultante é o cisalhamento da trama/urdume que está associada à irregularidade no alinhamento das fibras (BOTELHO; REZENDE, 2002).

Os tipos de danos mencionados acima podem ser ocasionados por defeitos que surgem durante o processo de fabricação, ou pelo próprio uso do material. Uma correta caracterização com relação à mecânica da fratura para compósitos estruturais deve conter a determinação do modo de falha II, em outras palavras, cisalhamento no plano, correspondente ao ensaio *End-Notched Flexure* (BOTELHO; REZENDE, 2002). Outro ensaio mecânico muito utilizado para caracterização mecânica em materiais compósitos é o ensaio de cisalhamento em três pontos (*short beam - ILSS*), pois o mesmo é rápido, consegue-se obter facilmente os corpos de prova, utiliza-se pouco material para realizar a análise e proporciona uma avaliação da adesão entre o reforço e a matriz. Entretanto, é válido lembrar que para obter resultados significativos para este ensaio, o modo de falha deve ser cisalhante, ou ainda resultar em uma deformação plástica com evidências de falha por delaminação (COSTA, 2002; MAZUR, 2010).

2.5.1 Ensaio ENF (*End-Notched Flexure*)

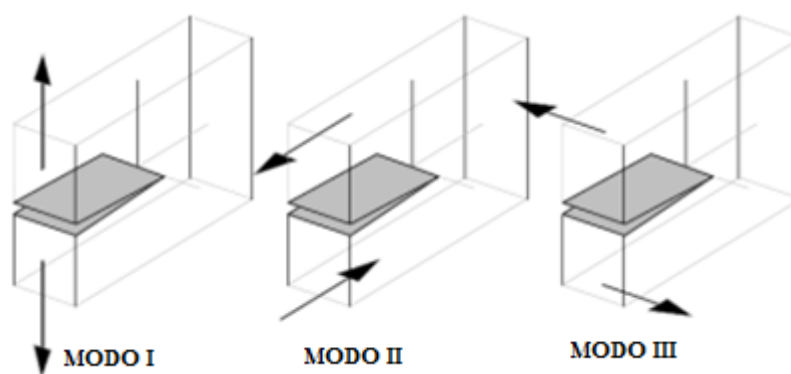
A delaminação ou fratura interlaminar em materiais compósitos é um mecanismo de falha que pode ocasionar a perda de rigidez podendo levar o compósito a uma falha catastrófica. Carregamentos fora do plano fazem com que a matriz do material compósito fique suscetível à delaminação. Tal delaminação pode se caracterizar como a separação das camadas de um compósito devido à presença de poros ou ainda pela presença de particulados ou objetos estranhos durante o processamento (ANCELOTTI JR, 2011; BORTOLUZZI, 2017).

Diferentes configurações são utilizadas em compósitos laminados para avaliação do ENF, ou seja, da tenacidade à fratura interlaminar. Informações detalhadas podem ser encontradas na literatura e em diversas normas tais como ASTM e DIN. Um dos tipos de configuração é o carregamento com flexão em três pontos (ENF) no qual há uma pré-trinca ou delaminação inicial sujeita ao carregamento de modo II (modo de cisalhamento), onde a delaminação inicial tende a crescer conforme há o aumento do carregamento (NEJAD et al, 2018).

A resistência à delaminação que ocorre no compósito é chamada de tenacidade à fratura interlaminar e tal propriedade pode ser caracterizada por três modos de propagação da delaminação. O modo I indica que a abertura da trinca se dá por tensões de tração. Já para os modos II e III as trincas se abrem por tensões cisalhantes. No modo II as superfícies da trinca apresentam movimento perpendicular à frente da trinca, enquanto que no modo III este movimento é paralelo à frente da trinca. A obtenção dos valores das taxas críticas de liberação

de energia ou tenacidade à fratura interlaminar pode ser feita por diversos ensaios, sendo os mais utilizados o ensaio DCB, do inglês (*Double Cantilever Beam*) que calcula a tenacidade à fratura interlaminar para o Modo I, o ENF, (*End-Notched Flexure*) que calcula a tenacidade à fratura interlaminar para o Modo II e ainda o ensaio MMB, (*Mixed Mode Bending*) que calcula a tenacidade à fratura interlaminar para o Modo I-II ou Modo misto (CÂNDIDO et al., 2014; MARTINS, 2014) (Figura 12).

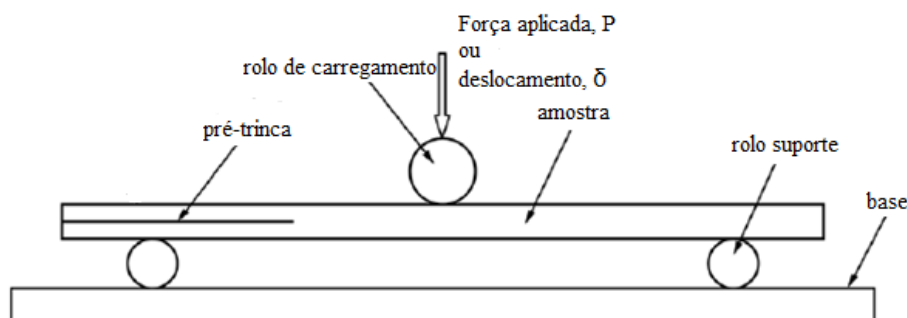
Figura 12: Representação esquemática dos principais modos de falha.



Fonte: Cândido et al. (2014).

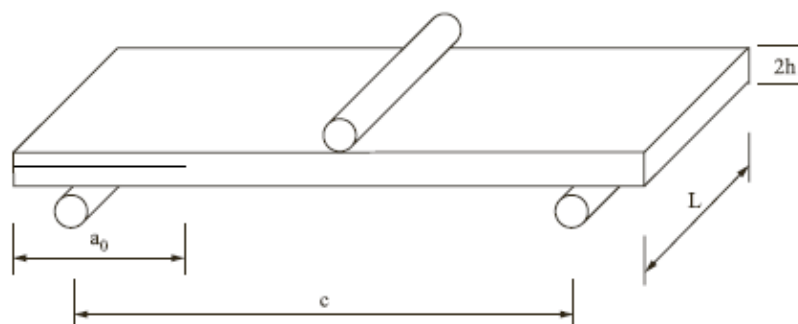
O ensaio ENF é realizado de acordo com a norma ASTM D7905/7905M e descreve a determinação do modo de falha II, ou seja, a tenacidade à fratura interlaminar do compósito que pode ser expressa como G_{IIc} . Neste ensaio, a amostra é suportada em dois apoios ou rolos e um terceiro *probe* exerce uma força em uma amostra que possui uma inserção ou pré-trinca (Figura 13) (BOTELHO e REZENDE, 2002). Na literatura existem grandes evidências de que ensaios ENF realizados em corpos sem NPC (*Non Pre-Cracked*), isto é, sem a pré-trinca feita a partir do inserto, fornecem valores de tenacidade à fratura maiores do que ensaios feitos com PC (*Pre-Cracked*), ou seja, ensaios realizados com pré-trincas a partir do inserto (BONI et al., 2018). A Figura 14 mostra a geometria de uma amostra para ensaio ENF onde: a_0 é a pré-trinca, L a largura, $2h$ a espessura e c distância entre os pontos de apoio (BOTELHO; REZENDE, 2002).

Figura 13: Nomenclatura do sistema de ensaio ENF para amostra de material compósito.



Fonte: Adaptado de ASTM D7905/7905M (2014).

Figura 14: Geometria de uma amostra para ensaio ENF com pré-trinca a_0 , largura L , espessura $2h$ e distância entre os pontos c .



Fonte: Adaptado de Botelho e Rezende (2002).

Na literatura consultada, nenhuma informação foi obtida em relação a ensaios de ENF para compósitos de resina benzoxazina/fibra de carbono. Porém, para compósitos de matriz epóxi o que se tem é o estudo e a caracterização experimental do processo de delaminação em material compósito de fibra de carbono/resina epóxi estudados por Campanatti e Salerno (2014) e análise numérica de delaminação em materiais compósitos estudado por Salerno (2013).

Existem vários mecanismos de fratura no que diz respeito à microestrutura do material, ou seja, a interação fibra/matriz pode ser: fratura das fibras, extração das fibras, deslocamento entre fibra e matriz, fratura da matriz e flambagem das fibras. Para materiais compósitos de fibra de carbono/resina epóxi, a resistência transversal é muito menor do que a axial, justificando o crescimento das fraturas paralelas às direções transversais das fibras. A fratura denominada local apresenta-se em uma ou mais lâminas antes da fratura do laminado e limitam-se entre uma lâmina e outra. Assim que estas fraturas locais alcançam a interface, as

tensões intralaminares provocam a propagação das delaminações, ou seja, o processo de fratura é catastrófico (SALERNO, 2013).

Salerno (2013) realizou o ensaio ENF de um compósito unidirecional $0^\circ/90^\circ$ de fibra de carbono/resina epóxi e obteve o valor de 837 J/m^2 e comparou com o resultado obtido por Sela e Ishai (1999) que obteve um resultado de 518 J/m^2 para o mesmo ensaio, com aproximadamente 50% de fibra de carbono em massa. Logo, para um compósito unidirecional o valor obtido foi elevado, pois compósitos unidirecionais não sofrem ação de cisalhamento devido ao entrelaçamento das fibras (SALERNO, 2013).

2.5.2 Ensaio ILSS (*Interlaminar Shear Strenght*)

Quando os compósitos se tornaram efetivamente uma realidade em aplicações estruturais, tornou-se cada vez mais evidente que a fratura interlaminar seria potencialmente o principal processo de falha que limitaria a vida útil do componente, principalmente devido à ausência de reforço fora do plano. Este fato despertou desde o começo da década de 70 uma grande atenção da comunidade científica para os ensaios de compósitos (ADAMS; LEWIS, 1994). Dessa forma, a resistência ao cisalhamento interlaminar em compósitos é uma propriedade particularmente importante no projeto de estruturas quando estes materiais são utilizados em sua fabricação (CARLSSON, PIPES, 1997).

A determinação das propriedades de cisalhamento é uma tarefa difícil, devido à natureza anisotrópica dos compósitos e de sua resposta não linear sob esforços cisalhantes. Esse ensaio deve fornecer uma região de cisalhamento puro e uniforme, ser reprodutível, não necessitar de um equipamento especial de ensaios e fornecer uma resposta de tensão/deformação confiável (ADAMS; LEWIS, 1994; CARLSSON, PIPES, 1997; NOHARA, 1998). Embora muitos métodos de ensaios de cisalhamento tenham sido desenvolvidos para uso com compósitos, nenhum satisfaz completamente todos esses critérios.

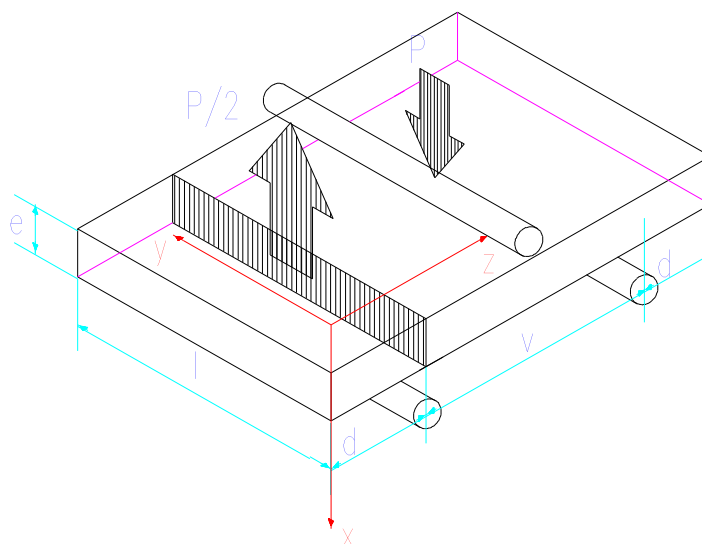
Entre os testes existentes, um dos mais utilizados para cisalhamento interlaminar é o cisalhamento em três pontos, uma vez que esse método utiliza pouco material e possui dispositivo de ensaio simples quando comparados aos outros métodos, e permite avaliar quantitativamente diferenças entre materiais.

O ensaio de cisalhamento em três pontos “short beam” também conhecido como ILSS, é recomendado para avaliação e controle da qualidade dos materiais, por ser rápido na avaliação das condições de processamento dos compósitos. O dispositivo de ensaio utiliza o sistema de fixação do ensaio de flexão de 3 pontos, sendo a carga aplicada por um cilindro

superior, com uma razão vão/espessura (v/e) recomendada de 4:1 para os compósitos reforçados com fibras de carbono (Figura 15) (CARLSSON, PIPES, 1997).

As propriedades fornecidas pelo ensaio de cisalhamento interlaminar em materiais compósitos produzidos de matriz polimérica reforçados com fibras são muito importantes em diversas aplicações de uso estrutural. A resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos poliméricos reforçados com fibras pode ser melhorada modificando algumas características da matriz tais como catalisadores da reação e tempo de cura. Com isso, o aumento da resistência ao cisalhamento interlaminar de um compósito pode se tornar de grande importância para diversas aplicações e, diversos estudos estão voltados a melhorar as propriedades do polímero (matriz), introduzindo diferentes tipos de reforços, como nanopartículas, fibras e/ou suas combinações visando o aumento de tal propriedade mecânica (RAJANISH et al.; 2015).

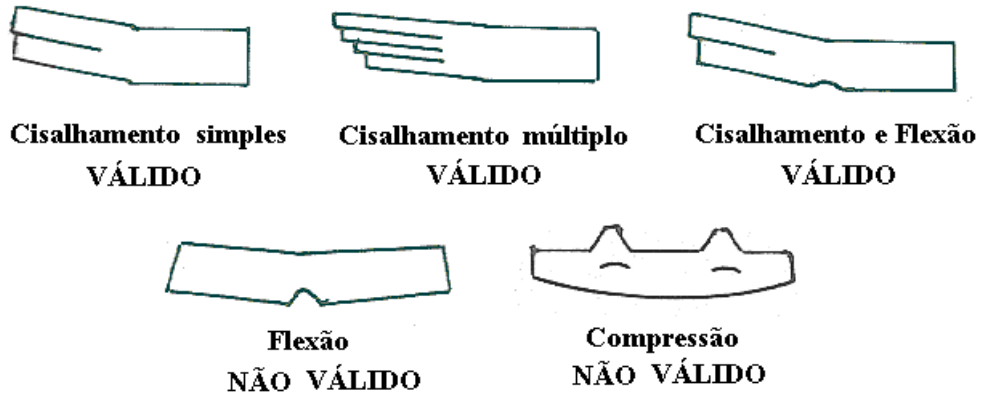
Figura 15: Geometria de fixação e desenho esquemático do corpo de prova para ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar em três pontos *short beam*, e = espessura do corpo-de-prova, l = largura, v = vão, P = carregamento.



Fonte: Adaptado de Costa (2002).

Para o resultado ser significativo, o modo de falha deve ser cisalhante, ou ainda de uma deformação plástica com evidência de falha por delaminação. O modo de falha deve ser anotado (Figura 16) (CARLSSON e PIPES, 1997). Este ensaio não é recomendado para especificar parâmetros de projeto devido a não uniformidade da distribuição de tensões no espécime ensaiado (ADAMS, LEWIS, 1994).

Figura 16: Validade de vários modos de falha possíveis em espécimes ensaiados pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos *short beam*.



Fonte: Carlsson e Pipes (1997).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem como objetivo apresentar todo conteúdo experimental utilizado na pesquisa a fim de caracterizar a resina benzoxazina bem como estudar e otimizar o processo de fabricação do compósito fibra de carbono/benzoxazina. Assim, esta parte experimental se dividiu em três etapas sendo estas: (1) caracterização da resina benzoxazina comercial; (2) laminação e processamento do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina; (3) caracterização do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina. A seguir, tem-se detalhado todo o procedimento experimental.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Matriz Termorrígida

Para o desenvolvimento deste trabalho, utilizou-se como matriz do compósito a resina termorrígida benzoxazina produzida pela empresa Huntsman Corporation, com nome comercial XU 35610. A resina em questão apresenta-se no estado líquido e com coloração amarela. Para a preparação do compósito e de acordo com os dados fornecidos pela empresa *Huntsman Corporation*, foi necessário a realização da desgaseificação da resina visando a eliminação de voláteis e a obtenção de melhores resultados. A desgaseificação foi feita em estufa à vácuo de 0,04 MPa a uma temperatura de 60°C por aproximadamente 20 horas.

Tabela 3: Especificações da resina benzoxazina comercial XU 35610.

Especificações	
Nome comercial	XU 35610
Aparência visual	amarelo sólido
Viscosidade a 125°C; (cp)	200-600
Tempo de gel a 200°C; (s)	160-450
Ponto de amolecimento; °C(°F)	58-70 (136-158)
Solubilidade em Metil Etil Cetona	> de 75%
Transição vítrea por DMA; °C	≈158
Temperatura degradação (T _{onset}); °C	≈359

Fonte: Huntsman (2014)

3.1.2 Reforço

Para a fabricação do compósito polimérico utilizado neste trabalho, utilizou-se o reforço de fibra de carbono em forma de tecido do tipo *plain weave* (282-3K), que foi adquirido da empresa *Hexcel Composites*. O reforço possui filamentos de trama que estão dispostos acima e abaixo da trama de urdume (Figura 17).

Este reforço do tipo tecido apresenta, de acordo com o fabricante, propriedades citadas na Tabela 3 e ainda possui o mesmo número de cabos para o urdume e para a trama, gramatura de 196 g/m², 3 mil monofilamentos de fibras de carbono por cabo e ainda um diâmetro médio de 7,5µm para cada monofilamento (MAZUR, 2010; NOGUEIRA, 2004).

Figura 17: Tecido de fibra de carbono do tipo *plain weave*, utilizado como reforço no presente trabalho.



Fonte: Mazur (2010).

Tabela 4: Propriedades do tecido utilizado como reforço no presente trabalho.

Propriedades	Valores
Nº fios no urdume e trama (fios/pol.)	12,5
Gramatura (g/m ²)	196
Espessura (mm)	0,22
Resistência à tração da fibra (GPa)	3,6
Módulo de elasticidade sob tração da fibra (GPa)	238
Massa específica da fibra (g/cm ³)	1,76
Deformação até a ruptura da fibra (%)	1,6

Fonte: Adaptado de Bandeira (2015); Mazur (2010); Nogueira (2004).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização da Resina Benzoxazina

3.2.1.1 Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho – FT-IR

A técnica de infravermelho tem como grande aplicabilidade, analisar compostos orgânicos através de frequências vibracionais, relativas a um átomo ou um conjunto de átomos pertencentes a uma estrutura molecular. O espectro de infravermelho apresenta bandas em frequências, resultantes da absorção da luz na faixa do infravermelho. Tais frequências são correspondentes às energias absorvidas pelas moléculas, o que permite a caracterização dos grupos funcionais presentes no composto ou até mesmo a caracterização da substância (BOTELHO, 1998; HUMMEL, 1984; REZENDE, 1991; ABRAMS, 1992).

As análises de infravermelho utilizando a transformada de Fourier (FT-IR) foram feitas nas amostras de resina benzoxazina pura com a finalidade de confirmação de que a resina em estudo pertence à classe das resinas polibenzoxazinas. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Instrumentação da Divisão de Química (AQI/IAE), utilizando o Espectrofotômetro modelo *Spectrum One* da PerkinElmer Ltda. Não foi preciso fazer uma preparação prévia de amostra pois o procedimento utilizado foi via técnica de UATR (*Universal Attenuated Total Reflectance*), no qual se coloca apenas uma pequena quantidade de amostra no equipamento que utiliza uma célula de seleneto de zinco que faz a análise na região média do infravermelho (MIR), a qual varia de 4.000 a 550 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , 20 varreduras de 0,2 cm.s^{-1} .

Figura 18: Equipamento de FT-IR com acessório UATR da marca PerkinElmer modelo *Spectrum 100*.



Fonte: Autor

3.2.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a análise de termogravimetria (TGA) foi utilizado o equipamento da marca SII Nanotechnology -Seiko, modelo TG/DTA 6200, disponível no laboratório de Análises Térmicas da UNESP, campus de Guaratinguetá. O equipamento foi previamente calibrado com padrões de índio e estanho. As análises foram realizadas sob um fluxo constante de 100 mL.min^{-1} de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ numa faixa de temperatura variando de 30°C a 900°C . Para todas as análises, utilizou-se aproximadamente 10 mg de amostra.

Figura 19: Equipamento de TGA SII Nanotechnology – Seiko, modelo TG/DTA 6200.



Fonte: Autor

As análises termogravimétricas foram realizadas com a finalidade de se conhecer a temperatura de degradação térmica da resina benzoxazina pura e curada, e com isso definir o ciclo de cura para o processamento do compósito de fibra de carbono/benzoxazina.

3.2.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC da resina benzoxazina, sob condições dinâmicas, foram feitas com a finalidade de determinar a temperatura de cura da mesma e com isso estabelecer o seu ciclo de cura. Estas análises foram feitas em um equipamento da TA *Instruments* modelo Q20, disponível no laboratório de Análise Térmicas da UNESP, Campus de Guaratinguetá. O equipamento foi previamente calibrado com padrões de índio e zinco em uma faixa de temperatura entre 30 e 300°C, sob fluxo constante de 20 mL.min⁻¹ de nitrogênio e uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Foram utilizados porta amostra de alumínio para voláteis os quais são previamente lacrados hermeticamente antes de realizar a análise. Foi usada uma quantidade de aproximadamente 5,0 mg de massa por amostra, respeitando as condições do equipamento e da própria amostra.

Figura 20: Equipamento de DSC da marca TA *Instruments* modelo Q20.

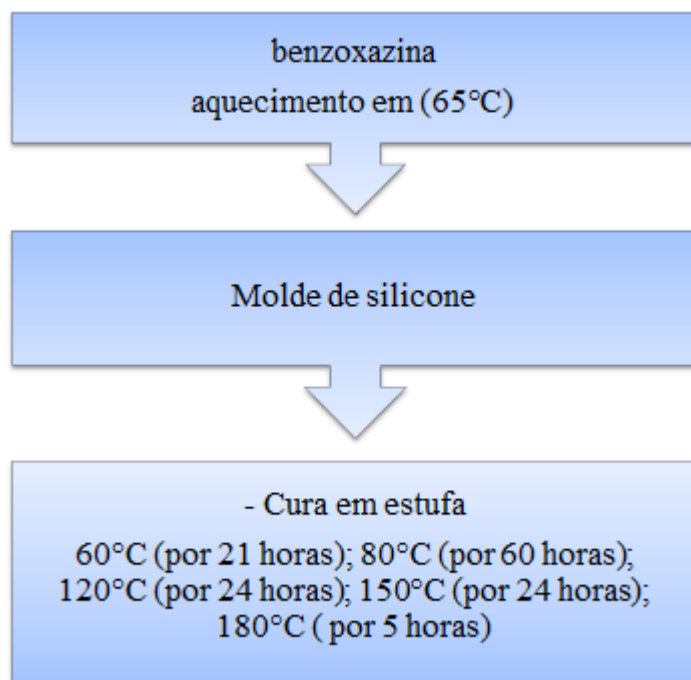


Fonte: Autor

3.2.1.4 Cura da resina benzoxazina

O fluxograma (Figura 21) mostra a metodologia utilizada para obtenção dos corpos de prova feitos somente com a resina benzoxazina.

Figura 21: Fluxograma de obtenção dos corpos de prova produzidos com resina benzoxazina pura.



Fonte: Autor

Com o intuito de determinar o ciclo de cura da resina benzoxazina e para a obtenção de corpos de prova com as dimensões apropriadas para o ensaio dinâmico-mecânico (DMA), foi necessário utilizar uma estufa à vácuo com programação de temperatura, da marca VacuCell, disponível no laboratório de Síntese e Materiais Carbonosos da UNESP – campus de Guaratinguetá. Primeiramente, aqueceu-se a resina benzoxazina para torná-la menos viscosa e assim poder vertê-la em um molde de silicone preparado especificamente para produzir corpos de prova para ensaios de DMA. Após o aquecimento, a resina foi vertida no molde e posteriormente levada à estufa para iniciar o ciclo de cura.

3.2.1.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Para as análises dinâmico-mecânicas (DMA) foi utilizado um equipamento da SII Nanotechnology – Seiko, modelo EXSTAR DMS 6100 (Figura 21), disponível no laboratório de análise térmica da UNESP – Campus de Guaratinguetá.

O ensaio foi realizado utilizando uma garra do tipo flexão (*dual cantilever*), com frequência de 1,0 Hz. Os corpos de prova analisados possuíam dimensões de (50 x 9,5 x 1,75) mm e foram aquecidos da temperatura ambiente, aproximadamente 25°C até a temperatura de

250°C, sob uma taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio com fluxo constante ($100\text{ mL}.\text{min}^{-1}$) e uma força aplicada de 100 mN.

Figura 22: Equipamento de DMA da marca SII Nanotechnology – Seiko, modelo DMS 6100.



Fonte: Autor

3.3 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS TERMORRÍGIDOS

3.3.1 Confeção do compósito

A confecção das placas de compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina foi feita no laboratório de processamento de materiais compósitos da UNESP – campus de Guaratinguetá e seguiu os seguintes procedimentos:

- Corte de 20 camadas de tecido de fibra de carbono do tipo *plain weave*. As camadas possuem dimensões de 250 mm x 250 mm (largura e comprimento). Após o corte, pesaram-se as 20 camadas de tecido e assim calculou-se a massa teórica de resina a ser utilizada na produção do compósito laminado.
- A determinação da massa de resina benzoxazina foi feita de acordo com a equação (2), respeitando o conteúdo volumétrico de fibras de 60% (massa/massa) e ainda, para este fim, utilizando a massa específica da benzoxazina (ρ_m) de $1,22\text{ g/cm}^3$ e a massa específica do reforço (ρ_f) de $1,77\text{ g/cm}^3$ (MAZUR, 2010; NOGUEIRA, 2004).

$$\frac{m_m}{m_f} = \frac{\rho_m}{\rho_f} \cdot \frac{(1-f)}{f} \quad (2)$$

onde:

m_m = massa da matriz (g);

m_f = massa da fibra de carbono (g);

ρ_m = massa específica da matriz (g/cm³);

ρ_f = massa específica do reforço (g/cm³);

f = conteúdo volumétrico da fibra (%).

- c) Após o cálculo da massa teórica de resina, a mesma foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 65°C com a finalidade de tornar-se menos viscosa e facilitar a aplicação com um pincel. Após a laminação do compósito, este foi colocado sobre um filme plástico flexível o qual é compatível com a temperatura e com o tempo de cura do material laminado. Este filme possui espessura resistente à pressão que será aplicada durante o processamento. A função desse filme flexível é formar a bolsa de vácuo necessária para se conseguir uma compactação uniforme das camadas e ainda extrair os voláteis, solventes e umidade, evitando a formação de poros e auxiliando na remoção do excesso de resina (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).
- d) Além do filme plástico flexível, foi empregado um tecido separador que possui a finalidade de desmoldante. Este tecido separador foi colocado sobre a última camada do laminado visando proporcionar uma superfície limpa para colagem quando este é removido, evitando que o tecido absorvedor fique aderido ao tecido superficial ou à superfície não acabada do produto. Este tecido é composto de fibra de vidro impregnado com silicone ou teflon e possui uma malha porosa para que o excesso de resina e de voláteis removidos durante o processo flua livremente através dele (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).
- e) Foi utilizada também, sobre a camada do tecido separador, uma camada de tecido absorvedor com a finalidade de absorver o excesso de resina de modo uniforme (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).
- f) Um tecido canalizador foi colocado posteriormente com a finalidade de assegurar que o ar e os voláteis provenientes do processo de cura sejam removidos mesmo sob a ação da pressão aplicada (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

- g) Finalmente, a base do bico para vácuo foi colocada bem como a fita selante nas bordas do saco de vácuo com o intuito de selar completamente o sistema garantindo a formação do vácuo.
- h) Com a necessidade de se realizar posteriormente os ensaios mecânicos para determinação dos modos de falha II, ensaio ENF, foi colocado exatamente no meio do laminado, entre as camadas de resina e tecido, uma camada de papel alumínio para atuar como desmoldante. O papel alumínio foi colocado com o intuito de criar uma pré-trinca denominada a_0 , conforme descrito na norma ASTM D7905. Após todo o processo de laminação manual, fechou-se o molde metálico para aplicação de pressão na prensa hidráulica, que está disponível no laboratório Metalurgia, da UNESP – campus de Guaratinguetá. A prensa utilizada para o processamento do compósito é da marca Carver, modelo CMV100H-15-X, série Monarch.
- i) Após todo o sistema estar fechado iniciou-se a moldagem por compressão a quente, programando a prensa hidráulica com as temperaturas do ciclo de cura pré-estabelecidas, e iniciou-se o processo de laminação do material com aplicação de vácuo em torno de 0,05 MPa.

Figura 23: Sistema de bolsa de vácuo montado com bico.



Fonte: Autor

Figura 24: Prensa hidráulica da marca Carver, modelo CMV100H-15-X, série Monarch.



Fonte: Autor

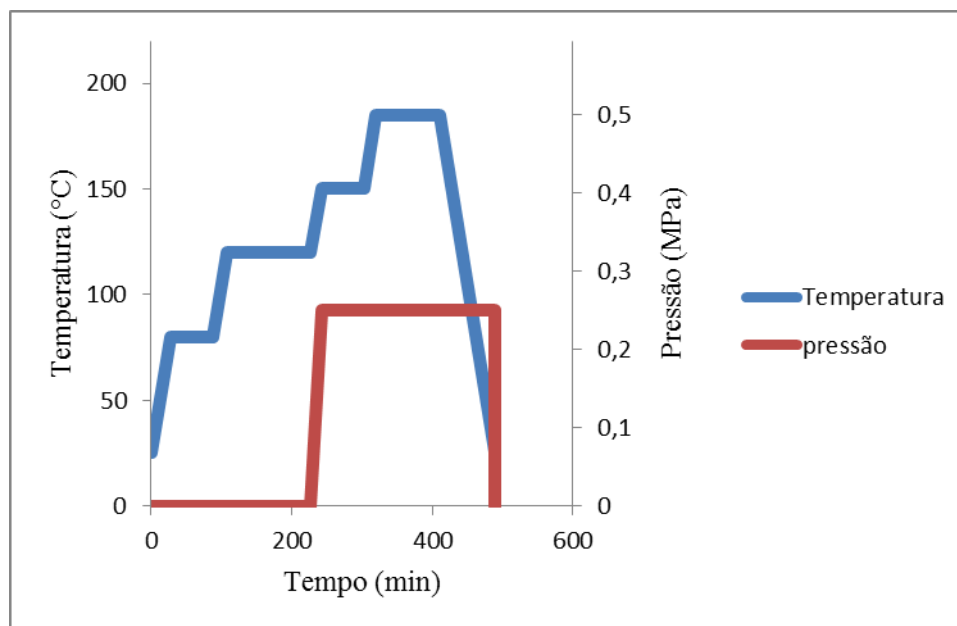
3.3.2 Moldagem por compressão à quente

O processo de moldagem por compressão a quente inicia-se posicionando o sistema bolsa de vácuo/laminado que contém o compósito sobre a placa da prensa de forma que o calor transferido ao sistema seja uniforme durante todo o processo. A prensa possui uma programação de temperatura de ambas as placas, inferior e superior, onde se consegue definir a temperatura adequada para o processo. Dando início ao ciclo de processamento do material, a temperatura foi elevada até 80° com aplicação de isoterma nesta temperatura por um período de 60 minutos. Após esse tempo, aqueceu-se novamente até uma temperatura de 120°C e novamente aplicou-se uma isoterma nesta temperatura, agora por um tempo de 120 minutos. Uma terceira rampa de aquecimento foi realizada a uma temperatura de 150°C. Nesta etapa, aplicou-se uma pressão de 0,25 MPa, o suficiente para compactar e o manter por um tempo de 60 min. Decorridos os 60 minutos, fez-se um último aquecimento até 185°C e aplicou-se uma isoterma por mais 90 minutos. Após o processo estar completo, o sistema ferramental/compósito foi resfriado por água e o conjunto compósito/bolsa de vácuo foi

retirado da prensa para remoção da placa de compósito. Durante todo o processo foi aplicado um vácuo no valor de 0,05 MPa.

Assim, graficamente o ciclo de cura está representado de acordo com a Figura 25.

Figura 25: Ciclo de cura utilizado para fabricação do laminado.



Fonte: Autor

3.4 AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO LAMINADO

Todas as placas, que deram origem às amostras utilizadas nos ensaios deste trabalho, foram processadas no laboratório de processamento de materiais compósitos e no laboratório de Metalurgia da UNESP – campus de Guaratinguetá.

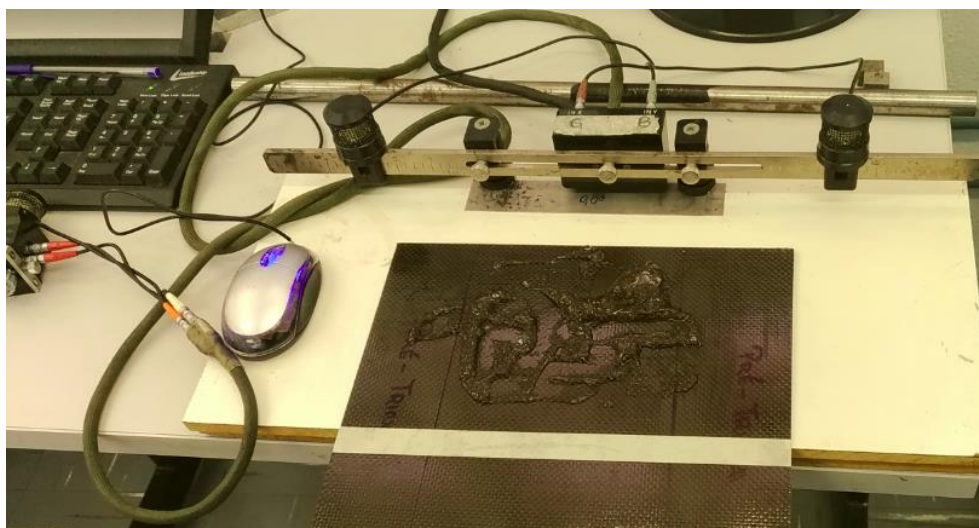
3.4.1 Inspeção visual

A inspeção visual foi de grande auxílio para verificação da compactação do laminado, da existência de delaminação e da porosidade superficial, resultantes do processo de fabricação o qual foi submetido.

3.4.2 Análise por Ultrassom

A análise por ultrassom é uma análise não destrutiva e que pode ser aplicada nas mais diversas áreas da engenharia. Para materiais compósitos, esta análise tem como principal finalidade avaliar possíveis vazios internos e delaminações que podem surgir durante o processo de fabricação. O ensaio de ultrassom para o compósito em estudo foi realizado no Departamento de Estruturas Aeroespaciais do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, localizado na cidade de São José dos Campos. Para isto, utilizou-se um equipamento de ultrassom da marca Sonotron NDT, modelo *ISONIC 2006*. O equipamento possui um transdutor de 10 MHz plano e o método utilizado foi o de pulso-eco, com um ganho variando entre 0 e 60 dB. A calibração do equipamento foi realizada de acordo com as especificações do fabricante e também de acordo com o material a ser inspecionado, sendo necessária a realização de uma calibração prévia com o próprio material a ser analisado medindo-se suas dimensões e espessura.

Figura 26: Parte do equipamento de ultrassom da marca Sonotron NDT, modelo *ISONIC 2006*. Detalhe: Transdutores e placa de compósito com gel de análise



Fonte: Autor

Figura 27: Parte do equipamento de ultrassom da marca Sonotron NDT, modelo *ISONIC* 2006. Detalhe: Computador onde as imagens são geradas.



Fonte: Autor

3.4.3 Análise Térmica

3.4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas com a finalidade de determinar uma possível cura residual após a produção dos compósitos, bem como avaliar a temperatura de transição vítrea (T_g) do laminado em estudo. As análises por DSC foram realizadas em um equipamento da TA Instruments modelo Q20 (Figura 20), disponível no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP – campus de Guaratinguetá sob as mesmas condições dos testes realizados na resina pura, ou seja, faixa de aquecimento de 30 a 300°C; taxa de aquecimento a 10°C.min⁻¹, fluxo de nitrogênio constante a 40 mL/min e massa de aproximadamente 5,0 mg de amostra que foi condicionada em porta amostras de alumínio hermeticamente fechado.

Os valores de T_g foram obtidos a partir da mudança de linha base da curva na rota de aquecimento.

3.4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) tiveram finalidade, avaliar a temperatura “onset” de degradação do compósito. Utilizou-se o equipamento da marca SII Nanotechnology-Seiko, modelo TG/DTA6200, disponível no laboratório de Análises Térmicas da UNESP, campus de Guaratinguetá. Para as análises utilizou-se uma massa de aproximadamente 10,00 mg, porta amostra de platina e alumina como material de referência. As amostras foram aquecidas em uma faixa de temperatura entre 25 e 900°C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e sob fluxo constante de nitrogênio de 100 mL.min⁻¹. A calibração e ajustes do equipamento foram realizados de acordo com as especificações do fabricante.

3.4.3.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Para as análises dinâmico-mecânicas (DMA) foi utilizado um equipamento da SII Nanotechnology – Seiko, modelo EXSTAR DMS 6100, disponível no laboratório de análise térmica da UNESP – Campus de Guaratinguetá. O ensaio foi realizado utilizando uma garra do tipo flexão (*dual cantilever*) e com frequência de 1,0 Hz. Os corpos de prova analisados foram aquecidos da temperatura ambiente, aproximadamente 30°C até a temperatura de 300°C, sob uma taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio com fluxo constante (100 mL.min⁻¹) e uma força aplicada de 2000 mN.

Esta análise teve por finalidade determinar o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E''), além de determinar a temperatura de transição vítrea do material compósito.

Os corpos de prova foram preparados de acordo com a norma ASTM D 4065-06 e da garra utilizada para ensaio. As dimensões dos corpos de prova são: 50 x 10 x 3,4 mm (comprimento, largura e espessura). As dimensões foram medidas utilizando-se de um paquímetro digital da marca MITUTOYO®.

3.4.4 Análise Mecânica

3.4.4.1 Ensaio de tenacidade à fratura interlaminar em modo II - *End-Notched Flexure* (ENF)

O ensaio ENF foi realizado de acordo com a norma ASTM D7905-2014 e descreve a determinação do modo de falha II, ou seja, a tenacidade à fratura interlaminar do compósito que pode ser expressa como G_{IIc} . Neste ensaio, a amostra é posicionada em dois apoios dispostos equidistantes de 100 mm, e um terceiro dispositivo exerce um carregamento controlado no sentido normal à amostra. A amostra com formato retangular e dimensões de 160 mm x 24 mm x 3,4 mm (comprimento x largura x espessura) possui uma pré-trinca a_0 com 45 mm de comprimento. A pré-trinca foi preparada durante a laminação do material compósito utilizando uma folha de papel alumínio com espessura em torno de 0,02 mm respeitando a norma que exige uma pré-trinca de no máximo 0,13 μm . A pré-trinca foi posicionada no ponto médio das camadas do laminado possuindo dimensões de 45 mm x 240 mm x 0,02 mm (comprimento x largura x espessura). Foram ensaiadas 8 amostras para este ensaio conforme especificado pela norma ASTM D7905-2014.

Os ensaios de ENF foram realizados no laboratório de Ensaios Mecânicos do departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP em Guaratinguetá. Para o ensaio foram avaliadas cinco amostras, uma máquina de ensaios universal da marca Shimadzu com uma célula de carga de 5 kN e uma velocidade de ensaio de 0,5 mm/min. Os dados foram enviados a um computador que processa graficamente as curvas de carga x deslocamento. Conforme é aplicada a força, ocorre o início da delaminação do compósito a partir da pré-trinca a_0 . Para este ensaio, foi utilizado um dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.

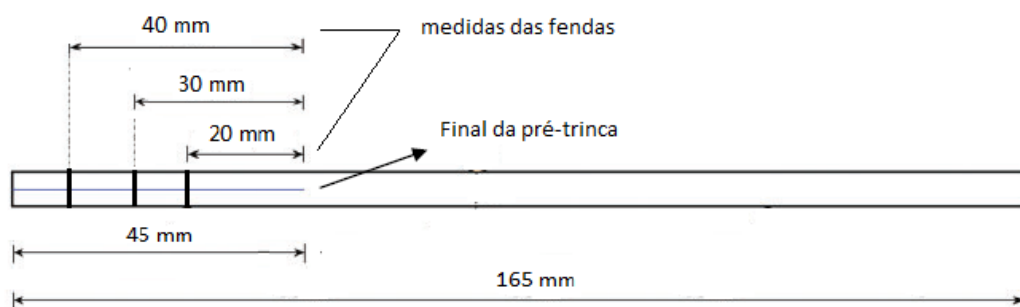
A norma ASTM D7905: 2014 sugere que o ensaio seja realizado em duas etapas, sendo a primeira o ensaio NPC (*Non-Precracked*), que seria o ensaio para iniciar a delaminação a partir do final da pré-trinca e a segunda etapa sendo a PC (*Precracked*), a qual determinará o G_{IIc} após o início da delaminação

Para obter os valores de G_{IIc} , é preciso primeiramente realizar a calibração de conformidade (CC – *Compliance Calibration*) e ainda obter os coeficientes de calibração m e A . Estes coeficientes são obtidos a partir dos dados de regressão linear da curva C em função de a^3 através da equação 3 (ASTM D7905, 2014).

$$C = A + ma^3 \quad (3)$$

sendo C a conformidade, A e m são os coeficientes linear e angular respectivamente da curva de regressão linear e a^3 é o cubo do comprimento da fenda.

Figura 28: Esquema de marcação das fendas e pré-trinca de um corpo de prova para ensaio ENF.



Fonte: Adaptado de Shivakumar et al. (2015).

Primeiramente, realiza-se o ensaio com o tamanho de fenda $a = 20$ mm. O corpo de prova com a fenda de 20 mm é posicionado de modo que a fenda seja apoiada no centro do apoio do dispositivo. De modo análogo, o corpo de prova também é posicionado para a fenda com 30 mm e 40 mm. Para cada etapa de posicionamento das fendas, é gerado dados de força P e deslocamento δ . Com os dados gerados, plota-se um gráfico de deslocamento δ em função da força P para a determinação da conformidade, C . Para os comprimentos de fenda iguais a 20 e 40 mm, os dados para a força P devem ser tomados a partir de 90 N ou mais. Essa escolha é para ajustar a curva e evitar as não linearidades iniciais do ensaio (ASTM D7905, 2014).

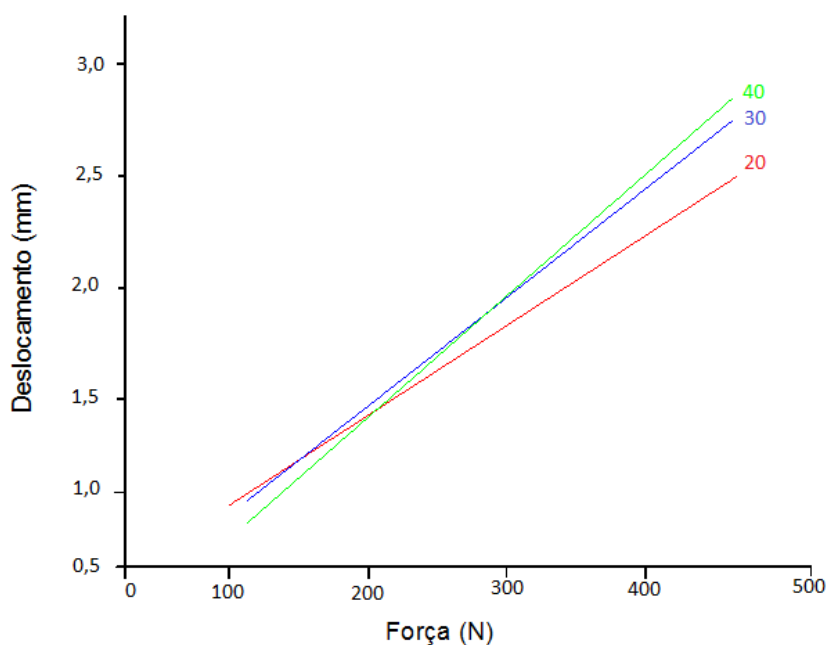
Para o valor da fenda igual a 30 mm os dados da força P devem ser iguais ou superiores a 90 N e menor ou igual a 50% da força máxima que causou a delaminação. Após a determinação do valor da conformidade para cada tamanho de fenda, o valor do coeficiente linear e angular A e m respectivamente devem ser obtidos pela regressão linear da curva conformidade C pelo cubo da fenda a^3 (ASTM D7905, 2014).

A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para o cálculo da conformidade em cada fenda.

Tabela 5: Valores de P , a e δ para o gráfico plotado na Figura 32.

$a(\text{mm})$	$P(\text{N})$	$\delta(\text{mm})$	$C(\text{mm/N})$
20	229	2,01	0,0037
30	351	2,11	0,0045
40	458	2,27	0,0063

Fonte: Autor

Figura 29: Curva deslocamento (δ) x força (P) para determinação da conformidade C para cada medida de fenda.

Fonte: Autor

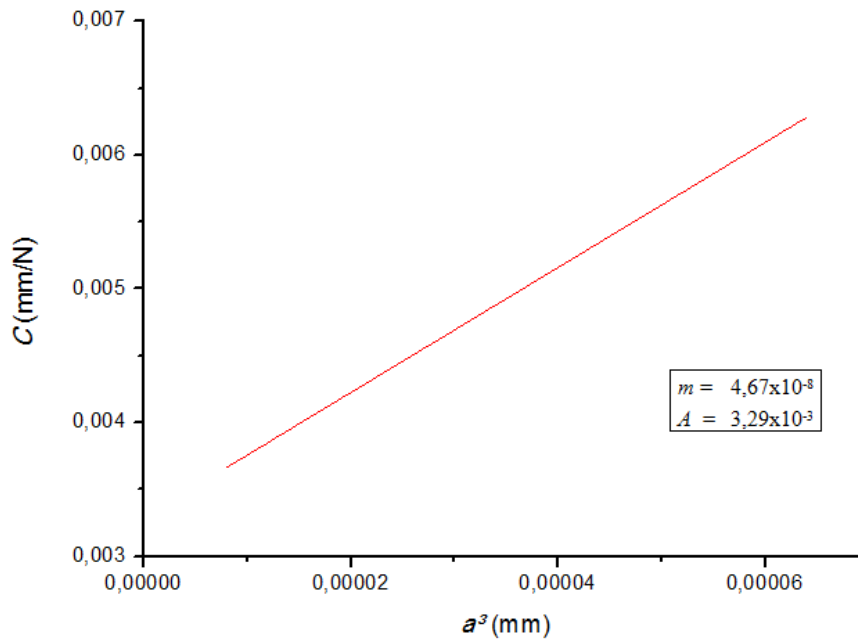
A Tabela 6 apresenta os valores de a^3 e C para cada valor de fenda e a Figura 30 a curva de conformidade (C) em função da fenda ao cubo (a^3) para determinação dos coeficientes, A e m .

Tabela 6: Valores da fenda ao cubo (a^3) e conformidade C .

$a(\text{mm})$	a^3	$C(\text{mm/N})$
20	0,000008	0,0037
30	0,000027	0,0045
40	0,000064	0,0063

Fonte: Autor

Figura 30: Curva de conformidade (C) x fenda ao cubo (a^3) para determinação dos coeficientes A e m .



Fonte: Autor

Assim, com os valores dos coeficientes calculados através da curva média da regressão linear apresentada na Figura 33, prossegue-se para o cálculo que determina a tenacidade à fratura interlaminar de modo II, de acordo com a equação (4).

$$G_{IIc} = \frac{3m(P_{máx})^2 a_0^2}{2B} \quad (4)$$

onde:

$P_{máx}$ = força máxima (N), a_0 = comprimento da pré-trinca (mm), m = coeficiente de conformidade (CC) e B = largura do corpo de prova (mm).

A segunda etapa, PC (*Precracked*), verifica-se a distância que a trinca percorreu durante o ensaio a partir da pré-trinca. Os mesmos valores de fenda utilizados na etapa NPC (20, 30 e 40 mm) são utilizados para a determinação do G_{IIc} assim como a validação do ensaio. Estas medidas são tomadas a partir da pré-trinca até o final da trinca gerada durante o ensaio (ASTM D7905, 2014).

3.4.4.2 Ensaio ILSS (*Interlaminar Shear Strenght*)

O ensaio ILSS, também conhecido como (*short beam*) foi realizado de acordo com a norma ASTM D2344/D2344 M e descreve a resistência ao cisalhamento interlaminar em três pontos. Neste ensaio, a amostra foi posicionada sobre dois apoios ou rolos e um terceiro rolo fixado a um dispositivo de ensaio de flexão exerceu um carregamento controlado no sentido normal à amostra. Esta norma estabelece, para compósitos reforçados com fibras contínuas, uma razão vão/espessura igual a 4 para a carga aplicada, e razões comprimento/espessura e largura/espessura respectivamente iguais a 6 e 2 para dimensões dos corpos de prova.

A amostra foi posicionada sobre os dois rolos equidistantes em quatro vezes o valor da espessura da amostra e utilizou-se uma célula de carga de 10 kN com uma velocidade de 1 mm/min. Os dados gerados são registrados em um computador o qual processa graficamente as curvas de “carga x deslocamento”.

Foram ensaiados um total de cinco corpos de prova os quais apresentam dimensões com valores médios de 20,40 mm x 6,8 mm x 3,4 mm (comprimento x largura x espessura).

A resistência ao cisalhamento interlaminar é calculada conforme a equação (5).

$$R = \frac{3(\sigma_{m\acute{a}x})}{4le} \quad (5)$$

Onde:

R = resistência ao cisalhamento interlaminar;

$\sigma_{m\acute{a}x}$ = tensão limite de resistência à tração ou carga máxima de ruptura;

l = largura do corpo de prova em mm;

e = espessura do corpo de prova em mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Serão abordadas as discussões dos seguintes resultados: (1) caracterização da resina benzoxazina XU 35610 e obtenção do ciclo de cura por meio das técnicas de análise térmica (TGA e DSC); (2) obtenção do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina via processamento por moldagem compressão a quente; (3) caracterização do compósito através das técnicas de análise térmica (TGA, DSC e DMA), análise qualitativa através de ensaio de ultrassom, microscopia óptica e ensaios mecânicos de ILSS e ENF.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA BENZOXAZINA XU 35610

4.1.1 Análise por FT-IR

As resinas benzoxazinas comerciais, por apresentarem combinações de agentes tenacificantes, ou seja, que podem ser de natureza termoplástica ou elastomérica, fazem com que sua caracterização via FT-IR seja um pouco mais complexa do que as resinas que não estão tenacificadas (MAZUR, 2010). Além disso, os espectros de FT-IR disponíveis sobre esta resina são pouco citados na literatura pesquisada (DUNKERS; ISHIDA, 1995).

Para análise via FT-IR da resina benzoxazina, utilizou-se o acessório denominado UATR (*Universal Attenuated Total Reflectance*), técnica por reflexão. Embora seja uma técnica que avalia superficialmente a amostra, a mesma apresenta bons resultados. Foi necessária a realização deste ensaio para verificação dos grupamentos químicos presentes na amostra a fim de compará-las a outra resina benzoxazina já estudada. As bandas características da resina benzoxazina XU 35610 estudada neste trabalho foram analisadas em transmitância e foram obtidos os seguintes comprimentos de onda: 933 cm^{-1} , comprimento de onda característico da deformação fora do plano das ligações C-H presentes no anel benzênico; 1030 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico do grupo Ar-O-C; 1224 cm^{-1} que também pertence ao estiramento Ar-O-C, porém para este comprimento de onda é assimétrico; 1365 cm^{-1} que é característico da deformação da ligação C-N e 1496 cm^{-1} , que corresponde a dupla ligação entre carbonos aromáticos (C=C) (ISHIDA; AGAG, 2011; SMITH, 1979).

Observa-se neste trabalho, que os espectros obtidos da resina estudada nesta dissertação apresentam bandas semelhantes ou bem próximas dos espectros apresentados nos trabalhos de PEREIRA (2011) e BANDEIRA (2015), as quais também caracterizaram a resina

benzoxazina, porém de outros fornecedores. Isto mostra que a resina estudada no presente trabalho é uma resina benzoxazina. Além disso, mostra que independente do fornecedor e/ou origem, a resina benzoxazina pode ser utilizada para diversas aplicações mantendo as mesmas características de um polímero termorrígido.

Os diferentes espectros obtidos experimentalmente da resina em estudo em relação aos espectros obtidos a partir da literatura podem ser justificados pela diferença entre as formulações das resinas, dos catalisadores e agentes tenacificantes presentes no sistema.

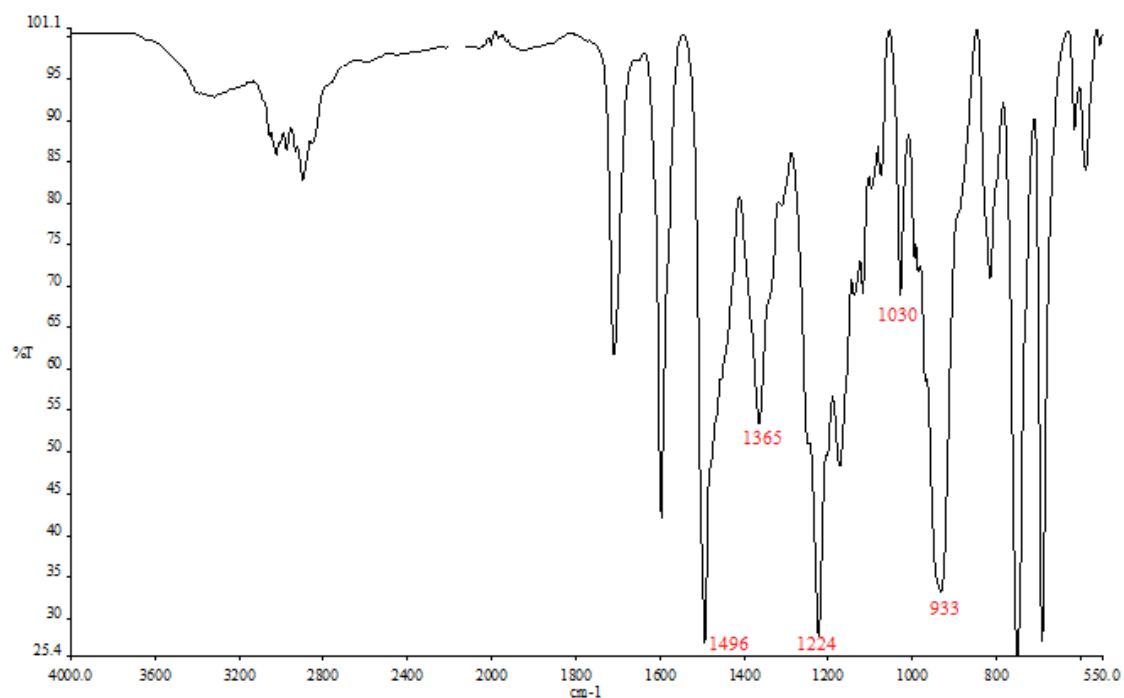
A Tabela 7 fornece os valores das bandas obtidos pela técnica de FT-IR para este trabalho e compara com trabalhos que realizaram o mesmo tipo de estudo sobre a resina benzoxazina.

Tabela 7: Valores de bandas característicos da resina estudada no presente trabalho e amostras referenciadas na literatura bem como seus modos vibracionais.

Número de onda (cm ⁻¹) benzoxazina XU 35610	Número de onda (cm ⁻¹) amostra Bandeira (2015)	Número de onda (cm ⁻¹) amostra Pereira (2011)	Número de onda (cm ⁻¹) Literatura	Grupo funcional	Modo Vibracional
933	940	939	920-990	C-H (fora plano)	Deformação
1030	1033	1030	1010-1050	Ar-O-C	Estiramento simétrico
1224	1225	1225	1210-1310	Ar-O-C	Estiramento assimétrico
1365	1369	1360	1400	C-N	Deformação
1496	1509	1509	1500	C=C	Estiramento

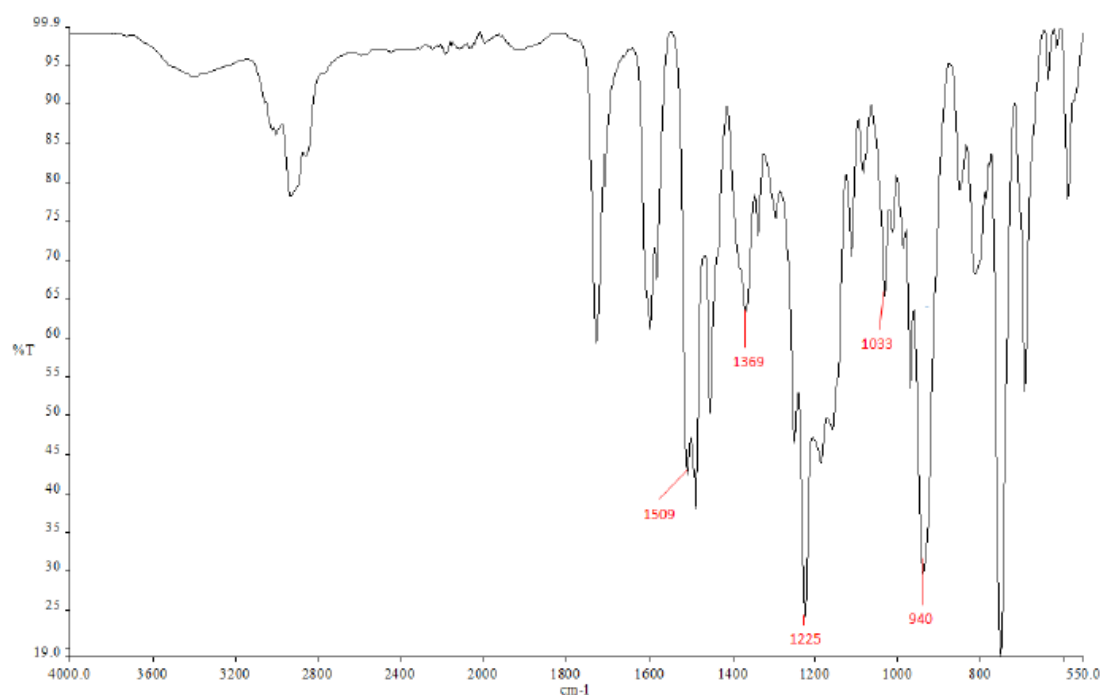
Fonte: Adaptado de Ishida e Agag (2011); Pereira (2011); Smith (1979).

Figura 31: Espectro de FT-IR da resina benzoxazina estudada no presente trabalho.



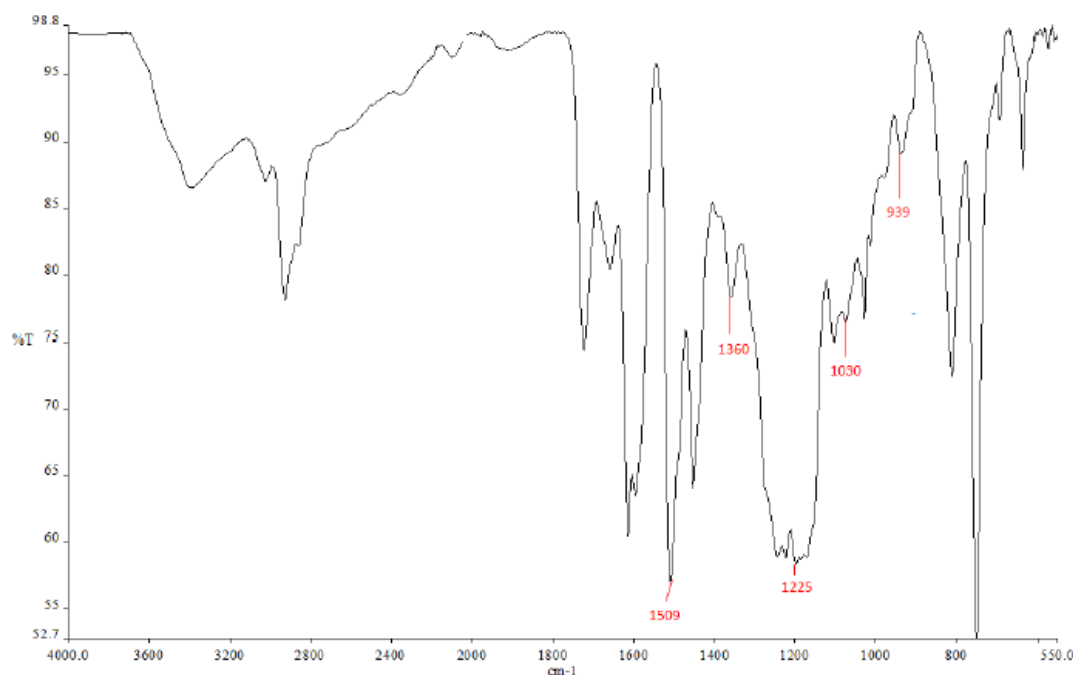
Fonte: Autor

Figura 32: Espectro de FT-IR da resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, obtido pela técnica de UATR (Bandeira, 2015).



Fonte: Bandeira (2015).

Figura 33: Espectro de FT-IR obtido pela técnica de UATR do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (Pereira, 2011).



Fonte: Pereira (2011).

4.1.2 Obtenção do ciclo de cura

4.1.2.1 Termogravimetria (TGA)

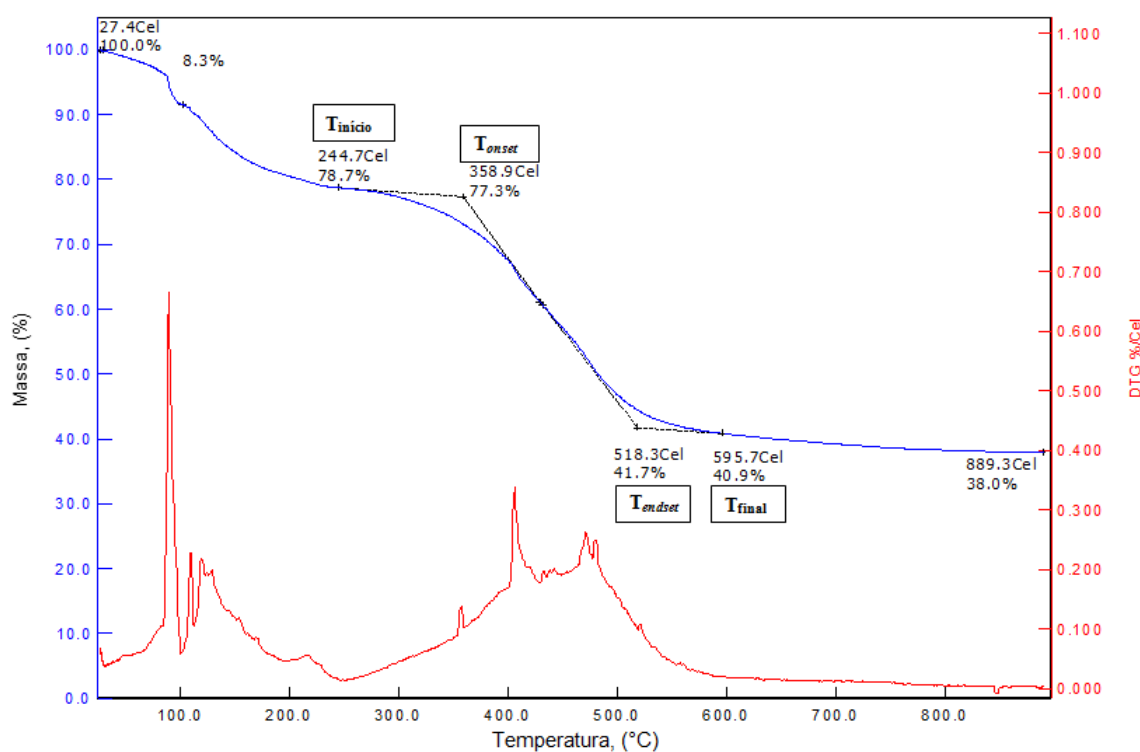
Para se obter um ciclo de cura adequado para a resina benzoxazina, foi necessário realizar a análise termogravimétrica para identificar a temperatura de início de degradação da mesma. Além disso, foram determinadas temperaturas *onset* e *endset* de decomposição e porcentagem de perda de massa associada.

A Figura 34 apresenta as curvas de decomposição térmica (TGA e DTG – derivada da termogravimetria) da resina benzoxazina não curada em atmosfera de nitrogênio, com os valores de perda de massa, temperatura de início de decomposição, temperatura *onset* e *endset*, final de decomposição e a porcentagem de resíduo.

A partir dos resultados obtidos na Figura 33, observa-se que a resina benzoxazina apresenta praticamente duas grandes etapas de decomposição térmica, caracterizadas pelos dois picos largos na curva de DTG, um entre a temperatura ambiente e 200°C e o segundo entre 250°C e 600°C. A curva de DTG apresenta picos sobrepostos e formados por pequenos picos indicando um mecanismo decomposição térmico relativamente complexo. A primeira etapa de perda de massa ocorre entre a temperatura ambiente até aproximadamente 200°C,

sugerindo que esta seja a etapa de cura da resina benzoxazina, com perda de massa em torno de 20%. Esta perda de massa pode estar relacionada a presença de voláteis e compostos de baixa massa molar (BANDEIRA, 2015). Já a segunda etapa de perda de massa está associada com a decomposição térmica da resina em si, com a temperatura de início de degradação em aproximadamente 244°C e a temperatura final de degradação próxima aos 595°C com perda de massa de 37,8%. As temperaturas extrapoladas (T_{onset} e T_{endset}) apresentam valores próximos de 359°C e 596°C respectivamente e um resíduo final de 38% a 890°C, que pode ser explicado devido ao alto teor de carbono fixo presente na benzoxazina.

Figura 34: Curva de TGA e DTG da resina benzoxazina estudada no presente trabalho.



Fonte: Autor

4.1.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

De posse dos dados do TGA da resina benzoxazina procedeu-se para a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da mesma com intuito de se obter a temperatura de início e de fim de cura da resina, para estabelecer um ciclo de cura adequado para posteriormente realizar o processamento do compósito via moldagem por compressão à quente. A Tabela 8 fornece os principais eventos térmicos observados a partir da curva de DSC (Figura 35) da resina estudada no presente trabalho, tais como a temperatura de início, de *onset*, de pico e de final de cura além da entalpia de cura da resina benzoxazina.

A cura da resina inicia-se a uma temperatura de 189°C. A temperatura onde a cura é máxima é denominada T_{pico} , e se encontra a 232°C. A temperatura de final de cura está em 292°C e indica a menor temperatura após a formação do pico e também indica que a reação exotérmica cessou. A entalpia da reação apresenta um valor de aproximadamente 309 J.g⁻¹. Este valor de entalpia está coerente e de acordo com os valores encontrados na literatura (PEREIRA, 2011; BANDEIRA, 2015; WANG; ISHIDA, 2002).

A Tabela 8 ainda fornece os dados da literatura obtidos nos trabalhos de Pereira (2011) e Bandeira (2015) para um simples comparativo a fim de confirmar as temperaturas pertinentes à resina e assim definir adequadamente o ciclo de cura. Observa-se que as temperaturas inicial e final de cura da resina benzoxazina estudada ($T_i = 189^\circ\text{C}$ e $T_f = 292^\circ\text{C}$) no presente trabalho são maiores que as temperaturas encontradas na literatura ($T_i = 166^\circ\text{C}$ e $T_f = 286^\circ\text{C}$). Porém, a temperatura de pico de cura é praticamente a mesma, ou seja, em torno de 230-232°C. A entalpia de cura também é muito similar sendo de -291 J.g⁻¹, para a literatura e de -309 J.g⁻¹, para o presente trabalho. Isto indica que apesar das formulações das resinas serem ligeiramente diferentes, a energia necessária para curar as mesmas é bastante parecida, sugerindo mecanismos de cura similares.

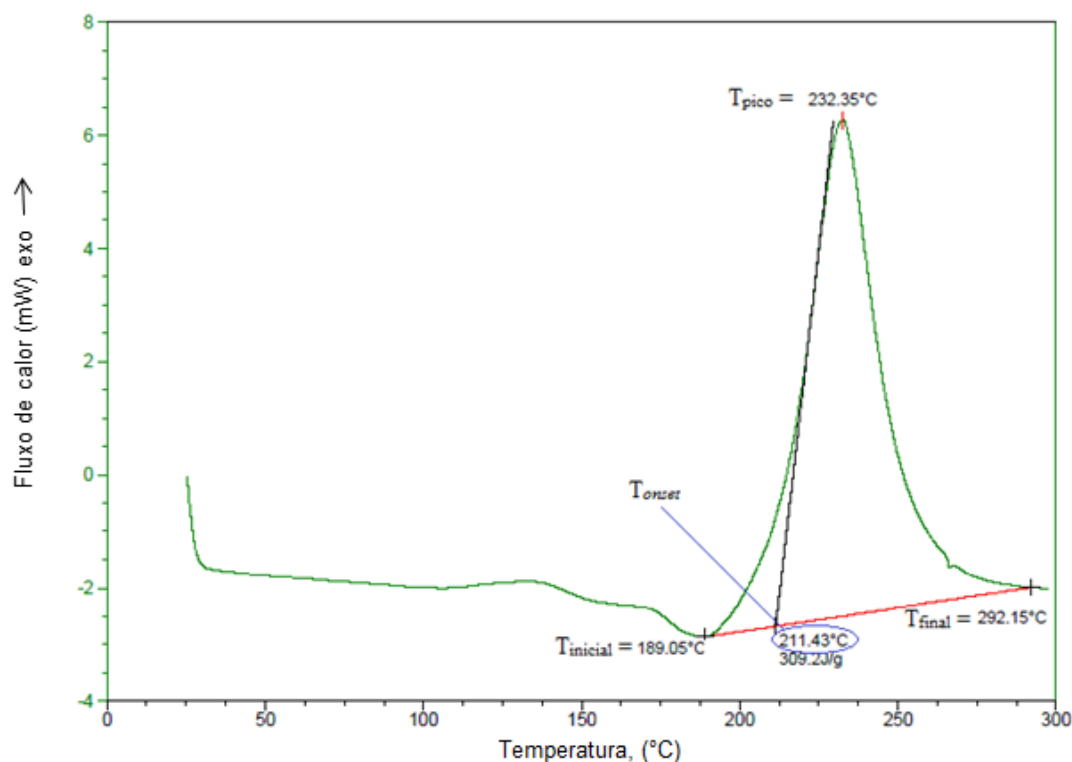
A entalpia de cura é um indicativo do grau de conversão medido em determinada etapa do processo de cura, em outras palavras, significa quanto o sistema polimérico está curado. Quanto maior for o valor da entalpia de cura, maior terá sido o choque entre as moléculas dos reagentes indicando a formação de um maior número de ligações cruzadas presentes (FANG et al., 2007; BANDEIRA 2015). Outro fato interessante de ser observado na Figura 38, é que existe um desvio da linha base entre 137°C e 175°C, indicando que possivelmente seja a temperatura de transição vítrea (150°C) da resina benzoxazina que se encontra em um estado parcial de cura ou ainda, a T_g de algum agente tenacificante utilizado na formulação da resina.

Tabela 8: Dados obtidos da literatura e a partir da análise de DSC da resina benzoxazina estudada no presente trabalho com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

	$T_{\text{inicial}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{onset}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{pico}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{J.g}^{-1})$
Dados da Literatura (PEREIRA, 2011)	166	286	206	230	-291
Dados da Literatura (BANDEIRA, 2015)	169	282	208	226	-288
Dados obtidos no presente trabalho	189	292	211	232	-309

Fonte: Adaptado de (PEREIRA, 2011; BANDEIRA, 2015).

Figura 35: Curva de DSC da resina benzoxazina estudada no presente trabalho obtida a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.



Fonte: Autor

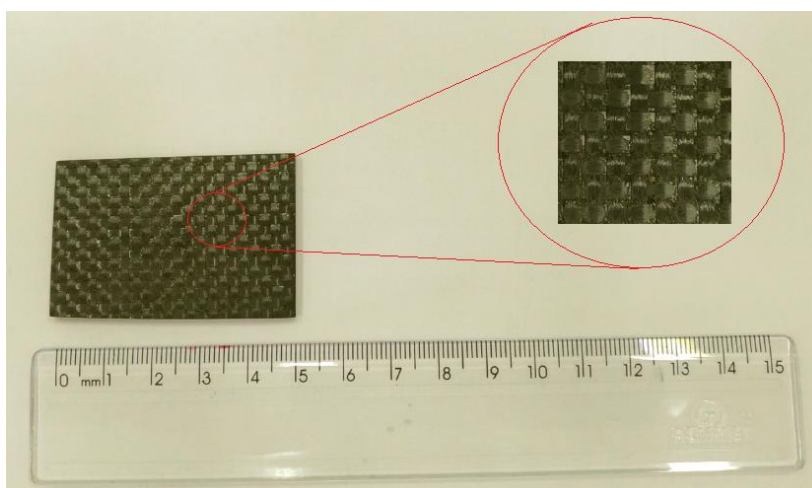
Com base nas informações obtidas nas curvas de TGA/DTG e de DSC pode-se estabelecer um ciclo de cura para a resina benzoxazina estudada no presente trabalho, de forma que a não ultrapassar a temperatura de decomposição de 245°C e nem a temperatura de pico de cura de 232°C , evitando assim uma intensa geração de calor no sistema (exotermia). Portanto, devido à alta exotermia da benzoxazina, optou-se por desenvolver um ciclo de cura com diversas etapas de forma a promover uma cura lenta e gradual da mesma, conforme apresentado anteriormente na Figura 24.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO

4.2.1 Inspeção visual

O compósito estudado neste trabalho não apresentou visualmente problemas significativos quanto à sua compactação e delaminação, porém apresentou certa porosidade superficial que será verificada por microscopia óptica e análise por ultrassom.

Figura 36: Placa processada de compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina.



Fonte: Autor

4.2.2 Análise de emissão acústica – Ultrassom

Os ensaios de ultrassom mostraram, a partir da escala de cores (figura 40), a qualidade do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina comercial XU 35610 produzido. A escala de cores neste ensaio está em função da espessura da amostra (em milímetros), no qual cada cor representa o retorno do sinal emitido pelo probe. Assim, como o laminado possui 3,40 mm de espessura, o que se espera, caso não tenha porosidade, é um retorno de sinal de 3,0 mm, nas cores circuladas em vermelho na Figura 37. Qualquer outro retorno indica a presença de defeitos no laminado.

A Figura 38 apresenta o mapa de cores encontrado por ultrassom para o laminado produzido de carbono/resina benzoxazina. Pode-se observar uma predominância das cores azul e verde, indicando uma boa qualidade do laminado (retorno de 3mm de espessura) com a presença de alguns pontos pretos (retorno de 1,7 mm) sugerindo a existência de uma certa

porosidade ou vazios no interior da placa de laminado. A Figura 38 mostra a imagem do ultrassom da região de pré-trinca do laminado produzido. Pode-se observar na Figura 39 (a), que a região abaixo da azul com tons pastéis e esbranquiçados indicam a pré-trinca, ou seja, no ensaio de ultrassom não retorna sinal algum devido à existência de uma delaminação.

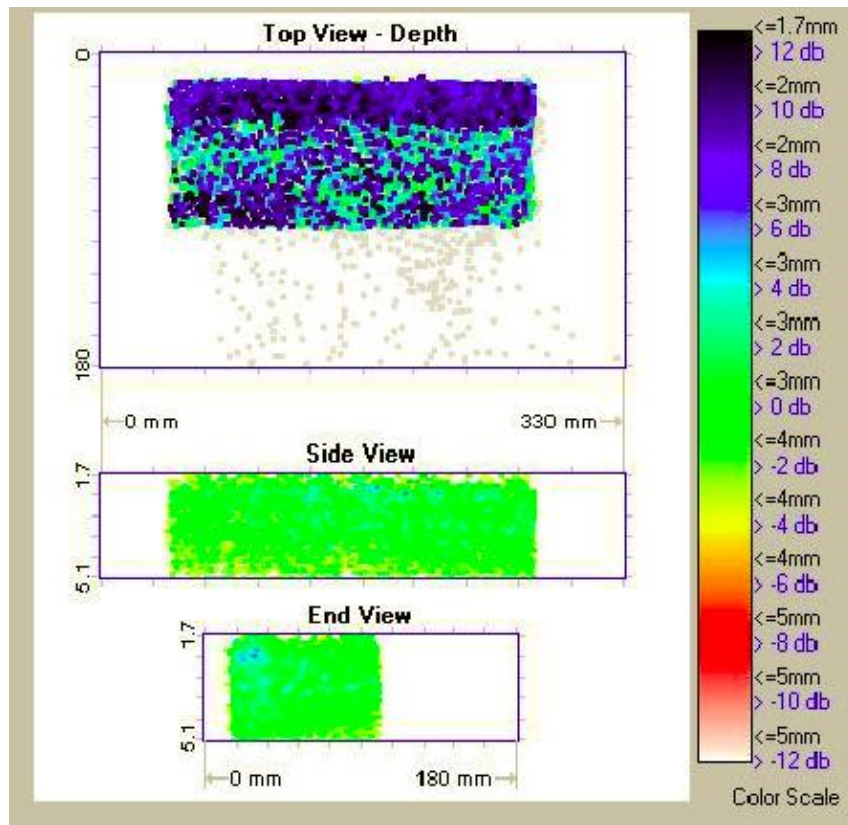
Assim, diante do resultado encontrado, pode-se afirmar que o laminado produzido apresenta boa consolidação, mas com a presença de porosidade. Deve-se ressaltar que o padrão de ultrassom utilizado em análises de materiais aeronáuticos é baseado em compósitos com resina epóxi, o qual pode responder de forma diferente no ensaio de ultrassom. Assim, como não existe padrão com matriz de resina benzoxazina, algumas diferenças na resposta do ultrassom podem ser causadas pela sua calibração, sendo assim, é interessante que este ensaio seja confirmado por outras técnicas como a microscopia.

Figura 37: Escala de cores utilizadas na análise de ultrassom com as respectivas medidas de espessura para cada cor.



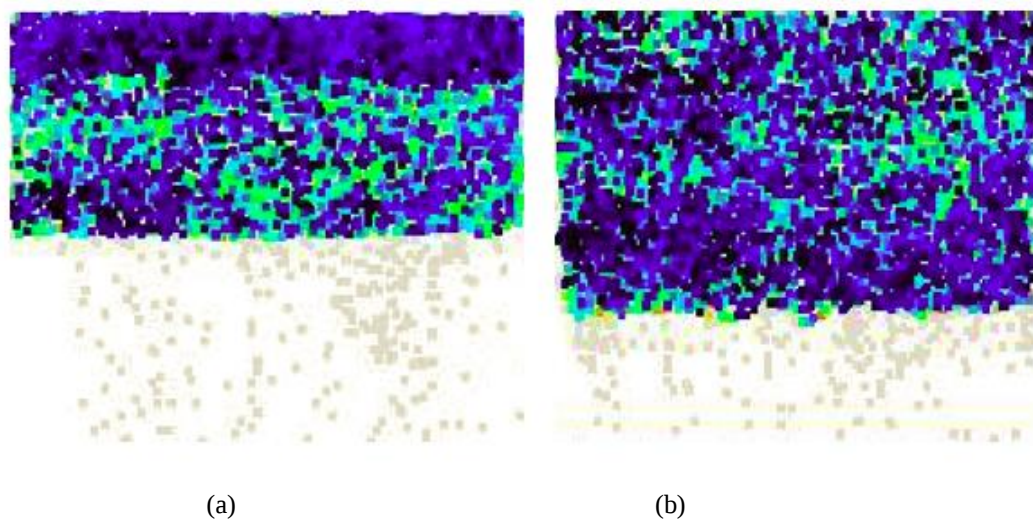
Fonte: Autor

Figura 38: Mapa de ultrassom obtido para o compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina XU 35610.



Fonte: Autor

Figura 39: Imagem de ultrassom do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina. (a) região com pré-trinca; (b) região sem pré-trinca.



Fonte: Autor

4.2.3 Microscopia Óptica

A morfologia dos compósitos processados foi analisada utilizando microscopia óptica. Esta análise foi realizada com a finalidade de observar as condições de adesão na interface entre a fibra e a matriz utilizadas na fabricação do compósito. As microscopias dos compósitos estão apresentadas nas Figuras 40 e 41. De forma geral, obteve-se uma boa distribuição da matriz em torno da fibra proporcionando uma boa adesão entre as mesmas. Tais condições são necessárias e importantes para se obter boas propriedades mecânicas e viscoelásticas em compósitos poliméricos avançados.

Porém, observam-se nas imagens das Figuras 40 e 41 regiões com pouca resina e regiões com poros. Estas regiões provavelmente podem estar relacionadas com a técnica utilizada no processo de confecção do compósito (*hand lay up*), nos parâmetros utilizados durante processamento do compósito (moldagem por compressão a quente) e/ou ciclo de cura estabelecido. Sabe-se que a técnica de moldagem por compressão a quente é uma técnica bastante consolidada para produção de compósitos termoplásticos, porém, pouco citada para compósitos termorrígidos (LEVY NETO; PARDINI, 2006; MAZUR, 2010).

Figura 40: Microscopia óptica analisada pela técnica de campo escuro do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina XU35610 com espessura de 3,4 mm. Regiões com boa adesão de matriz na fibra e região com pouca matriz.

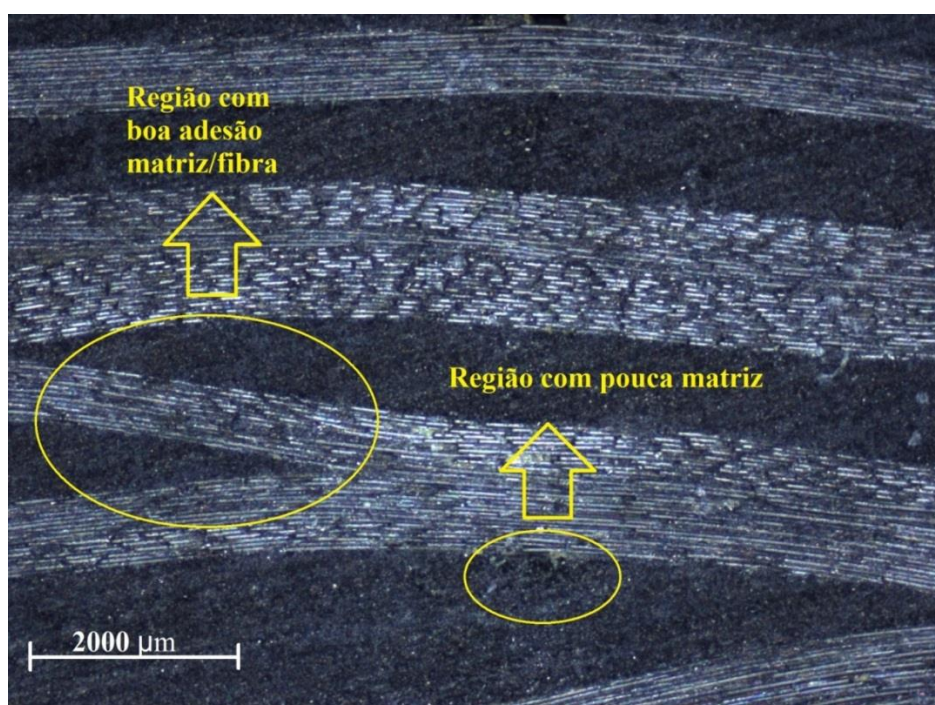
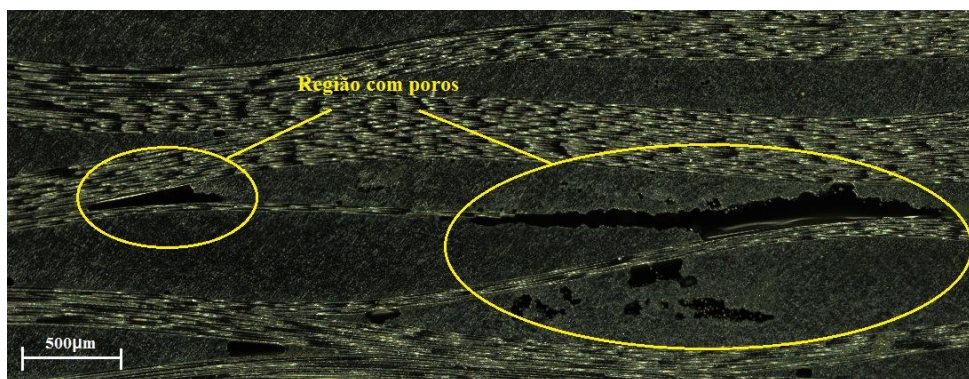


Figura 41: Microscopia óptica analisada pela técnica de campo escuro do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina XU35610 com espessura de 3,4 mm



Fonte: Autor

4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

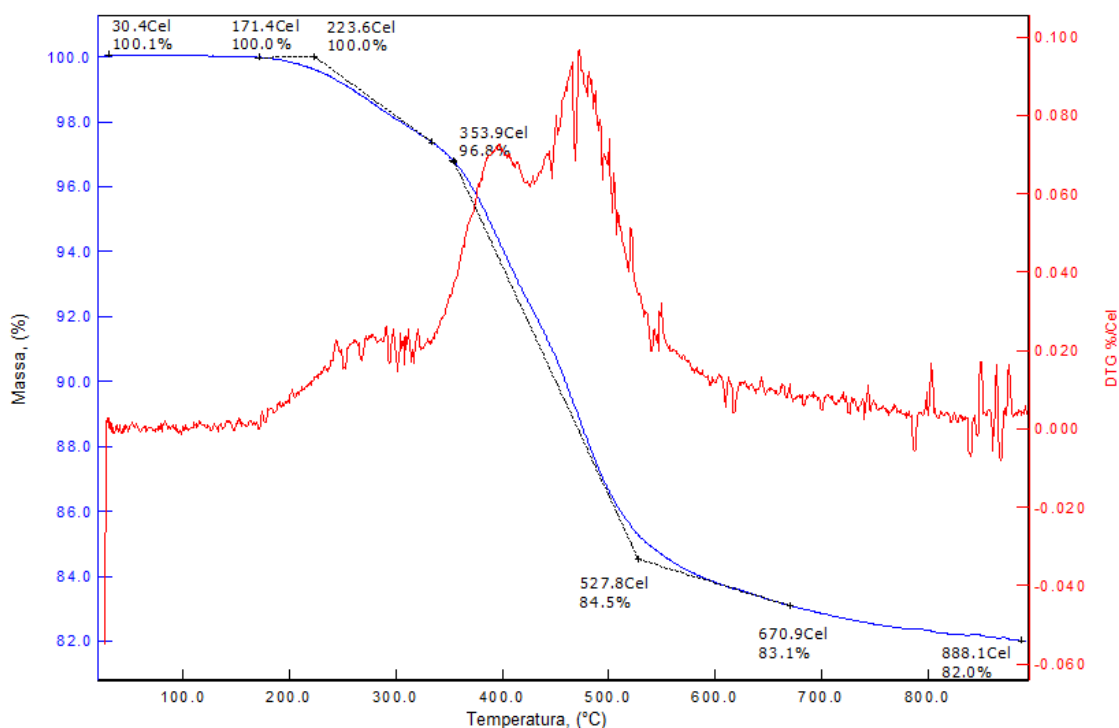
A Figura 42 apresenta as curvas de TGA e DTG da amostra de compósito de resina benzoxazina/fibra de carbono obtidas sob atmosfera inerte de nitrogênio ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. A partir dos resultados apresentados na Figura 42, observa-se que o compósito se decompõe em pelo menos 3 etapas.

A primeira etapa ocorre aproximadamente entre 171°C e 354°C , com uma perda de 3,2% em massa. Já a segunda etapa encontra-se sobreposta a terceira etapa e ocorre entre 354°C e 450°C , com perda de massa de aproximadamente 9,3%. A terceira etapa ocorre em 450°C e vai até 670°C com perda de massa de aproximadamente 16,9%. E finalmente, em aproximadamente 888°C , observa-se um resíduo de 82% em massa que corresponde ao conteúdo de fibra de carbono e ao carbono fixo presente na resina benzoxazina, uma vez que esses resíduos não se decompõem sob atmosfera inerte de nitrogênio, a qual foi realizada a análise.

Em condições iguais de análise, o compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina produzido no presente trabalho apresenta um menor valor de temperatura *onset* de decomposição (223°C) em relação ao compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (344°C) (BANDEIRA, 2015) e à resina fenólica Feno D26-GPB (270°C) (VASCONCELOS, 2014). Entretanto, sob as mesmas condições de análise, a temperatura *endset* do compósito em estudo (527°C) é superior a do compósito de fibra de carbono/resina epóxi F584TM (421°C) (BANDEIRA, 2011) que comprova que a resina benzoxazina possui uma maior resistência à chama do que a resina epóxi.

Em contrapartida, a resina fenólica Feno D26-GPB possui uma temperatura *endset* em torno de 670°C que contesta os dados da literatura a qual especifica que a resina fenólica é menos resistente à chama do que a resina benzoxazina (PEREIRA, 2011). Essa inconsistência nos valores da temperatura de *endset* pode ser explicada pela composição da resina analisada bem como a metodologia utilizada por cada estudo.

Figura 42: Curvas de TGA/DTG do compósito fibra de carbono/resina benzoxazina estudada no presente trabalho com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Autor

4.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 43 apresenta a curva de DSC do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina curado. A análise de DSC do compósito produzido no presente estudo forneceu, a partir da mudança da linha base, a temperatura de transição vítrea, que corresponde ao ponto médio entre as temperaturas inicial e final extrapoladas na região da transição vítrea ($T_{g_{onset}}$ e $T_{g_{endset}}$). Além disso, é possível também visualizar pela Figura 43 a cura residual existente.

O valor médio medido da T_g para o compósito produzido foi de 169°C, o qual se encontra acima do valor fornecido pela fabricante da resina (158°) (HUNSTMAN, 2014). Isto mostra que o ciclo de cura estabelecido para o processamento do compósito foi eficiente na cura do mesmo. Outros valores de T_g para a resina benzoxazina são descritos na literatura,

como por exemplo, 187°C para a resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (PEREIRA, 2011) e de 196°C para compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (BANDEIRA, 2015). Estas diferenças de Tg encontradas em relação aos valores consultados na literatura podem ser explicadas pelas diferenças nas formulações das resinas, bem como do ciclo de cura utilizado e da técnica utilizada para a medida da temperatura de transição vítrea.

Comparando-se o valor da Tg obtida neste trabalho com o valor da Tg da resina epóxi F584TM (169°C) (BANDEIRA, 2011), observa-se que os mesmos apresentam valores praticamente iguais, em torno de 169°C constatando que a resina benzoxazina utilizada neste trabalho possa ser usada como material de aplicação aeroespacial e substituir a resina epóxi, pois apresenta propriedades similares e ainda pelo fato de possuir outras características importantes como armazenamento à temperatura ambiente, tempo de prateleira e ótima estabilidade térmica.

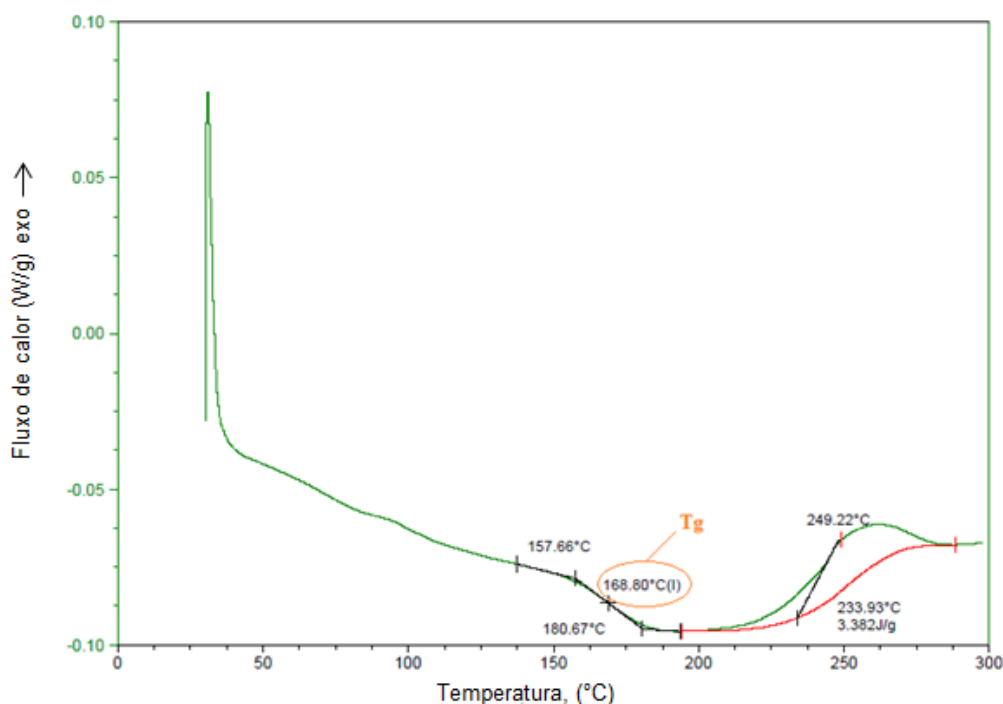
O valor da Tg obtida neste trabalho também pode ser comparado com a resina fenólica Cascophen (Tg = 81°C) (SANTOS, 2008), e com isso, pode-se afirmar que a Tg da resina benzoxazina, que também é considerada uma classe de resina fenólica, apresentou um maior valor de Tg podendo utilizá-la em aplicações que necessitam de altas temperaturas de trabalho.

As propriedades físicas de um polímero dependem significativamente do seu grau de cura. Um polímero menos curado terá menor resistência a solventes, menor módulo de elasticidade e menor resistência ao calor do que um polímero bem curado.

Portanto, quando o objetivo é produzir lotes de polímeros com as mesmas propriedades, o seu grau de cura deve ser controlado de forma a ser o mais uniforme possível. O grau de cura está relacionado com a extensão da reticulação obtida e pode ser medida por DSC (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). O grau de cura para compósitos poliméricos estruturais deve ser superior a 95%, ou seja, o material deve apresentar uma cura residual menor que 5%. No entanto, é desejável que haja um percentual de material não curado, de modo a 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 a resina benzoxazina pura (-309 J.g^{-1}) e entalpia encontrada no compósito já curado. Assim, obteve-se um valor de 1,09% de grau de cura para o compósito de resina benzoxazina/fibra de carbono. Pode-se afirmar, portanto, que o grau de cura do compósito produzido encontra-se dentro das especificações exigidas pela literatura, comprovando que o ciclo de cura escolhido está adequado para o desenvolvimento do presente trabalho.

Figura 43: Curva de DSC do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina para obtenção da Tg e da cura residual.



Fonte: Autor

4.2.6 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Ao realizar o ensaio em um polímero solicitando-o com uma tensão cíclica, neste caso utilizando o ensaio de DMA, este apresentará uma deformação como resposta, uma deformação senoidal, porém com defasagem de um ângulo δ com relação à solicitação imposta. Tal defasagem é o resultado do tempo gasto para que ocorram os arranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica, segmentos ou ainda de grupos laterais (CANEVAROLO, 2005).

A análise dinâmico-mecânica forneceu as variáveis que expressam o comportamento viscoelástico do compósito analisado (E' , E'' e tangente de delta) em função da temperatura. Diante disso, as curvas do módulo de elasticidade (E'), do módulo viscoso (E'') e tangente de delta do compósito estudado são apresentados na Figura 44.

A temperatura de transição vítrea obtida pela extrapolação da temperatura - *onset* de E' - equivale a 158°C (Figura 43). A temperatura de transição vítrea também pode ser calculada pelo pico máximo de E'' e de tan delta. Neste caso, as temperaturas de transição vítrea encontradas foram de 172°C e 179°C, respectivamente.

Os resultados das análises de DMA (Tg na faixa de 158°C a 179°C) confirmam a medida da temperatura de transição vítrea do compósito obtido pelo método de DSC (169°C). Além disso, sabe-se que para obtenção de valores de Tg de forma mais conservativa, adota-se o valor de Tg obtido pelo *onset* de E' (Tg = 158°C). Este valor corresponde exatamente ao valor indicado pelo fabricante da resina benzoxazina que é de 158°C, medido por DMA (HUNTSMAN, 2014). Assim, este dado confirma mais uma vez que o ciclo de cura estabelecido no presente trabalho está adequado para a produção de compósitos poliméricos com elevado grau de cura.

A Tabela 9 apresenta os valores de Tg obtidos para o compósito produzido no presente trabalho, comparados com a Tg do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (BANDEIRA, 2015; BANDEIRA, 2011; SANTOS 2008; VASCONCELOS, 2014). Observa-se que os valores de Tg são inferiores aos obtidos para a resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM, confirmando os resultados encontrados por DSC. Mais uma vez, isto confirma que existem diferenças nas formulações das resinas e no ciclo de cura utilizado.

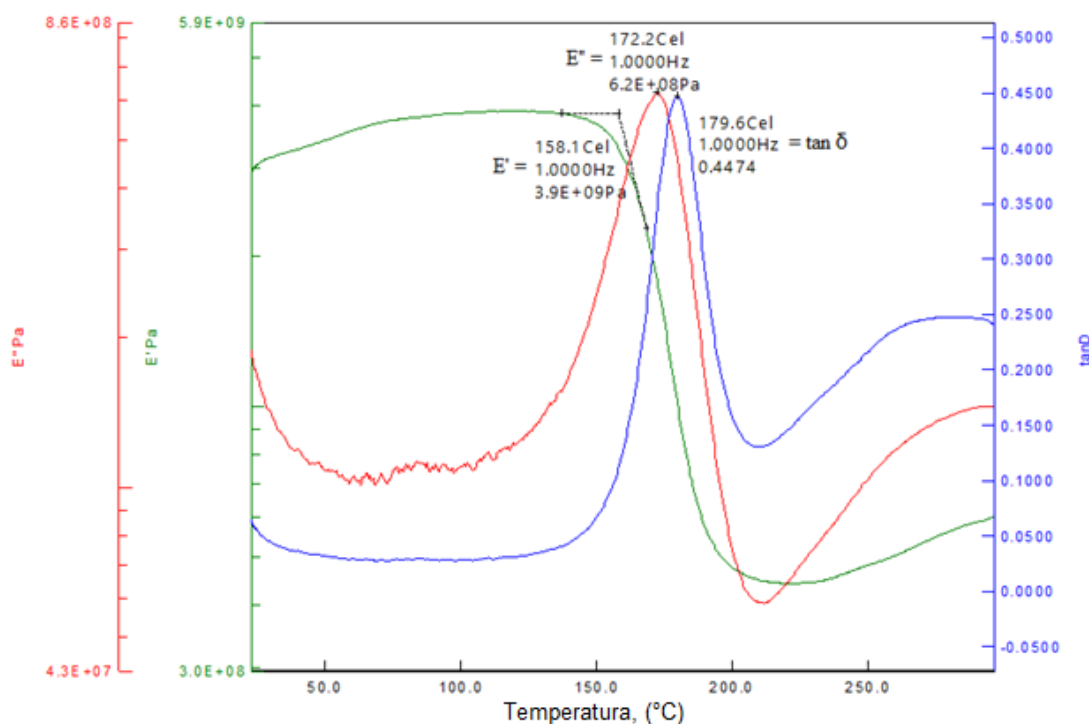
Tabela 9: Valores comparativos de Tg de duas amostras de compósitos que utilizam a resina benzoxazina.

Módulo	Tg das amostras (°C)	
	Compósito de Fibra de carbono/resina benzoxazina XU 35610	Compósito de Fibra de carbono/resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (BANDEIRA, 2015)
E'	158,1	168,3
E''	172,2	182,5
Tanδ	179,6	187,7

Fonte: Autor

Os valores de Tg obtidos para o compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina produzidos no presente trabalho estão próximos aos valores de Tg da resina epóxi F584TM (167°) (BANDEIRA, 2011), superiores aos da resina fenólica Cascophen (81°C) (SANTOS, 2008) e resina fenólica Feno D26-GPB (120°C) (VASCONCELOS, 2014), o que significa que os compósitos fabricados com a resina benzoxazina possuem uma faixa de trabalho próximo ao da resina epóxi e uma faixa de trabalho superior ao das resinas fenólicas supracitadas acima.

Figura 44: Curvas de DMA para o compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina produzido no presente trabalho.



Fonte: Autor

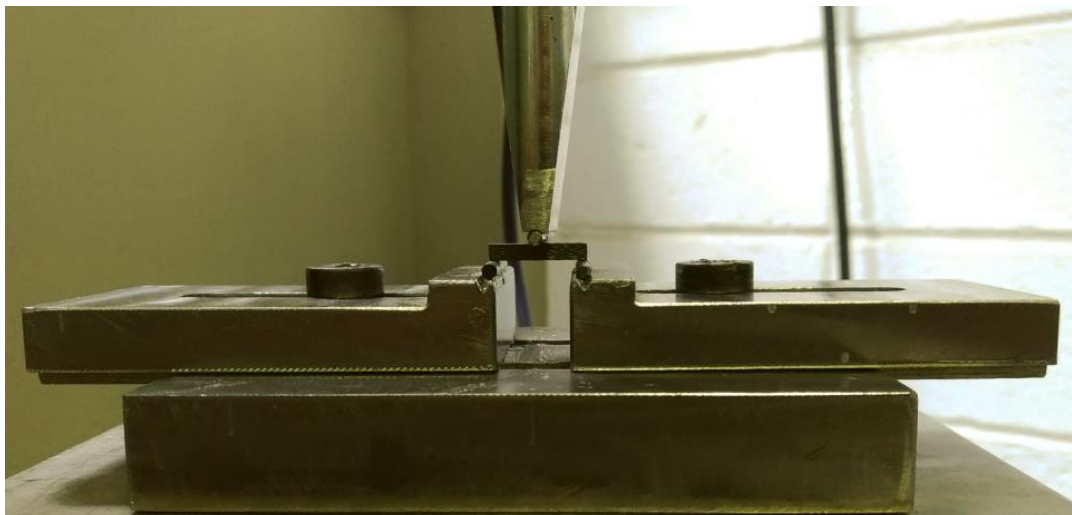
4.2.7 Caracterização Mecânica

4.2.7.1 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar - ILSS (*Interlaminar Strenght Shear*)

A Figura 45 apresenta um corpo de prova do compósito em estudo durante o ensaio ILSS e a Figura 46 apresenta o gráfico de colunas com os valores de resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina XU 35610 com 3,4 mm de espessura. Para obtenção destes resultados, baseou-se na norma ASTM D 2344 utilizando cinco corpos de prova para a realização do ensaio.

De maneira geral, os resultados mostraram-se homogêneos e válidos, com valor médio de resistência ao cisalhamento interlaminar de $(45 \pm 0,8)$ MPa. O valor médio obtido para o ensaio de ILSS está abaixo do descrito pela literatura (BANDEIRA, 2015), para este tipo de compósito. Segundo Bandeira (2015), o valor para resistência ao cisalhamento interlaminar de compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina com aproximadamente 3,0 mm de espessura é de aproximadamente 70 MPa.

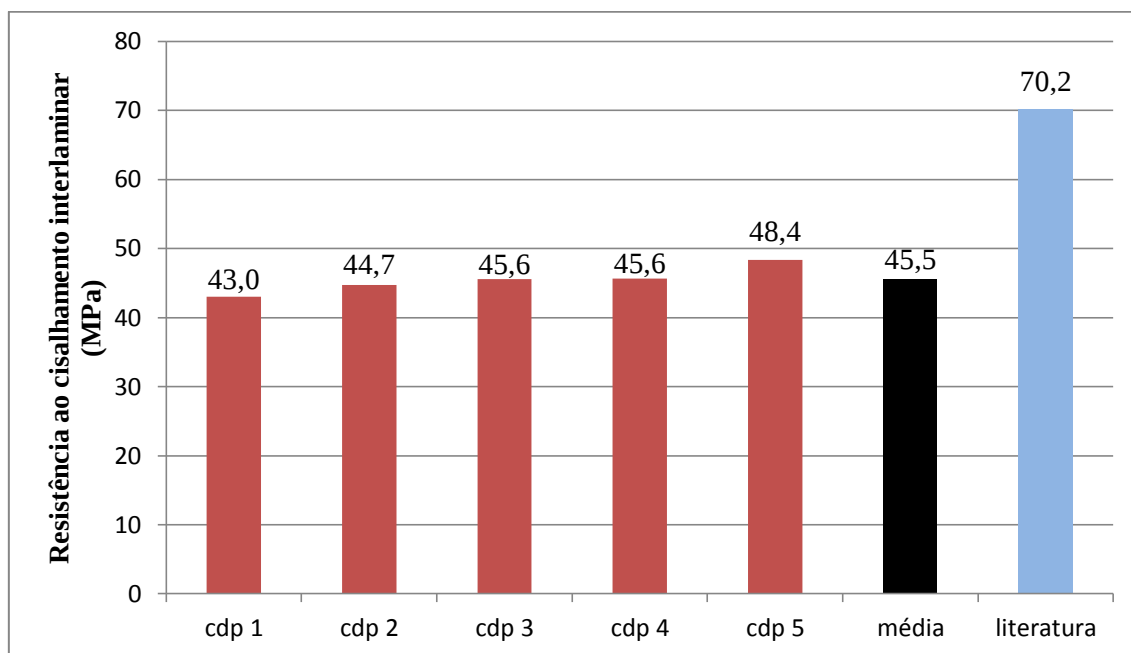
Figura 45: Compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina durante o ensaio ILSS.



Fonte: Autor

Já para compósitos de resina epóxi/tecido de fibra de carbono, os valores descritos pela literatura são de $(82 \pm 3,0)$ MPa para laminados com baixa porcentagem de vazios ($< 5\%$) e de $(54 \pm 2,8)$ MPa para compósitos com 5% de vazios (COSTA, 2002). Isto sugere que esta menor resistência ao cisalhamento interlaminar encontrada no presente trabalho esteja relacionada à presença de vazios no interior do compósito. Este fato foi comprovado com os ensaios de ultrassom, que mostraram que o laminado produzido possui vazios no seu interior, e também com os ensaios de microscopia óptica, o qual ilustrou regiões com porosidade ao longo do laminado.

Figura 46: Valores de resistência ao cisalhamento interlaminar (valores para compósitos produzidos no presente trabalho com resina benzoxazina XU 35610 (vermelho) e valor médio para os compósitos fabricados com resina benzoxazina Epsilon 99100 RTM (azul)).

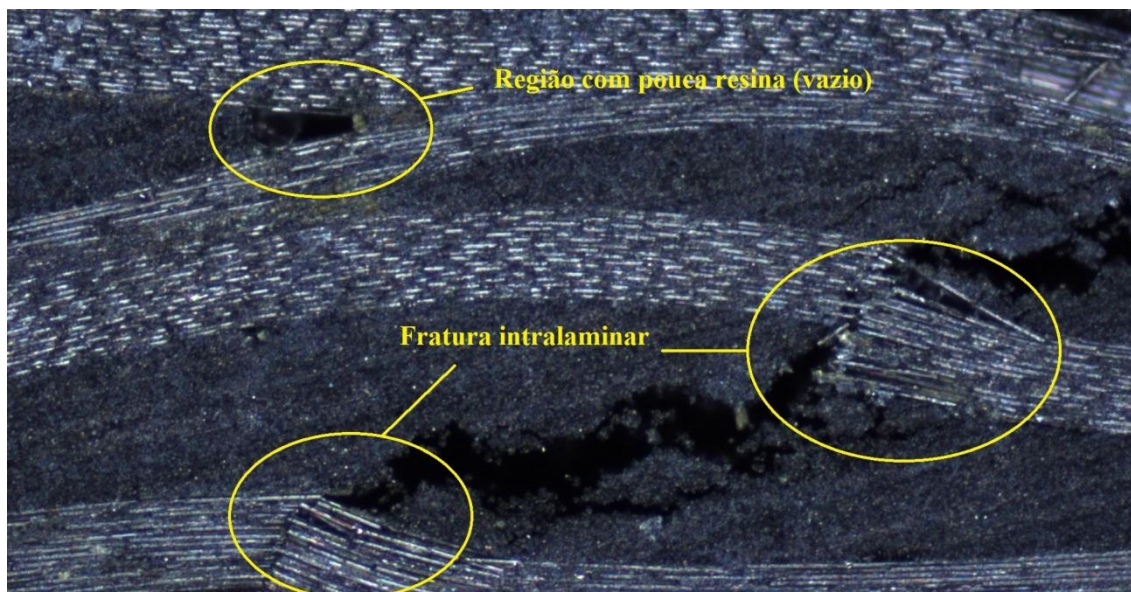


Fonte: Autor

Com o intuito de entender o mecanismo da fratura, foram realizados ensaios de microscopia óptica na região da fratura dos compósitos ensaiados por ILSS. As Figuras 47 e 48 apresentam a microscopia de amostras de laminados após a realização do ensaio mecânico, podendo ser observada tanto fraturas intralaminares como interlaminares (Figura 47 e 48, respectivamente). Pode-se verificar ainda que o cisalhamento foi do tipo simples ou múltiplo, conforme ilustrado na Figura 16, todos válidos para o ensaio de ILSS (CARLSSON, PIPES, 1997).

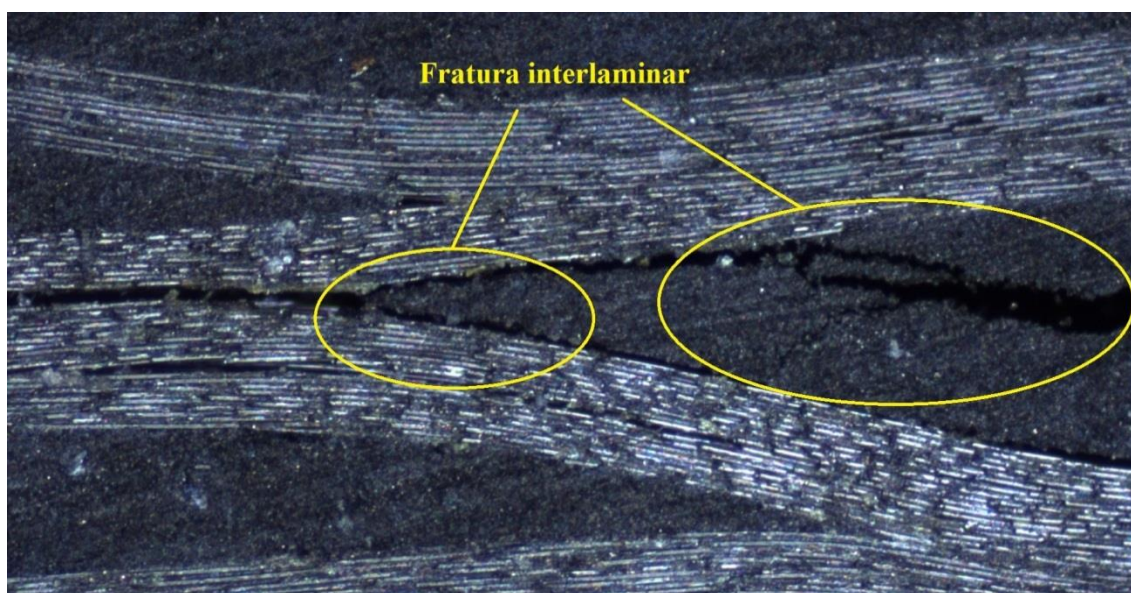
As micrografias obtidas a partir de laminados fraturados após o ensaio de cisalhamento interlaminar confirmaram que os vazios são iniciadores e propagadores de defeitos, com a tendência de se formar na interface da fibra/matriz e da trama/urdume do material.

Figura 47: Microscopia óptica do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina XU 35610 após ensaio de ILSS. Detalhes de fratura intralaminar e região com vazios obtidos por meio da técnica de campo escuro.



Fonte: Autor

Figura 48: Microscopia óptica do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina XU 35610 após ensaio de ILSS. Detalhes de fratura interlaminar obtido por meio da técnica de campo escuro.

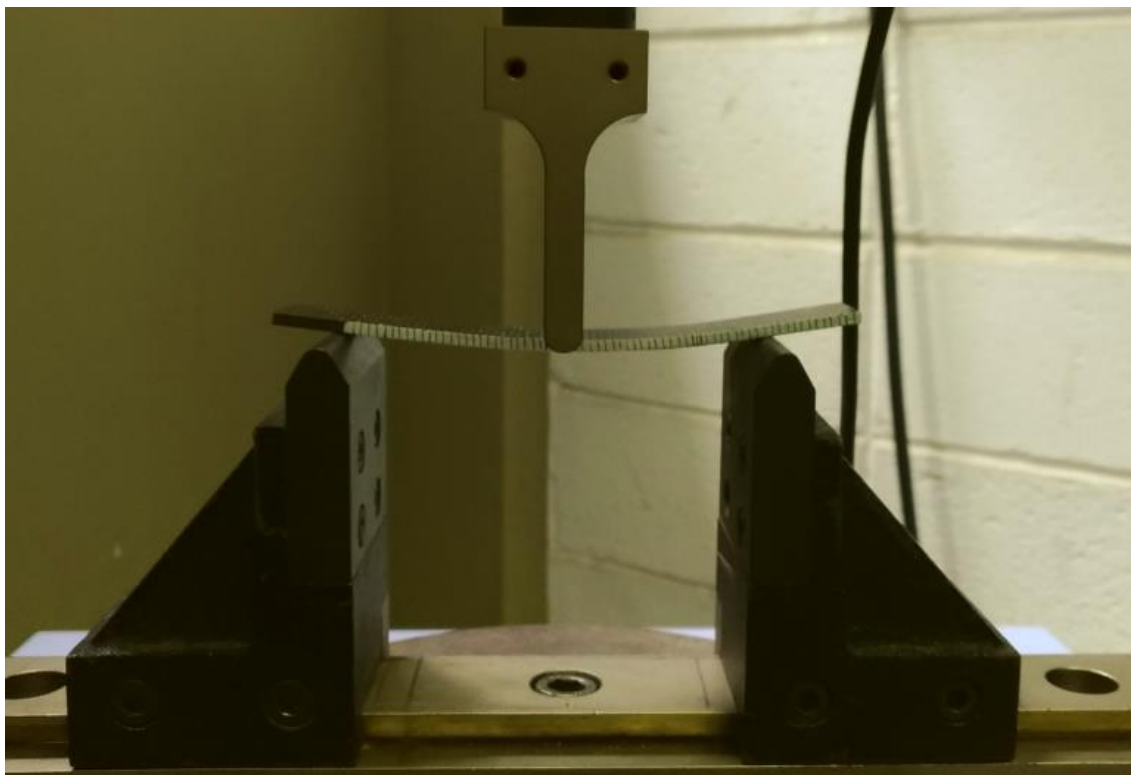


Fonte: Autor

4.2.7.2 Ensaio de tenacidade à fratura interlaminar - modo de falha II

Os ensaios de resistência à fratura interlaminar de modo II foram realizados em 8 corpos de prova do compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina XU 35610. A Figura 49 ilustra a amostra posicionada durante o ensaio de ENF.

Figura 49: Corpo de prova durante ensaio de ENF.



Fonte: Autor

Para o comprimento de fenda igual a 20 mm, foi calculado o valor de P_{c20} , que é a força necessária para que ocorra o início da delaminação e analogamente, para a fenda igual a 40 mm, que é denominada P_{c40} . De acordo com a norma ASTM 7905/D7905M, as forças utilizadas para a determinação de G_Q devem ser 50% dos valores de P_{c20} e P_{c40} . Assim, obtém-se o valor de G_Q de acordo com a equação 4. A Tabela 10 descreve as forças para $a = 20$ mm e a Tabela 11 descreve as forças para $a = 40$ mm.

Tabela 10: Valores obtidos para comprimento de fenda igual a 20 mm.

CDP	$a(\text{mm})$	$P_{c20}(\text{N})$	$0,5P_{c20}(\text{N})$
1	20	670	335
2	20	616	308
3	20	604	302
4	20	578	289
5	20	526	263
6	20	490	245
7	20	674	337
8	20	690	345

Fonte: Autor

Tabela 11: Valores obtidos para comprimento de fenda igual a 40 mm.

CDP	$a(\text{mm})$	$P_{c40}(\text{N})$	$0,5P_{c40}(\text{N})$
1	40	336,5	168
2	40	310	155
3	40	280	140
4	40	304	152
5	40	324	162
6	40	334	167
7	40	340	170
8	40	350	175

Fonte: Autor

De posse dos valores de 50% das forças P_{c20} e P_{c40} , calculou-se através das equações 7 e 8 o valor de $\%GQ$, o qual representa a validação para o valor da tenacidade à fratura e que se validado, equivale a G_{IIc} .

$$\%GQ_i = \frac{100(P_i a_i)^2}{(P_{m\acute{a}x} a_0)^2} \quad (7)$$

$$\%GQ_j = \frac{100(P_j a_j)^2}{(P_{m\acute{a}x} a_0)^2} \quad (8)$$

Sendo $\%GQ_i$ o valor obtido quando o comprimento da fenda é de 20 mm; (P_i) a força que inicia a delaminação; (P_i) é $0,5P_{c20}$; (a_i) é 20 mm e a_0 é 30 mm. E ainda, $\%GQ_j$ o valor para fenda igual a 40 mm; ($P_{m\acute{a}x}$) a força que inicia a delaminação; (P_j) é $0,5P_{c40}$; (a_j) é 40 mm e a_0 igual a 30 mm. Se $\%GQ_i$ e $\%GQ_j$ satisfazem a condição $15 \leq \%GQ_{ij} \leq 35$, então G_Q

= G_{IIc} . A Tabela 12 descreve os valores de ($\%G_{Qi}$) e ($\%G_{Qj}$) e G_Q calculados para o compósito estudado no presente trabalho.

Tabela 12: Valores obtidos para ($\%G_{Qi}$), ($\%G_{Qj}$) e G_Q .

CDP	$\%G_{Qi}$	$\%G_{Qj}$	$G_Q = G_{IIc}$
1	14,8	14,9	365
2	14,1	14,3	326
3	14,4	14,5	403
4	14,5	14,6	435
5	13,7	13,9	442
6	13,1	13,4	509
7	14	14,2	618
8	12	12,3	685

Fonte: Autor

As variáveis G_{IIc} e força máxima ($P_{máx}$) para os ensaios estão representado na Tabela 13. O valor médio de G_{IIc} obtido para o compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina XU35610 foi de (478 ± 124) J/m².

Tabela 13: Valores obtidos de $P_{máx}$ e G_{IIc} para o compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina XU35610.

CDP	0,5Pc20(N)	0,5Pc40(N)	$P_{máx}(N)$	G_Q (J/m ²)
1	335	168	581	365
2	308	155	546	326
3	302	140	550	403
4	289	152	563	435
5	263	162	575	442
6	245	167	588	509
7	337	170	601	618
8	345	175	665	685

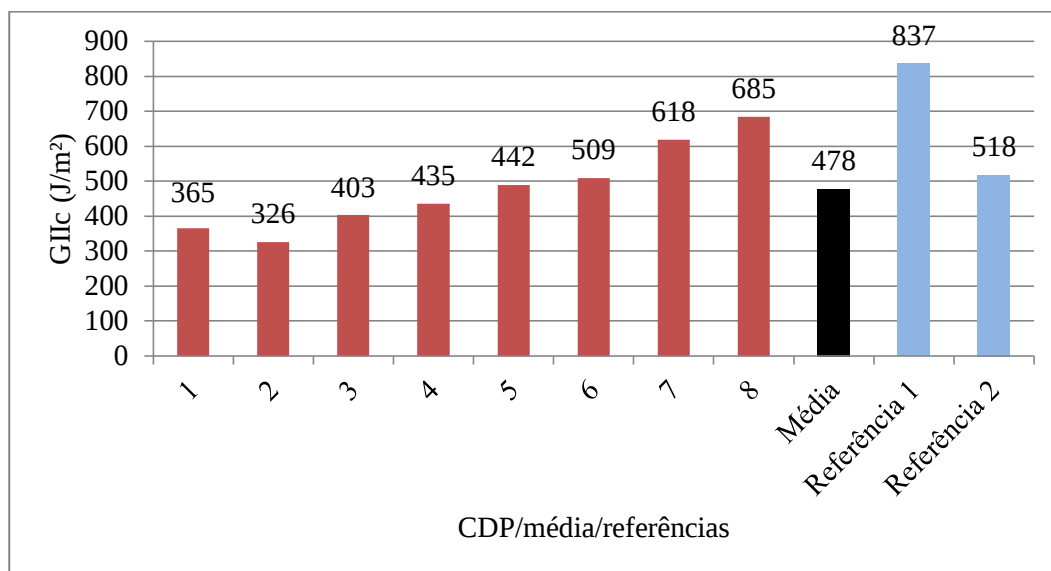
Fonte: Autor

Embora na literatura pesquisada não houvesse nenhuma informação em relação a ensaios de ENF para compósitos utilizando resina benzoxazina/fibra de carbono, os valores obtidos para o compósito em estudo foram comparados com valores de compósitos produzidos com resina epóxi/fibra de carbono. Salerno (2014) realizou o ensaio de ENF em compósitos de fibra de carbono/resina epóxi e obteve um valor de 837 J/m². Já no trabalho realizado por Sela e Ishai (1999), o resultado obtido para a tenacidade à fratura interlaminar

foi de 518 J/m². O resultado médio de G_{IIc} obtido no ensaio (478 J/m²) está abaixo dos valores obtidos para compósitos fabricados com resina epóxi/fibra de carbono.

A Figura 50 apresenta um gráfico com os valores obtidos de G_{IIc} para cada corpo de prova, a média e os valores de referência encontrados na literatura.

Figura 50: Valores de G_{IIc} para o compósito estudado, valor médio de G_{IIc} e valores de referência. Referência 1 – Salerno (2014), Referência 2 – Sela e Ishai (1999).



Fonte: Autor

Esses valores podem ser explicados por alguns motivos tais como: a formulação da resina benzoxazina utilizada neste presente trabalho a qual pode conter em sua composição algum composto, não identificado, que diminua a resistência mecânica e consequentemente a resistência à fratura interlaminar; a presença de vazios em algumas regiões do compósito comprometendo sua resistência à fratura podendo esta ocorrer mais facilmente fazendo com que a energia necessária para que ocorra a delaminação seja baixa.

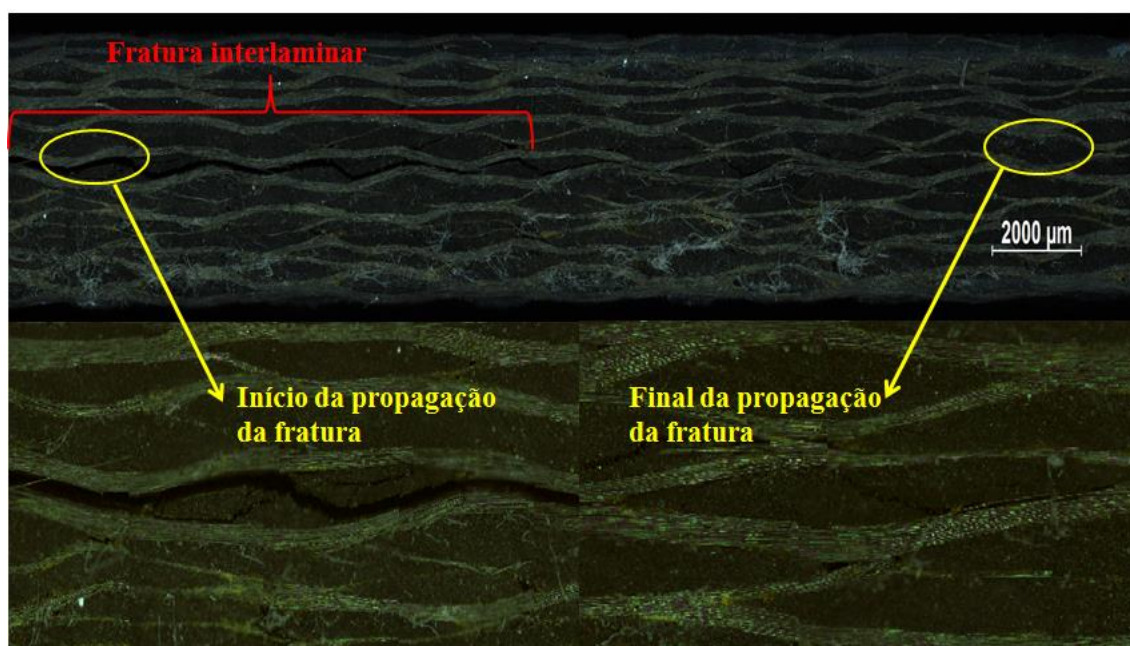
Com isso, diante da escassez de informação na literatura pesquisada em relação ao estudo da tenacidade à fratura interlaminar de modo II para compósitos fabricados com resina benzoxazina/fibra de carbono, os resultados foram adequados se comparados com compósitos fabricados com resina epóxi/fibra de carbono.

4.2.7.3 Análise Morfológica - Microscopia óptica do ensaio ENF

A microscopia óptica para o ensaio ENF do compósito em estudo foi realizada visando observar as condições com que ocorreu a fratura do compósito. A Figura 51 apresenta imagens da fratura que ocorreu durante o ensaio ENF. De um modo geral, a fratura ocorreu de forma interlaminar, ou seja, as trincas se desenvolveram na interface entre duas camadas. Observa-se na imagem ampliada, a fratura se deslocando entre as camadas de fibra (reforço) bem como o início da fratura, logo após a pré trinca inserida para o ensaio ENF e o final da propagação da fratura. Porém, como foi mostrado anteriormente na análise de microscopia óptica do laminado, o mesmo apresentou poros após sua fabricação, e isso prejudicou a análise mais adequada da propagação da trinca (de forma homogênea e retilínea).

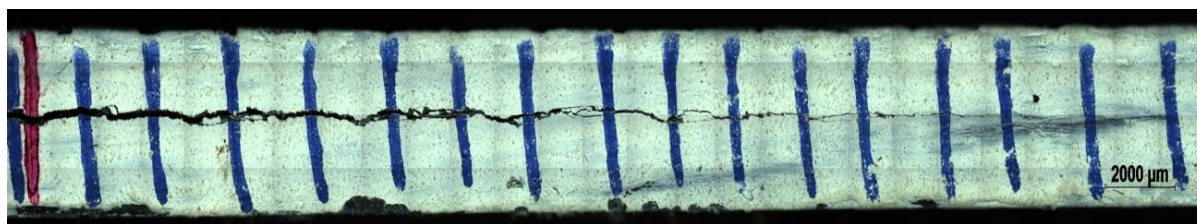
Já a Figura 52 apresenta de uma forma mais didática, a propagação da fratura do lado do corpo de prova que foi pintado com tinta branca, bem como as marcações de comprimento de trinca e também a marcação em vermelho (Figura 51) o que significa que a partir daquele ponto inicia-se a fratura.

Figura 51: Microscopia óptica do ensaio de ENF para o compósito de fibra de carbono/resina benzoxazina utilizando a técnica de campo escuro.



Fonte: Autor

Figura 52: Microscopia óptica do ensaio ENF utilizando a técnica de campo claro. Detalhe: Foto com intuito didático mostrando o lado do compósito em que foi aplicada a tinta para melhor visualização da fratura.



Fonte: Autor

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES FINAIS

Diante dos resultados obtidos no presente trabalho podem-se destacar as seguintes conclusões:

- A análise para identificação química da resina em estudo se mostrou importante e adequada, pois através de espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier, obtiveram-se resultados que confirmaram que os grupos funcionais presentes na resina em estudo fazem parte das resinas benzoxazinas descritas na literatura;
- O ensaio de ultrassom foi capaz de caracterizar o compósito produzido. Porém foi observado que a placa de laminado possuía muitos pontos com diferenças de espessura, ou seja, possuía uma variação na espessura do laminado caracterizando regiões com muita porosidade (vazios) e regiões com uma boa consolidação da matriz no reforço. Por outro lado, esta técnica não permitiu quantificar a porosidade existente no laminado.
- A microscopia óptica dos laminados mostrou que o compósito foi bem consolidado, existindo uma boa interface fibra/matriz, porém com a presença de porosidade.
- O ciclo de cura proposto neste trabalho a partir dos resultados obtidos através das técnicas de análise térmica (TGA e DSC) apresentou-se adequado para o processamento do compósito produzido com a resina benzoxazina.
- A caracterização do compósito através das técnicas de análise térmica (TGA, DSC e DMA) mostrou-se importante, pois os resultados obtidos foram semelhantes aos resultados encontrados na literatura. A Tg do compósito produzido foi de 158°C, ou seja, a mesma descrita pelo fabricante da resina benzoxazina, indicando que o ciclo de cura proposto foi eficiente na cura da mesma. A temperatura de degradação obtida foi de 223°C. Algumas divergências entre o resultado encontrado e o previsto pela literatura foram encontradas, mas podem ser explicadas pelas diferentes formulações das resinas e do ciclo de cura aplicado em cada uma delas;
- Os resultados de análise termogravimétrica (TGA) para o compósito também comprovaram que a resina em estudo se mostra mais resistente à chama do que as resinas epóxi (ou seja, possui maior estabilidade térmica). Já os resultados de DSC, mostraram que a temperatura de transição vítrea (Tg) do compósito em estudo apresentou valor semelhante à Tg de um compósito produzido com resina epóxi,

validando que esta resina pode ser usada como material de aplicação aeroespacial, pois possui as mesmas características da epóxi e ainda com a vantagem de poder ser armazenada à temperatura ambiente;

- Quanto à resistência mecânica por meio de ensaio ILSS, o valor encontrado de 45MPa é inferior quando comparado com compósitos fabricados também com resina benzoxazina descrito na literatura, o que confirma a existência de vazios no interior dos laminados fazendo que o valor de resistência ao cisalhamento seja reduzido.
- Os ensaios de ENF foram válidos e o valor encontrado para G_{IIC} foi de 478 J/m².

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para próximos trabalhos têm-se:

- Realizar um estudo do comportamento reológico da resina benzoxazina estudada.
- Realizar uma análise química dos grupos funcionais presentes na resina benzoxazina em estudo para melhor compreensão do seu comportamento mecânico, térmico e viscoelástico, bem com uma análise dos voláteis liberados durante o processo de cura da resina.
- Realizar o ensaio de digestão ácida para quantificar os vazios existentes no laminado de compósito.
- Realizar um estudo de otimização para o processamento de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina.
- Realizar outros ensaios mecânicos disponíveis para materiais compósitos como ensaios de DCB, obter os valores dos modos de falha I, e assim compará-los com os compósitos produzidos com resina epóxi, visando a utilização da resina benzoxazina em aplicações aeroespaciais, bem como a substituição da resina epóxi como matriz pela resina benzoxazina;

5.3 PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA

- Luis F. de Oliveira, Michelle Leali Costa, Cirlene Fourquet Bandeira, **Determinação dos parâmetros de processamento da resina benzoxazina/fibra de carbono**. 1º Workshop da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Engenharia de Produção. 2017, Guaratinguetá, São Paulo.

REFERÊNCIAS

ABRAMS, C. B. **SW. IR tutorial**. Columbia: Columbia University and PerkinElmer, 1998. 1 CD-ROM.

ADAMS, D. F.; LEWIS, E.Q. Current status of composite material shear test methods. **Sampe Journal**, v.31, n.6, p.32, 1994.

AGAG, T.; TAKEICHI, T. High-molecular-weight AB-Type benzoxazine as new precursor for high-performance thermosets. **Journal of Polymer Science**, New York, v.45, p. 1878-1888, 2006.

ANCELOTTI JR, A. C. **Influência da porosidade na resistência à fadiga de compósitos de fibra de carbono/epóxi**. 2011. Tese (Doutorado). Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL COMITEE. **Engineered materials handbook**: composites. Kinsman Road Materials Park: ASM International, 1987. v.1

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 3171**: standard test methods for constituent content of composite materials. West Conshohocken, PA, 2015. Disponível em: < <https://www.astm.org/Standards/D3171.htm> >. Acesso em: 28 abr. 2018

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 3418**: standard test method for transition and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. West Conshohocken, PA, 2015. Disponível em: < <https://www.astm.org/Standards/D3418> >. Acesso em: 28 abr. 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 5528**: standard test method for mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites. West Conshohocken, PA, 2013. Disponível em: < <https://www.astm.org/Standards/D5528> >. Acesso em: 28 abr. 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 7028**: standard test method for glass transition temperature (DMA Tg) of polymer matrix composites by dynamics mechanical analysis (DMA). West Conshohocken, PA, 2015. Disponível em: < <https://www.astm.org/Standards/D7028.htm> >. Acesso em: 28 abr. 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 7905**: Standard test method for Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites. West Conshohocken, PA, 2014. Disponível em: < <https://www.astm.org/Standards/D7905.htm> >. Acesso em: 28 abr. 2018.

ANDREUCCI, R. **Ensaio por ultrassom**: aplicações industriais. São Paulo: ABENDI, 2016. Disponível em: < www.abendi.org.br >. Acesso em: 28 abr. 2018.

ARTMANN, A. **Estudo para a otimização do processamento de formulações de resina fenólica aplicada a material de fricção**. 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2008.

BANDEIRA, C. F. **Aplicação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos**. 2011. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BANDEIRA, C. F. **Obtenção e caracterização de compósitos de benzoxazina/fibra de carbono**. 2015. 206 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

BONI, L.; FANTERIA, D.; LAZZERI, L.; PANETTIERI, E.; MARIANI, U.; RIGAMONTI, M. Influence of environment conditioning on the interlaminar fracture toughness of a graphite/epoxy unidirectional material. **Composites Part B.**, New Orleans: Elsevier, v 153 p. 97–107, 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.07.044>>. Acesso em: 28 abr. 2018

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

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

BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. Caracterização Mecânica de Compósitos de Poliamida/Fibra de Carbono Via Ensaios de Cisalhamento Interlaminar e de Mecânica da Fratura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 3., p. 153-163, 2002.

BOTELHO E C, SCHERBAKOFF N, REZENDE M C. Rheological Studies Applied in the Processing and Characterization of Carbon/Carbon Composites. **Journal of Advanced Materials**, Diamond Bar v. 33, n. 4., p. 44-51, 2001.

BRITO JUNIOR, C. A. R. **Caracterização dinâmico-mecânica de compósitos metal-fibra e compósitos de fibras de carbono/resina epóxi para uso aeronáutico**. 2007. 151 f. Dissertação (Mestrado em Ciência - Física e Química de Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2007.

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

CÂNDIDO, G. M.; REZENDE, M. C.; DONADON, M. V.; ALMEIDA, S. F. M. D. Fractografia de compósito estrutural aeronáutico submetido ao ensaio de tenacidade à fratura interlaminar em modo II. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, p. 65-71, 2014. Disponível em: < <http://www.revistapolimeros.org.br/doi/10.4322/polimeros.2013.008>>. Acesso em: 28 abr. 2018

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: ArtLiber, 2005.

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

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

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CAMPANATTI, A; SALERNO, G. Caracterização experimental do processo de delaminação em material compósito de fibra de carbono e resina epóxi. In: **TECNOLOGIA DE MATERIAIS. Últimas notícias: composites**. Jun, 2014. Disponível em: <<http://www.tecnologiademateriais.com.br/portal/noticias/composites/2014/junho/FEI.html>>. Acesso em: 09 Jan. 2018.

CARLSSON, L.A.; PIPES, R.B. **Experimental characterization of advanced composite materials**. 2 ed. Lancaster, PA: Technomic, 1997.

CHAI, H. The characterization of Mode I delamination failure in nonwoven multidirectional laminates. **Composites**. , New Orleans: Elsevier, v. 15, n. 4, oct., 1984. p. 277-290. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010436184907080> >. Acesso em: 28 abr. 2018

CHERNYKH, A.; LIU, J.; ISHIDA, H. Synthesis and properties of a new crosslinkage polymer containing benzoxazine moiety in the main chain. **Polymer**, Amsterdam: Elsevier, v.47, p.7664-7669, 2006.

CLINT, J. H. Adhesion and components of solid surface energies. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, London, v.6, n.1, p.28-33, 2001. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029400000844>>. Acesso em: 28 abr. 2018.

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

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

DIACENCO, A. A . **Modelagem por elementos finitos de materiais compósitos estruturais incorporando material viscoelástico para o controle passivo de vibração e**

ruído. 2010. 81 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para engenharia - Polímeros e Semicondutores) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.

DILSIZ, N.; WIGHTMAN, J. P. Effect of acid-base properties of unsized and sized carbono fibers on fibers/epoxy matrix adhesion. **Colloids & Surfaces A**, Amsterdam, v.164, n.2-3, p.325-336, 2000. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775799004008>>. Acesso em: 28 abr. 2018.

ENNS, J. B.; GILLHAM, J. K. Time-temperature transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.28, p.2567-2592, 1983. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1983.070280810>>. Acesso em: 28 abr. 2018.

FANG, Z., WANG, J., GU, A., TONG, L. Curing behavior and kinetic analysis of epoxy resin multi-walled carbon nanotubes composites. **Frontiers of Materials Science**. Pequim, v.1, n.4, p.415-422, Oct. 2007. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11706-007-0076-z>>. Acesso em: 28 abr. 2018.

FARIA, M. C. M. **Estudos das intempéries nas propriedades mecânicas e viscoelásticas de compósitos PPS/fibra de carbono e epóxi/fibra de carbono de uso aeronáutico.** 2012. 166 f. Tese (Doutorado Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/103726/faria_mcm_dr_guara.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 28 abr. 2018.

FERRARI, V. M. **Estudo da pré-impregnado de resina epoxídica/fibra de carbono por meio das técnicas de DSC e DMTA.** 2005. 189 f. Tese (Doutorado em Ciência – Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

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

GARDINER, G. BMI and benzoxazine battle for future aerocomposites. **High performance Composites**, Cincinnati, v.22, n. 1, p.34, Jan. 2014. Disponível em: <<http://www.compositesworld.com/articles/bmi-and-benzoxazine-battle-for-futureoaaerocomposites>>. Acesso em: 05 Fev. 2017.

GREENE, J. P.; WILKES, J. O. **Polymer Engineering and Science.** Amhers. v..35, n.21, p. 1670, 1995

SHAH, P.; STEWARD, E.; YAZBAK, G. **Polymer Engineering and Science.** Amhers, v.34, n.15, p.1196, 1994.

HALLEY, P. J.; MACKAY, M. E. Chemorheology of thermosets: an overview. **Polymer Engeneering and Science**, Chichester, v.36, n.5, p.593-609, 1996.

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

HUMMEL, D. O. **Atlas of polymer and plastics analysis**. Munich: Verlag Chemie, 1984.671p.

HUNTSMAN. Advanced Materials: XU 35610 Benzoxazine Resin : Bisphenol A-based Benzoxazine. The Woodlands, 2014.

ISHIDA, H. **Development and fundamental understanding of polybenzoxazine resins: a class of ring-opening phenolic resins that expand upon polymerization**. Cleveland. 2014
Disponível em: <<http://www.fire.tc.faa.gov/pdf/chemlab/FAA14.PDF>>. Acesso em: 14 mar. 2017.

ISHIDA, H.; AGAG, T. **Handbook of benzoxazine resins**. Amsterdam: Elsevier Science Ltd. jul 2011

ISHIDA, H.; ALLEN, D.J. **Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.37, p. 4487-4495, 1996.

KAW, A. K.; **Mechanics of Composite Materials**. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida. 1997.

KISKAN, B.; AYDOGAN, B.; YAGCI, Y. Synthesis, characterization, and thermally activated curing of oligosiloxanes containing benzoxazine moieties in the main chain. **Journal of Polymer Science**, New York, v.47, p. 804-811, 2009. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pola.23197>>. Acesso em: 15 Mar. 2017.

KISKAN, B.; GHOSH, N, G.; YAGCI, Y. Polybenzoxazine-based composite as high performance materials. **Polymer Int. Society of Chemical Industry**, v.60, p 167-177, 2010. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pi.2961> >. Acesso em: 15 Mar. 2017.

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: 15 Mar. 2017.

LEE, J. K.; GILLHAM, J. K. Evolution of properties with increasing cure of a thermosetting Epoxy/Aromatic amine system: Physical ageing. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.90, p.2665-2675, 2003. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/app.12915>>. Acesso em: 15 Mar. 2017.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006.

MARTINS, A. P. **Delaminagem à fadiga em modo II de laminados compósitos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade de Aveiro. Portugal. Disponível em: <<https://ria.ua.pt/bitstream/10773/14343/1/DElaminagem%20%C3%A0%20fadiga%20em%20modo%20II%20de%20laminados%20comp%C3%B3sitos.pdf>>. Acesso em: 28 jun 2018.

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

Guaratinguetá, 2010. Disponível em: <
https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/103754/mazur_rl_dr_guara.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 28 jun 2018.

MONTORO, S. R. **Influência dos parâmetros de processamento por RTM no volume de vazios em compósitos carbono/epóxi**. 2014. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014. Disponível em: <
<https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/103728/000741157.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 28 jun 2018.

NEJAD, A. D.; FARROKHABADI, A.; JAFARI, S. R. An energy based approach for reliability analysis of delamination growth under mode I, mode II and mixed mode I/II loading in composite laminates. **International Journal of Mechanical Sciences**. v 145. p. 287–298., Tehran, 2018

NAKAMURA, M.; ISHIDA, H. **Synthesis and properties of a new crosslinkage telechelics with benzoxazine moiety at the chain end**. *Polymer*, Amsterdam, Elsevier, v.50, p. 2688-2695, 2009.

NOGUEIRA, C. L., **Obtenção e caracterização de compósitos termoplásticos avançados à base de matrizes de polipropileno reforçados com fibra de carbono**. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 256 f., 2004.

NOHARA, E.L. **Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos crfc aplicados na área de elementos de fricção**, 1998. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

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.

PEREIRA, A. C. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados**. 2011. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011. Disponível em: <
https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/94420/pereira_ac_me_guara.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 28 jun 2018.

PILATO, L.A.; MICHNO, M.J. **Advanced composite materials**. Berlin, Springer Verlag, 1994.

PIRES, G. **Materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/ dietilenotriamina modificado com um éster de silsesquioxano: propriedades mecânicas e térmicas**. 2006. 131f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006. Disponível em: < <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp011204.pdf>>. Acesso em: 28 jun 2018.

PRIME, R. B. **Thermosets in thermal characterization of polymeric materials**. London: Academic Press, 1981. 972 p.

RAJANISH, M; NANJUNDARADHYA, N. V; RAMESH, S. S.; An investigation on ILSS properties of unidirectional glass fibre /alumina nanoparticles filled epoxy nanocomposite at different angles of fibre orientations. **Procedia Materials Science** 2nd International Conference on Nanomaterials and Technologies., Bangalore. 2015. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812815002448>>. Acesso em: 28 jun 2018.

REGHUNADHAN N; BINDU, R.L.; NINAN, K.N. Addition curable phenolic resins based on ethynyl phenyl azo functional novolac polymer. **Progress in Polymer Science** , v.43, p 2609-2617, 2002.

REGHUNADHAN, N, C. P. Advances in addition-cure phenolic resins. **Progress in Polymer Science**, V.29, p 401-498, 2004.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C.; O Uso de Compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v.10, n.2, 2000.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais: tecnologia e prática**. São Paulo: Artliber Editora, 2011. 396 p.

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

SALERNO, G. Análise numérica de delaminação em materiais compósitos carbono-epóxi. **Tecnologia Metalúrgica, Materiais e Mineração.**, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 153-161, abr.-jun. 2013

SANTOS, A. M. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos a base de resina fenólica e fibra de vidro**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Departamento de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2008.

SANTOS, J. A. ; GARCIA, R. B. Estudo da adesão interfacial resina epóxi/fibra de carbono por medida de ângulo de contato. **Revista Pública**, Natal, v.3, 2007. Disponível em: <<http://www.periodicos.ufrn.br/ojs/index.php/publica/article/viewFile/103/99>>. Acesso em: 05 Mar. 2017.

SELA, N.; ISHAI, O. Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials: a review. **Composites Part A**, New Orleans, v. 20, n.5, p. 423-435. 1989. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010436189902115>>. Acesso em: 28 jun 2018.

SHIVAKUMAR, K. N.; PANDURANGA, R.; SKUJINS, J.; MILLER, S. Assessment of mode-II fracture tests for unidirectional fiber reinforced composite laminates. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Palo Alto, v. 34, n. 23, p. 1905-1925, 2015.

SMITH, A. L. **Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-Solving**. New York: John Wiley & Sons, 1979.

TAKEICHI, T.; UCHIDA, S.; INOUE, Y.; KAWAUCHI, T.; FURUKAWA, N. Preparation and properties of polymer alloys consisting of high-molecular-weight benzoxazine and bismaleimide. **High Performance Composites**, Cincinnati, v.26, n. 3, p.265-273, may 2014.

TITA, V. **Análise dinâmica teórica e experimental de vigas fabricadas a partir de materiais compósitos poliméricos reforçados**. 1999. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18135/tde-01062001-171428/pt-br.php>>. Acesso em: 28 jun 2018.

UNTEM, F.O. **Estudo da cinética de degradação da resina benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados**. 2015. 88 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015. Disponível em: <<http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/capelo/2016-05-23/000865265.pdf>>. Acesso em: 28 jun 2018.

VASCONCELOS, G. C. **Estudo da aplicabilidade do sistema pultrudado de fenólica/fibra de carbono em cabos condutores**. 2014. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/115612/000807349.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 28 jun 2018.

WANG, J. Y.; ISHIDA, H. Development of low-viscosity benzoxazine resins and their polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.86, p. 2953-2966, 2002.

ZHANG, K.; ISHIDA, H. Smart synthesis of high-performance thermosets based on orthoamide– imide functional benzoxazines. **Frontiers in Material Journal**, Lausanne. Disponível em: <<http://journal.frontiersin.org/Journal/10.3389/fmats.2015.00005/abstract>>. Acesso em: 13 fev. 2017.