

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ

Oberdan Martins Silva

**AVALIAÇÃO DO EFEITO AMBIENTAL NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO DE
PEEK/FIBRA DE CARBONO PROCESSADO VIA
MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE**

Taubaté-SP

2011

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ

Oberdan Martins Silva

**AVALIAÇÃO DO EFEITO AMBIENTAL NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO DE
PEEK/FIBRA DE CARBONO PROCESSADO VIA
MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre no curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté.

Área de Concentração: Tecnologia de materiais e processos de fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Evandro Luís Nohara

Taubaté-SP

2011

Ficha catalográfica elaborada pelo
SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas / UNITAU

S586a Silva, Oberdan Martins
Avaliação do efeito ambiental nas propriedades mecânicas do compósito de PEEK/fibra de carbono processado via moldagem por compressão a quente / Oberdan Martins Silva. - 2011.
132f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade de Taubaté, Departamento de Engenharia Mecânica, 2011.
Orientação: Prof. Dr. Evandro Luís Nohara, Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Compósito termoplástico. 2. PEEK. 3. Condicionamento ambiental. I. Título.

OBERDAN MARTINS SILVA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO AMBIENTAL NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO
COMPÓSITO DE PEEK/FIBRA DE CARBONO PROCESSADO VIA MOLDAGEM
POR COMPRESSÃO A QUENTE**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre no curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté.
Área de Concentração: Tecnologia de materiais e processos de fabricação.
Orientador: Prof. Dr. Evandro Luís Nohara

Data: 06 de setembro de 2011

Resultado: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Evandro Luís Nohara
Presidente da banca – Orientador

Universidade de Taubaté

Prof. Dr. Aluisio Pinto da Silva
Membro interno

Universidade de Taubaté

Assinatura _____

Prof. Dra. Liliana Burakowski Nohara
Membro externo

Universidade Estadual Paulista – UNESP

Assinatura _____

Dedico este trabalho como prova do amor que tenho à minha esposa Joelma, aos meus queridos pais, Helvécio e Maria José e à minha querida irmã Débora, que sempre me apoiaram e incentivaram para a realização deste feito.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Jesus, meu Senhor e meu Deus, que me deu saúde, paz e perseverança para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Evandro Luís Nohara pela atenção, paciência e sugestões importantes durante todo o curso, sem os quais não teria sido realizado.

À Universidade de Taubaté (UNITAU) pela oportunidade da realização do Curso de Mestrado Profissional em Engenharia Mecânica, na área de concentração Tecnologia de Materiais e Processos de Fabricação.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica da UNITAU, em especial, às secretárias da seção de pós-graduação, Helena Barros Fiorio e Ruth Nobuko Nakabayashi pelo pronto atendimento e dedicação.

À empresa Hexcel pelo fornecimento do semi-impregnado de PEEK/fibra de carbono.

À empresa ALLTEC Indústria de Componentes em Materiais Compósitos Ltda e à Eng. Juliana Machado da Mota, pela disponibilização da prensa utilizada na confecção dos compósitos, e aos técnicos Jarbas e Marcelo pelo apoio e colaboração na realização dos processamentos.

À Pesq. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende e técnica Andreza de Moura, da Divisão de Materiais (AMR), do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial/DCTA, pela viabilização das análises de DMTA.

Ao Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG) / Universidade Estadual Paulista - UNESP, pela viabilização dos equipamentos para ensaios de condicionamento higrotérmico, condicionamento por radiação ultravioleta e análises de DSC e TGA.

Agradeço a todos os colegas, parentes e amigos que de alguma forma contribuíram para a realização desta dissertação.

“Suba o Primeiro degrau com fé. Não é necessário que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo.”

Martin Luther King

RESUMO

A utilização de compósitos com matrizes termoplásticas na indústria aeronáutica aparece com forte tendência de utilização na construção de aeronaves, dado o seu potencial de produção a baixo custo, a sua possibilidade de reciclagem e a facilidade na execução de reparos. Dentre os polímeros termoplásticos utilizados em compósitos, o PEEK (poli(éter-éter-cetona)) tem atraído considerável interesse como um polímero avançado de engenharia, devido ao seu desempenho mecânico, que reforçado com fibras de carbono apresenta características de resistência mecânica desejáveis para serem utilizadas em estruturas de alto desempenho. Entretanto, os compósitos poliméricos podem apresentar mecanismos de degradação quando expostos a ambientes agressivos como a elevada temperatura e umidade e também, a radiação ultravioleta. Neste sentido, o objetivo do presente trabalho é avaliar a influência do condicionamento higrotérmico e da radiação ultravioleta na propriedade mecânica de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) e no comportamento viscoelástico (DMTA) do compósito termoplástico de PEEK/fibra de carbono, assim como, avaliar a influência dos parâmetros de processamento na obtenção do compósito via moldagem por compressão a quente. Os resultados mostram que no processamento, a utilização constante de pressão durante a etapa de resfriamento do compósito é fundamental para a sua consolidação, refletindo no ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (18,4 MPa). As análises viscoelásticas das amostras submetidas aos condicionamentos ambientais (higrotérmico e ultravioleta) mostram que o condicionamento que mais afetou o compósito foi o higrotérmico. As análises demonstraram que a temperatura de transição vítrea das amostras ensaiadas por condicionamento higrotérmico ($T_g=115\text{ }^\circ\text{C}$) foi muito afetada, comparativamente as amostras não condicionadas ($T_g=147\text{ }^\circ\text{C}$), indicando o efeito deletério do condicionamento higrotérmico nas amostras.

Palavras-chave: Compósito termoplástico, PEEK, condicionamento ambiental, propriedades mecânicas, análises viscoelásticas.

ABSTRACT

The use of thermoplastic matrix composites in the aerospace industry comes up with a strong tendency to use in airplane applications, because of potential low cost production, recyclability and making repairs facilities. Among the thermoplastic polymers used in composites, PEEK (poly(ether ether ketone)) has attracted considerable interest as an advanced engineering polymer due to its mechanical performance which reinforced with carbon fibers, provides mechanical strength characteristics desirable for use in high performance structures. However, polymeric composites can present degradation mechanisms when exposed to aggressive atmosphere such as high temperature and moisture, also ultraviolet (UV) radiation. This way, the aim of this study is to evaluate the influence of hygrothermal conditioning and ultraviolet radiation on the interlaminar shear strength (ILSS) mechanical property and the viscoelastic behavior (DMTA) of the PEEK/carbon fiber thermoplastic composite, and also to evaluate the processing parameters influence to make the composite via hot compression molding. The results show in this method that, the use of constant pressure is critical to its consolidation during the composite cooling step, reflecting the shear strength testing (18.4 MPa). The samples viscoelastic analysis subjected to the environmental conditioning (hygrothermal and UV) show that the hygrothermal conditioning the most affected the composite. Analysis showed that the samples glass transition temperature tested by hygrothermal conditioning ($T_g=115\text{ }^\circ\text{C}$) was very affected compared to non-conditioned samples ($T_g=147\text{ }^\circ\text{C}$), indicating the hygrothermal conditioning deleterious effect on the samples.

Keywords: Thermoplastic composite, PEEK, environmental conditioning, mechanical properties, viscoelastic analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Linha do tempo dos materiais compósitos termoplásticos na aviação comercial	20
Figura 2 – (a) Bordo de ataque da asa do Airbus A380; (b) Soldagem por resistência do bordo de ataque	21
Figura 3 – Painel do piso da caverna de pressão das aeronaves Gulfstream G550 e G650.....	22
Figura 4 – Leme obtido com compósito termoplástico do novo jato executivo Gulfstream G650 soldado por indução.....	23
Figura 5 – Longarina do piso em compósito termoplástico de PEKK/fibra de carbono .	24
Figura 6 – Junta de topo (<i>butt joint</i>) entre a nervura reforçadora com a longarina	24
Figura 7 – Seção transversal da junta de topo com a adição de um raio na base	24
Figura 8 – (a) viga com a alma em forma de onda senoidal com junta de topo com a flange; (b) Painel de revestimento integrado com os reforçadores em forma de “T”	25
Figura 9 – Tipos de moléculas poliméricas: a) linear; b) ramificado; c) com ramificações em estrela; d) escalar; e) grafitizado ou enxertado; f) semi-escalar; g) com ligações cruzadas ou reticulado.....	32
Figura 10 – Gráfico esquemático da variação do módulo de elasticidade em função da temperatura para vários tipos de polímeros.	33
Figura 11 – Gráfico esquemático das movimentações moleculares de um polímero no estado amorfo, considerando as variações de módulo de elasticidade em função da temperatura	35
Figura 12 – Ilustração representativa da mobilidade segmental resultante da movimentação conjunta entre segmentos envolvendo 20 a 50 ligações	36
Figura 13 – Tipos de configuração de cadeia para polímeros termoplásticos (a) linear (b) ramificada.....	38
Figura 14 – Representação de um polímero com ligações cruzadas	43
Figura 15 – Ocorrência de antiplastificação quando baixos teores de DOP são adicionados ao PVC	48
Figura 16 – Efeito da natureza do plastificante na magnitude da antiplastificação do PVC	49

Figura 17 – Estrutura química do PEEK.....	56
Figura 18 – Valores do Índice Térmico Relativo (RTI) conforme norma UL 746B	56
Figura 19 – Exemplo de puxador de porta em compósito polimérico PEEK.....	58
Figura 20 – Prendedores em compósito polimérico PEEK	58
Figura 21 – Tampa de orifício de inspeção em compósito polimérico PEEK.....	59
Figura 22 – Carenagem do Pilone em compósito polimérico de PEEK.....	59
Figura 23 – Calotas do sistema de monitoramento dos freios do avião Boeing 777	60
Figura 24 – Principais tipos de tecidos utilizados para materiais compósitos.....	61
Figura 25 – Resumo das tecnologias de fabricação de compósitos termoplásticos	64
Figura 26 – Efeito da temperatura e umidade na resistência à tração em laminados termorrígido seco e úmido de AS4/3501-6 a $\pm 45^\circ$	68
Figura 27 - Efeito do tempo de exposição à radiação ultravioleta na elongação máxima do polipropileno	69
Figura 28 - Efeito do tempo de irradiação por ultravioleta na fração de gel do PEBD ...	70
Figura 29 – Representação da fase matriz e da fase fibra em um material compósito, com a fibra intermediária rompida	72
Figura 30 – Representação da matriz suportando as fibras e resistindo ao carregamento em um material compósito sob compressão	73
Figura 31 – Diferentes planos de separação de compósitos reforçados com fibras contínuas. (a) fratura intralaminar, (b) fratura interlaminar e (c) fratura translaminar	74
Figura 32 – Representação do ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar de três pontos " <i>short beam</i> "	76
Figura 33 – Modos de falhas possíveis de ocorrer em amostras ensaiadas por cisalhamento interlaminar ILSS	77
Figura 34 – Representação das funções senoidais da deformação aplicada (γ) e da tensão resposta (σ) para materiais: (a) elásticos lineares, (b) viscosos lineares e (c) viscoelásticos	79
Figura 35 – Fluxograma com as etapas executadas no presente trabalho.	82
Figura 36 – Configuração do tecido tipo <i>twill weave</i> do semi-impregnado PEEK/ fibra de carbono.....	83
Figura 37 – Fotografia do tecido semi-impregnado de PEEK/fibra de carbono	83

Figura 38 – Prensa hidráulica utilizada para o processamento via moldagem por compressão a quente dos compósitos de PEEK / fibra de carbono	84
Figura 39 – Detalhe da prensa hidráulica adaptada com placas equipadas com resistências cilíndricas e termopares para controle eletrônico do aquecimento	85
Figura 40 – Moldes utilizados para a consolidação dos compósitos processados via moldagem por compressão a quente: a) parte inferior - fêmea e b) parte superior – macho.....	86
Figura 41 – Representação do recorte do compósito consolidado para obtenção dos corpos de prova.....	86
Figura 42 – Ciclo de consolidação proposto para a moldagem por compressão a quente do compósito de PEEK/fibra de carbono.....	87
Figura 43 – Câmara de condicionamento higrotérmico	89
Figura 44 – Câmara de radiação ultravioleta (UV)	90
Figura 45 – Equipamento TA Instruments - 2980 TMA V1.7B.....	91
Figura 46 – Equipamento DSC Seiko Exstar 6000 - DSC 6220	93
Figura 47 – Analisador Termogravimétrico Seiko Exstar 6000 – TG/DTA 6200.....	94
Figura 48 – Máquina de ensaios universal, preparada para o ensaio de ILSS.....	95
Figura 49 – Estereoscópio da marca ausJENA.....	97
Figura 50 – Microscópio óptico ausJENA.....	98
Figura 51 – Ciclo termo-mecânico do processamento utilizado na consolidação dos compósitos.....	100
Figura 52 – Imagem obtida por microscopia óptica do compósito termoplástico de PEEK/fibra de carbono.....	104
Figura 53 – Estereoscopia do corpo de prova processado, logo após ILSS.....	107
Figura 54 – Estereoscopia do corpo de prova após o condicionamento higrotérmico e após ILSS.....	107
Figura 55 – Estereoscopia do corpo de prova após o condicionamento UV e após ILSS.....	108
Figura 56 – Gráfico de DMTA do compósito utilizado como referência.....	109
Figura 57 – Gráfico de DMTA do compósito resultante do condicionamento higrotérmico.....	111

Figura 58 – Gráfico de DMTA do compósito resultante do condicionamento por radiação ultravioleta	112
Figura 59 – Curva DSC do semipreg PEEK/fibra de carbono utilizado como referência, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio	114
Figura 60 – Curva DSC do compósito PEEK/fibra de carbono resultante do condicionamento higrotérmico.....	116
Figura 61 – Curva DSC do compósito PEEK/fibra de carbono resultante do condicionamento por radiação ultravioleta.	117
Figura 62 – Gráfico de TGA/DTA do compósito utilizado como referência.....	120
Figura 63 – Gráfico de TGA/DTA do compósito resultante do condicionamento higrotérmico.....	121
Figura 64 – Gráfico de TGA/DTA do compósito resultante do condicionamento por radiação ultravioleta.	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de alguns polímeros termoplásticos com as suas respectivas morfologias e temperaturas de transição vítrea (T_g).....	42
Tabela 2 – Propriedades típicas para os principais tipos de fibras de carbono comercial	53
Tabela 3 – Matrizes termoplásticas com algumas propriedades típicas.....	55
Tabela 4 – Efeitos do ciclo de processamento nas propriedades do PEEK	57
Tabela 5 – Resistência ao cisalhamento aproximado de laminados de PEEK/fibra de carbono com base em 61% em volume de fibra de carbono de alta resistência.....	75
Tabela 6 – Taxas de aquecimento do molde utilizadas para o processamento dos compósitos de PEEK/fibra de carbono por moldagem por compressão a quente	100
Tabela 7 – Valores de massa e volume de matriz e de reforço obtidos a partir da técnica de digestão ácida após o processamento.	102
Tabela 8 – Resultados experimentais da resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos processados em moldagem por compressão a quente. Valores médios obtidos por 5 corpos de prova de cada condição.	105
Tabela 9 – Resultados do comportamento dinâmico-mecânico do compósito de PEEK/fibras de carbono em função da temperatura, antes e após os condicionamentos ambientais, em câmaras de climatização higrotérmica e de radiação ultravioleta.	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AMR	- Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
DCTA	- Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DMTA	- <i>Dynamic Mechanical Thermal Analysis</i> (análise térmica dinâmico-mecânica)
DTA	- <i>Differential Thermal Analysis</i>
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
E*	- Módulo complexo
E'	- Módulo elástico
E''	- Módulo de dissipação viscosa
HDPE	- <i>High-density polyethylene</i>
IAE	- Instituto de Aeronáutica e Espaço
ILSS	- <i>Interlaminar Shear Strength</i> (resistência ao cisalhamento interlaminar)
LDPE	- <i>Low-density polyethylene</i>
MOLP	- Microscopia óptica de luz polarizada
PA	- poliamida
PAI	- poli(amida-imida)
PAN	- poli(acrilonitrila)
PBI	- polibenzimidazila
PC	- policarbonato
PE	- polietileno
PEEK	- poli(éter-éter-cetona)
PEI	- poli(éter-imida)
PEK	- poli(éter-cetona)
PEKK	- poli(éter-cetona-cetona)
PET	- poli(etileno tereftalato)
PI	- poliimida
PMMA	- poli(metacrilato de metila)
PP	- polipropileno
PPS	- poli(sulfeto de fenileno)

PREPREG	- pré-impregnado
PS	- poliestireno
PSU	- polisulfona
PTFE	- poli(tetrafluoro-etileno)
PVC	- poli(cloreto de vinila)
SEMIPREG	- semi-impregnado
Tan δ	- amortecimento mecânico ou atrito interno
TAPAS	- <i>Thermoplastic Affordable Primary Aircraft Structure</i>
T _c	- temperatura de cristalização
T _g	- temperatura de transição vítrea
TGA	- análise termogravimétrica
T _m	- Temperatura de fusão
γ	- deformação aplicada (função senoidal)
σ	- tensão resposta (função senoidal)
$\sigma_{\text{máx}}$	- carga máxima de ruptura

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	15
1. INTRODUÇÃO	19
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	19
1.2. OBJETIVO	28
1.3. JUSTIFICATIVA	28
1.4. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	29
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1. POLÍMERO	30
2.1.1. Polímero Termoplástico	32
2.1.2. Temperatura de Transição Vítrea	34
2.1.3. Polímero Termoplástico Amorfo	39
2.1.4. Polímero Termoplástico Semicristalino	40
2.1.5. Polímero Termorrígido	42
2.2. ADITIVOS	43
2.2.1. Plastificantes	44
2.2.2. Mecanismo de plastificação	46
2.2.3. Antiplastificação	47
2.3. COMPÓSITOS	50
2.3.1. Compósitos termoplásticos	51
2.3.2. Fibras de carbono	52
2.3.3. Matriz	54
2.3.3.1. Matriz termoplástica de PEEK	55
2.3.4. Tecidos impregnados com matriz polimérica	60
2.3.5. Processamento de compósito termoplástico	62
2.4. EFEITOS AMBIENTAIS	65
2.4.1. Fotodegradação de polímeros	69
2.5. PROPRIEDADES MECÂNICAS	71
2.5.1. Resistência ao Cisalhamento	72
2.5.1.1. Ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar	76
2.5.2. Comportamento dinâmico – mecânico	77
3. MATERIAIS E MÉTODOS	81
3.1. MATERIAIS	82
3.2. PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS	84

3.2.1.	Processamento do compósito	84
3.2.2.	Condicionamento higrotérmico	88
3.2.3.	Condicionamento por radiação ultravioleta (UV)	89
3.2.4.	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)	90
3.2.5.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	92
3.2.6.	Análise termogravimétrica (TGA)	93
3.2.7.	Resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)	95
3.2.8.	Cálculo do volume de fibras, matriz e vazios	96
3.2.9.	Estereofotomicroscopia	97
3.2.10.	Microscopia óptica	97
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	98
4.1.	CICLO DO PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO	98
4.1.1.	Avaliação do processamento - digestão ácida	101
4.2.	ANÁLISE MORFOLÓGICA	103
4.3.	CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DO COMPÓSITO	104
4.3.1.	Resistência ao cisalhamento interlaminar	104
4.3.2.	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)	108
4.3.3.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	113
4.3.4.	Análise termogravimétrica (TGA)	118
	CONCLUSÕES	124
4.4.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
4.5.	PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA	125
	REFERÊNCIAS	126

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O mercado da aviação está cada vez mais competitivo e agressivo e a indústria aeronáutica está constantemente à procura de materiais que visem à redução de custos operacionais das companhias aéreas, como a diminuição da manutenção, associada à elevada confiabilidade operacional da aeronave e aos componentes de baixa densidade, que também, atendam aos severos requisitos de resistência mecânica em serviço. Essas características fazem dos materiais compósitos desejáveis em estruturas primárias e secundárias de aeronaves civis e militares. Esta tendência de utilização de materiais compósitos na aviação civil pode ser observada nos novos projetos das empresas Boeing e Airbus com os aviões 787 “*Dreamliner*” e A380, respectivamente. Os materiais compósitos representam aproximadamente 50% do peso do Boeing 787, incluindo a maior parte da fuselagem e asa (DANIEL, 2005; REZENDE, 2007).

Dentro deste contexto, diante da grande quantidade de materiais disponíveis para uso em engenharia, os materiais compósitos com matrizes termoplásticas surgem como uma excelente opção, pois além de apresentar uma baixa massa específica ($< 2,0 \text{ g/cm}^3$), apresentam também um potencial de produção a baixo custo, possibilidade de reciclagem da matéria prima e a praticidade de estocagem em temperatura ambiente (DANIEL, 2005). O uso de compósitos termoplásticos reforçados com fibras contínuas tem sido ampliado no setor aeroespacial, devido, principalmente, à redução drástica da fadiga, maiores valores de resistências ao impacto e ao fogo, baixa absorção de umidade, temperatura de serviço mais elevada e grande versatilidade na produção em série, exibindo propriedades mecânicas iguais ou superiores às apresentadas pelos compósitos termorrígidos. No setor aeronáutico, o uso de compósitos termoplásticos é promissor na construção de fuselagens, permitindo com isto uma redução de peso em torno de 25%, em relação às estruturas metálicas hoje utilizadas (REZENDE, BOTELHO, 2000).

A constante necessidade de redução de peso em aeronaves e estruturas espaciais tem continuamente impulsionado a tecnologia de processamento de compósitos estruturais. A maior facilidade de obtenção de peças com geometrias

complexas e flexibilidade de projeto na concepção de peças com estruturas integradas, têm acarretado na redução do número de componentes aeroembarcados e vem impulsionando o desenvolvimento da tecnologia de processamento de compósitos poliméricos. A Figura 1 mostra que as aplicações estão evoluindo a cada nova aeronave (COMPOSITESWORLD, 2011).

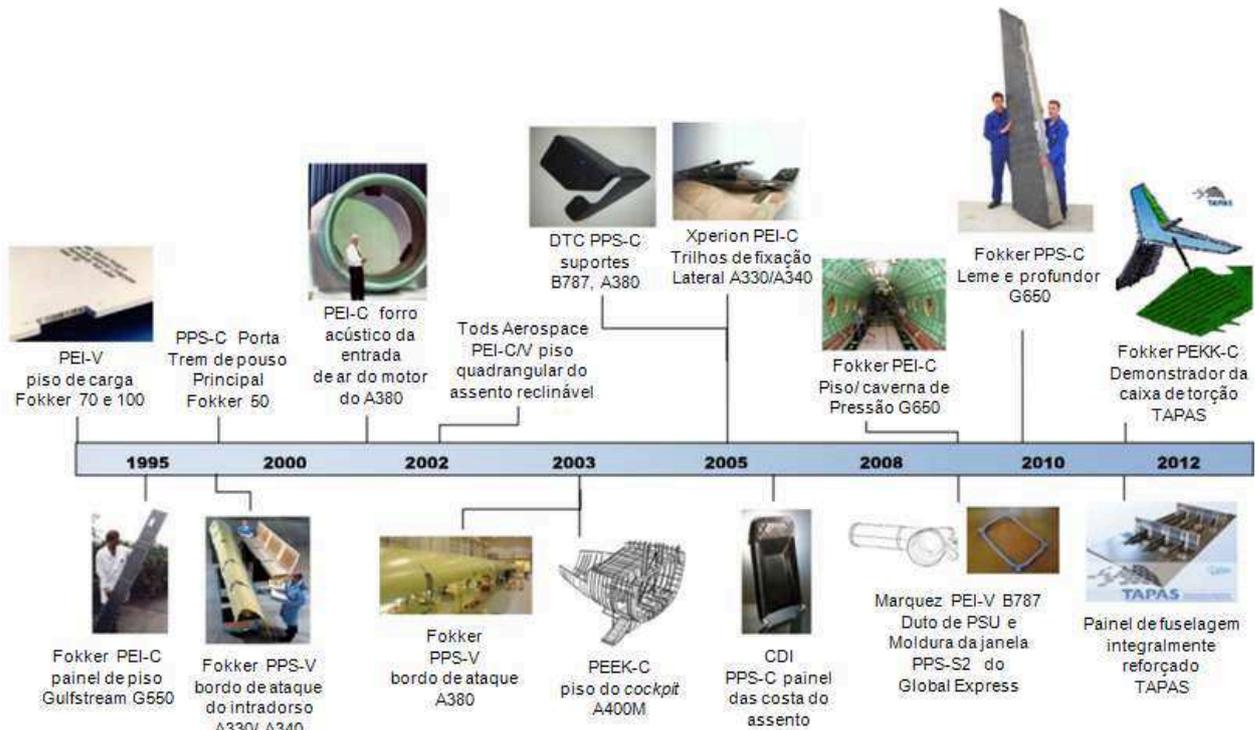


Figura 1 – Linha do tempo dos materiais compósitos termoplásticos na aviação comercial (COMPOSITESWORLD, 2011).

Os processos atuais de fabricação correspondem de 50 a 60% do valor final de uma peça em compósito. Por este motivo, esse é um assunto que desperta significativa atenção tanto dos processadores quanto da comunidade científica, que atuam nesta área do conhecimento, tendo em vista a redução final do custo de processamento dos compósitos poliméricos (REZENDE, BOTELHO, 2000).

Atualmente, dois processos tecnológicos estão sendo aprimorados, de modo a ampliar o uso deste tipo de compósitos sem, no entanto, onerar em demasia os custos com a aquisição de novas ferramentas de moldagem. O primeiro processo, conhecido como termoformagem de lâminas, consiste em laminar os semi-impregnados e pré-consolidá-los por prensagem a quente. Estes laminados são, então, cortados e

moldados na obtenção da peça. O segundo processo é conhecido como consolidação *in-situ*, o qual utiliza a laminação contínua e a consolidação direta da peça. Hoje, estes compósitos estão sendo utilizados na obtenção de componentes externos, como portas de aeronaves da Boeing e Airbus (REZENDE, BOTELHO, 2000; REZENDE, 2007; MAZUR, 2010; FOKKER, 2011).

A viabilidade da tecnologia de termoplásticos tem sido comprovada por um número crescente de aplicações na produção, onde peças e conjuntos podem ser encontrados no estado da arte em aeronaves. Exemplos são encontrados em novos aviões, como os bordos de ataque das asas do avião A380, onde incluem conceitos de multi-nervuras, feitos a partir de compósitos de PPS (poli(sulfeto de fenileno))/fibra de vidro da empresa Ten Cate, fixados por solda, conforme apresentado nas Figura 2 (a) e (b) (JEC, 2010).



Figura 2 – (a) Bordo de ataque da asa do Airbus A380; (b) Soldagem por resistência do bordo de ataque (JEC, 2010).

Peças estruturais de responsabilidade primária em compósitos termoplásticos é uma área em que incursões foram feitas recentemente. Por exemplo, o piso da caverna de pressão, das aeronaves Gulfstream G550 e G650 (Figura 3), é formado por uma série de estruturas sanduíche de PEI (poli(éter imida))/fibra de carbono estruturalmente colados com os reforçadores e moldados por compressão (JEC, 2010).



Figura 3 – Painel do piso da caverna de pressão das aeronaves Gulfstream G550 e G650 (JEC, 2010).

A Airbus produz o piso do *cockpit* do avião A400M em compósitos termoplásticos. Esforços vêm sendo a fim de avançar a tecnologia de solda em compósito termoplástico para aplicação em superfícies de controle primário de aviões (*aileron*, leme e profundor). As multi-nervuras da estrutura do caixão torsional do leme e do profundor do novo jato executivo Gulfstream G650 são soldados por indução (Figura 4). O profundor e o leme com 6m e 4m de comprimento, respectivamente, são montados por meio de solda por indução em compósito termoplástico de PPS/Fibra de carbono. Normalmente, uma estrutura de multi-nervura resultaria em uma montagem de alto custo, o que não é o caso, devido ao processo de soldagem como a principal tecnologia de montagem. Nervuras moldadas por compressão a quente e duas longarinas são soldadas ao revestimento por um processo de solda por indução robotizada. Ferramentas especiais garantem que a área fundida seja limitada na interface da solda.

O potencial mercado para a inovação é amplo, com aplicações que incluem superfícies de controle, tais como lemes, profundos, *ailerons* e *spoilers* para uma ampla gama de aeronaves. Outros conjuntos soldados, tais como painéis reforçados da fuselagem ou bordos de ataque e de fuga também são possíveis com esta tecnologia e atualmente estão sendo pesquisados (JEC, 2010).



Figura 4 – Leme obtido com compósito termoplástico do novo jato executivo Gulfstream G650 soldado por indução (JEC, 2010).

O projeto da estrutura multi-nervura de PPS/fibra de carbono da Ten Cate Advanced Composite é 10% mais leve e 20% mais barato do que o projeto predecessor de estrutura sanduíche epóxi/fibra de carbono. A substituição de parafusos e ligações adesivas, por solda, é um fator importante na redução de custos, assim como a nervura moldada por compressão a quente e a fácil consolidação/*layup* dos revestimentos e longarinas (JEC, 2010).

Em 2003, uma longarina do piso de um avião (Figura 5) foi desenvolvida utilizando fita (*tape UD (unidirectional)*) de PEKK (poli(éter-cetona-cetona))/fibra de carbono da empresa Cytec. Este produto (*tape UD*) possui uma alta produtividade e é adequado para a aeronáutica, deste modo, foi escolhido o método *layup* para fazer as pré-formas da alma e da flange da longarina. Assim, estes são fundidos juntos e unem-se em um processo chamado de consolidação *in-situ*. Durante o desenvolvimento do componente da longarina em forma de “I”, um método foi procurado para simplificar a fabricação de um grande número de nervuras reforçadoras. A solução foi uma união tipo junta de topo (*butt joint*) entre um laminado plano e a longarina em forma de “I” por consolidação *in-situ* (Figura 6). Isto provou ser uma solução eficaz, muito mais simples de fabricar do que o projeto inicial, com o reforçador moldado por compressão a quente. A resistência da junta de topo foi posteriormente otimizada pela adição de um raio na base da junta usando um molde de injeção de preenchimento, conforme Figura 7 (JEC, 2010).



Figura 5 – Longarina do piso em compósito termoplástico de PEKK/fibra de carbono (JEC, 2010).



Figura 6 – Junta de topo (*butt joint*) entre a nervura reforçadora com a longarina (JEC, 2010).

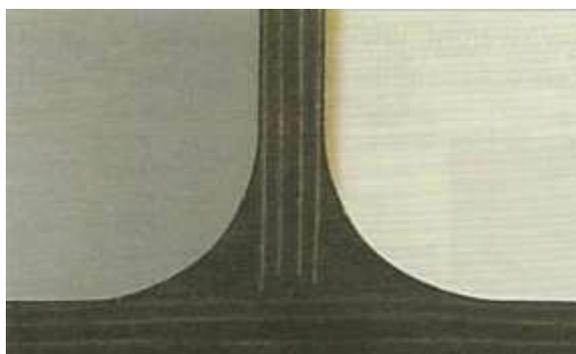


Figura 7 – Seção transversal da junta de topo com a adição de um raio na base (JEC, 2010).

O desenvolvimento do sistema de junta de topo abriu uma nova gama de possibilidades de projetos inovadores, como uma viga com a alma em forma de onda senoidal (Figura 8-a), que normalmente não é fácil de conseguir em compósitos. Outro projeto que surgiu com o conceito de junta de topo foi um painel de revestimento com os reforços integrados. Os reforços em forma de “T” são feitos a partir da pré-forma plana e consolidado *in-situ* com o revestimento. O conceito deste painel reforçado foi desenvolvido e testado com sucesso, em teste simultâneo de cisalhamento e de compressão pelo laboratório aeroespacial nacional holandês em 2008 (Figura 8-b) (JEC, 2010).



Figura 8 – (a) viga com a alma em forma de onda senoidal com junta de topo com a flange; (b) Painel de revestimento integrado com os reforçadores em forma de “T” (JEC, 2010).

A indústria e os institutos holandeses, mais a Airbus têm trabalhado em cooperação na área de compósitos termoplásticos desde 2005. Esta cooperação foi intensificada em 2009. Abordado pela Airbus, o ministério de assuntos econômicos holandês iniciou um grupo de empresas e institutos holandeses que juntamente com a Airbus lançaram em 4 anos um projeto chamado TAPAS (Thermoplastic Affordable Primary Aircraft Structure). O objetivo do projeto TAPAS é criar a tecnologia em compósito termoplástico necessária para produzir grandes estruturas primárias de aeronaves para programas futuros. Processos de fabricação, materiais, projetos conceitos e ferramentas deverão ser desenvolvidos em um alto nível de prontidão tecnológica. Produtos para testes em escala real estão sendo desenvolvidos como parte deste esforço. Os desafios tecnológicos incluem: desenvolvimento e qualificação de materiais adequados, união de peças tipo junta de topo, tecnologias de fabricação

como soldagem de fibras, moldagem por compressão a quente e “*fiber placement*” (JEC, 2010).

Os parceiros no projeto TAPAS são: a Airbus, Fokker Aerostructures, Ten Cate Advanced Composites, Centro de Tecnologia Airborne, Grupo KVE Composites, DTC (*Dutch Thermoplastic Composites*), Technobis Fibre Technologies, Universidade Técnica de Delft e da Universidade de Twente. Em paralelo o laboratório aeroespacial nacional da Holanda realiza projetos de pesquisa e programas de testes relacionados com o projeto TAPAS (JEC, 2010).

Atualmente, dentre os polímeros termoplásticos de alta temperatura mais utilizados no campo aeroespacial são o PPS com o início de sua comercialização em 1973, o PEI que vem sendo usado desde 1982 e o PEEK (poli(éter-éter-cetona)), que começou a ser comercializado no início década de 1980. Desses polímeros, o PEEK tornou-se um dos mais conhecidos e utilizados (HANSMANN, 2003). Em função de seu caráter cristalino e de sua morfologia, as propriedades de tenacidade e impacto do PEEK são atrativas (NOHARA, 2005). Destacam-se também os polímeros poliamida, poliimidas e o polisulfona, atendendo a requisitos de resistência mecânica na faixa de -60 °C a 200 °C (REZENDE, BOTELHO, 2000).

O PEEK apresenta sinais de crescimento do consumo no Brasil. Depois da Solvay e da Evonik (antiga Degussa) apresentarem suas versões do polímero ao País, a empresa Victrex, inventora do termoplástico PEEK e primeira no ranking mundial, com fatia de 90% do mercado, passa a atuar diretamente no Brasil. Porém, seus produtos de PEEK e derivados na forma de pó, *pellets*, fitas, filmes, espumas e revestimentos, já eram processados no mercado brasileiro e em outros países da América do Sul, pela parceira global e fabricante de semi-acabados Ensinger, maior processadora do polímero há quase uma década no Brasil, onde liderou o desenvolvimento de aplicações para alguns plásticos de alto desempenho (AZEVEDO, RETO, 2010).

Há dois anos, a Victrex acordou com a sua parceira uma ênfase ao desenvolvimento do mercado sul-americano de PEEK, para delinear mais precisamente seu potencial. Esse movimento ocorreu em outros mercados, casos de China e Japão, em decorrência de uma nova estratégia de atuação, buscando descentralizar o foco restrito aos Estados Unidos e Europa. A Victrex busca em 2011

vender entre 30 t a 50 t de PEEK. Essa rápida expansão é lastreada pela entrada da empresa em segmentos nos quais não competia, como para revestimentos e filmes. O material ainda é caro (há *grades* na faixa de US\$ 100/kg), mas possui propriedades que o posicionam no topo da pirâmide em desempenho de plásticos: temperatura de transição vítrea (T_g) de 143 °C; temperatura de fusão (T_f) de 345 °C; HDT (heat deflection temperature) de 315 °C e temperatura de uso contínuo de 250 °C. A resistência à tração pode chegar a 200 MPa, o único produto químico que o degrada é o ácido sulfúrico concentrado (AZEVEDO, RETO, 2010).

Apesar das vantagens que motivam a utilização dos materiais compósitos na indústria aeroespacial, essa classe de materiais apresenta algumas desvantagens em comparação aos metais quanto à susceptibilidade aos danos, que perde muito de sua integridade estrutural quando isso ocorre. Os danos podem ocorrer durante o processamento da matéria prima, durante a fabricação da peça, manuseio, transporte, armazenagem, manutenção ou em serviço. Os danos também podem ser causados por outras formas, como as descontinuidades das fibras, a porosidade, as delaminações, as áreas pobres ou ricas em resina ou em operações que envolvam abrasão, erosão, impacto de granizo, pedras e pássaros. Um ponto importante a destacar é que os danos nem sempre são visíveis, mas podem reduzir a resistência do componente significativamente. E, os componentes podem ficar expostos a severas condições ambientais, podendo o material sofrer diversos tipos de degradação. As principais agressões ambientais são causadas pela radiação ultravioleta proveniente do sol, umidade relativa do ar e temperatura, tais agressões ambientais quando associadas a esforços mecânicos, como tração, compressão e cisalhamento, podem conduzir a uma sinergia com os mecanismos de degradação, havendo um aumento significativo da degradação de suas propriedades físicas e mecânicas, levando ao colapso a estrutura do material (CÂNDIDO, 2001; COSTA, 2002; REZENDE, 2007; MAZUR, 2010).

Nesse contexto, com o objetivo de avaliar o desempenho mecânico dos materiais compósitos aplicados na área estrutural, a caracterização mecânica vem sendo realizada por meio dos ensaios mecânicos de tração, compressão e cisalhamento. Porém, muitas vezes esses ensaios não são suficientes para entender claramente como os efeitos ambientais atuam na interface entre a fibra de reforço e a

matriz polimérica. Os ensaios dinâmico-mecânicos têm a vantagem de simular uma situação real na qual o compósito poderá ser submetido em serviço, como por exemplo, os esforços mecânicos que ocorrem durante o voo devido à vibração da estrutura causada pela turbulência da aeronave, isto sob a influência da temperatura. Esse tipo de ensaio permite ainda um melhor entendimento de como os efeitos ambientais atuam na interface fibra/matriz (BRITO JUNIOR, 2007; MAZUR, 2010).

1.2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo:

- Estudar e avaliar as variáveis do processamento via moldagem por compressão a quente dos compósitos de PEEK/fibra de carbono, a partir de matéria prima semi-impregnada (semipregs).
- Estudar e avaliar o efeito dos condicionamentos ambientais (higrotérmico e ultravioleta) no comportamento mecânico (resistência ao cisalhamento interlaminar), viscoelástico (DMTA) e térmico (DSC e TGA) dos compósitos processados.

1.3. JUSTIFICATIVA

De maneira geral dentre as inúmeras razões que justificam a execução do presente trabalho as principais são destacadas a seguir:

- Apresentar influência dos efeitos ambientais (radiação ultravioleta e efeito higrotérmico) nas propriedades térmicas, mecânicas e viscoelásticas de compósitos termoplásticos de PEEK/fibra de carbono;
- Contribuir para o aprimoramento do processamento via moldagem por compressão a quente de compósitos termoplásticos com matriz polimérica de alto desempenho;
- Contribuir para o aumento da capacitação científica e técnica na área de processamento e de condicionamento ambiental em compósitos termoplásticos;
- Contribuir com o setor industrial (transporte/energia/esporte e lazer) por meio de estudos e avaliações do processamento e condicionamentos ambientais do compósito de PEEK/fibra de carbono, pois apresenta utilização promissora,

porém ainda pouco explorada na literatura e conseqüentemente pouco aplicada industrialmente.

1.4. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O conteúdo desta dissertação é composto, além da Introdução, de mais quatro capítulos a seguir apresentados.

Capítulo 2 – Revisão da Literatura: reúne a revisão da literatura sobre os polímeros termoplásticos e termorrígidos, matriz polimérica de PEEK, materiais compósitos termoplásticos, fibras de reforço e semi-impregnados. Reúne também, processos de conformação com ênfase em moldagem por compressão a quente e condicionamento ambiental (higrotérmico e UV) e uma revisão sucinta do ensaio mecânico de cisalhamento (ILSS) e viscoelástico utilizados neste trabalho.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos: apresenta os materiais e os respectivos métodos experimentais utilizados neste trabalho de pesquisa, como: tecido semi-impregnado de PEEK/fibra de carbono; equipamentos para os condicionamentos ambientais (higrotérmico e UV); microscopia óptica; estereofotomicroscopia; prensa hidráulica. Apresenta também, a avaliação mecânica, como análise térmica e termo dinâmico-mecânica e o ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar, com a sua relativa digestão ácida.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão: são discutidos todos os resultados obtidos neste trabalho, destacando-se a avaliação do processamento do compósito e a influência que os condicionamentos higrotérmicos e por radiação UV exerceram sobre as propriedades mecânicas e viscoelásticas do compósito de PEEK/fibras de carbono.

Capítulo 5 – Conclusões: reúne as conclusões do presente trabalho. E também estão descritas as sugestões para trabalhos futuros e a produção técnico-científica gerada com o presente trabalho.

Referências Bibliográficas: reúne a bibliografia utilizada no presente trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMERO

Polímero é uma macromolécula composta por dezenas de milhares unidades de repetição. A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Estes meros são ligados por ligação covalente. A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero, ou seja, uma molécula com uma unidade (mono) de repetição. Dependendo da estrutura química (tipo de monômero), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, pode-se dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras (CANEVAROLO, 2004).

A partir das unidades de repetição (meros) unidas por ligações primárias fortes, são formadas as cadeias poliméricas ou macromoléculas. Essas ligações são chamadas intramoleculares, porque são referentes às ligações dentro de uma mesma molécula, são normalmente do tipo covalente. O outro tipo de ligação são as chamadas de ligação intermoleculares, que são ligações por forças secundárias fracas entre as distintas cadeias poliméricas ou segmentos de uma mesma cadeia. As ligações moleculares primárias ou intramoleculares podem ser de vários tipos: as ligações iônicas ou eletrovalentes, onde um átomo com apenas um elétron na camada de valência cede este elétron para outro átomo com sete elétrons em sua última camada, neste caso ambos vão satisfazer a regra dos octetos. Essas ligações iônicas ocorrem nos termoplásticos contendo grupos carboxílicos ionizáveis. As ligações coordenadas, onde um átomo contribui com um par de elétrons para a formação da ligação, ocorre em polímeros inorgânicos ou semi-orgânicos. As ligações metálicas que são pouco comuns em polímeros, ocorrem quando íons metálicos são incorporados ao polímero. A ligação covalente, onde consiste o compartilhamento de dois elétrons entre os átomos, é a ligação mais comum em polímeros determinando as forças intramoleculares. Ligações covalentes normalmente envolvem curtas distâncias e altas energias, em uma faixa próxima de 1,5 angstroms e 100 Kcal/mol. As ligações moleculares secundárias ou intermoleculares entre segmentos de cadeias poliméricas aumentam com a presença de grupos polares e diminuem com aumento da distância entre moléculas. Diferentemente do caso anterior, esses encontram-se em uma faixa

próxima de 3 Angstrom e apenas 5 Kcal/mol. Estas ligações podem ser de dois tipos: forças de van der Waals e ligações de Hidrogênio. As forças de van der Waals podem ser do tipo interação dipolo-dipolo, interação dipolo-dipolo induzido e forças de dispersão (CANEVAROLO, 2004).

Na prática, as forças intramoleculares vão determinar, por meio do arranjo das unidades de repetição, a estrutura química e o tipo de cadeia polimérica, o que influenciará na rigidez / flexibilidade do polímero e na sua estabilidade térmica, química e fotoquímica. As forças intermoleculares por sua vez vão determinar decisivamente a maioria das propriedades físicas do polímero, como a temperatura de fusão cristalina, a solubilidade, a cristalinidade, a difusão, a permeabilidade a gases e vapores, a deformação e escoamento, envolvendo em todos os casos a quebra e a formação das ligações intermoleculares. Conseqüentemente, quanto mais fortes forem essas forças, maior a atração entre as cadeias, o que torna mais difícil qualquer evento que envolva a separação ou o fluxo de uma cadeia sobre a outra (LUCAS, 2001).

As cadeias poliméricas podem apresentar variações quanto à forma como os meros se repetem ao longo da cadeia. Quando os meros são ligados entre si formando uma entidade contínua, como um fio, a cadeia é linear; quando as unidades são conectadas de forma tridimensional formando uma rede (ou mais redes unidas), o polímero é reticulado ou contém ligações cruzadas (as cadeias estão unidas covalentemente); e quando uma cadeia possui ramificações laterais, o polímero é chamado de ramificado ou não-linear. Existem diferenças fundamentais nos comportamentos físico e físico-químico desses três tipos. A Figura 9 ilustra os principais tipos de arranjos dos meros (AKCELRUD, 2007).

As propriedades de polímeros de mesma fórmula estrutural, porém com tipos e graus de ramificação diferentes, podem variar em larga escala. As ramificações podem ser longas ou curtas e de espaçamento variável, dependendo do processo de polimerização empregado. A presença dos ramos é responsável pelas diferenças nas propriedades físicas, como a densidade, dureza, flexibilidade e viscosidade do polímero fundido. O principal efeito das cadeias laterais é inibir a cristalização e plastificar internamente o polímero. Neste sentido, quanto maior for o grau de ramificações, menor a cristalinidade e menor as coesões intermoleculares (AKCELRUD, 2007).

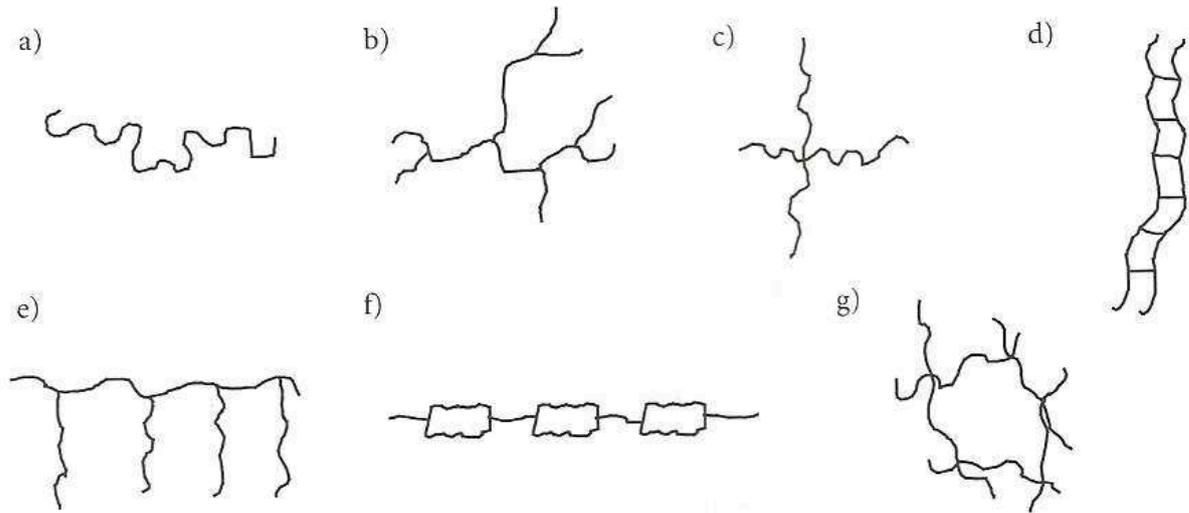


Figura 9 – Tipos de moléculas poliméricas: a) linear; b) ramificado; c) com ramificações em estrela; d) escalar; e) grafítico ou enxertado; f) semi-escalar; g) com ligações cruzadas ou reticulado (AKCELRUD, 2007).

Os materiais poliméricos apresentam duas subdivisões que são: os polímeros termoplásticos e os polímeros termorrígidos. Esta classificação é feita de acordo com o comportamento frente à elevação da temperatura, pois a resposta de um polímero sob a aplicação de forças mecânicas em temperaturas elevadas está relacionada à sua estrutura molecular dominante (CALLISTER, 2007).

2.1.1. Polímero Termoplástico

Os polímeros termoplásticos apresentam-se na forma sólida à temperatura ambiente. São fundidos quando aquecidos acima da temperatura de fusão e se solidificam novamente quando resfriados. O processo é totalmente reversível e pode ser repetido. Os termoplásticos não possuem ligações cruzadas como os termorrígidos (NOGUEIRA, 2004). Os polímeros termoplásticos são caracterizados por suas moléculas de cadeias lineares. É importante ressaltar que embora a fusão e o processamento repetidos sejam possíveis para termoplásticos, a exposição térmica do polímero à temperatura próxima ou acima da fusão, além do longo tempo de permanência a uma dada temperatura, pode degradar as propriedades do polímero, especialmente as propriedades de impacto (NOHARA, 2005). A degradação irreversível ocorre quando aumenta-se excessivamente a temperatura do polímero

termoplástico fundido. Esses materiais são fabricados normalmente com uma aplicação de calor e pressão simultaneamente (CALLISTER, 2007).

A baixas temperaturas, os polímeros termoplásticos podem ser parcialmente cristalinos e amorfos. O grau de cristalinidade depende da estrutura do polímero e da taxa de resfriamento. Com o resfriamento rápido ou com polímeros com cadeias laterais volumosas, a estrutura pode se apresentar em grande parte, amorfa. Abaixo de uma certa temperatura, chamada de temperatura de transição vítrea (T_g), o movimento aleatório molecular cai para um nível muito baixo, o que é particularmente significativo nas regiões amorfas. As cadeias se tornam definidas em padrões aleatórios e o material torna-se rígido e vítreo. Acima da T_g , polímeros apresentam uma baixa rigidez e comportamento borrachoso. Esses comportamentos acima e abaixo da T_g também ocorrem por razões semelhantes em termorrígidos, mas não é tão acentuada porque o movimento da cadeia polimérica é limitado pelas ligações cruzadas. A Figura 10 ilustra esquematicamente os comportamentos poliméricos. Onde apresenta o comportamento do módulo de elasticidade de polímeros termorrígidos e termoplásticos (cristalino, amorfo e borracha) com a temperatura. Os polímeros termoplásticos possuem uma variação mais abrupta do módulo de elasticidade em relação aos termorrígidos, uma vez que não apresentam ligações cruzadas entre as cadeias (BAKER, 2004).

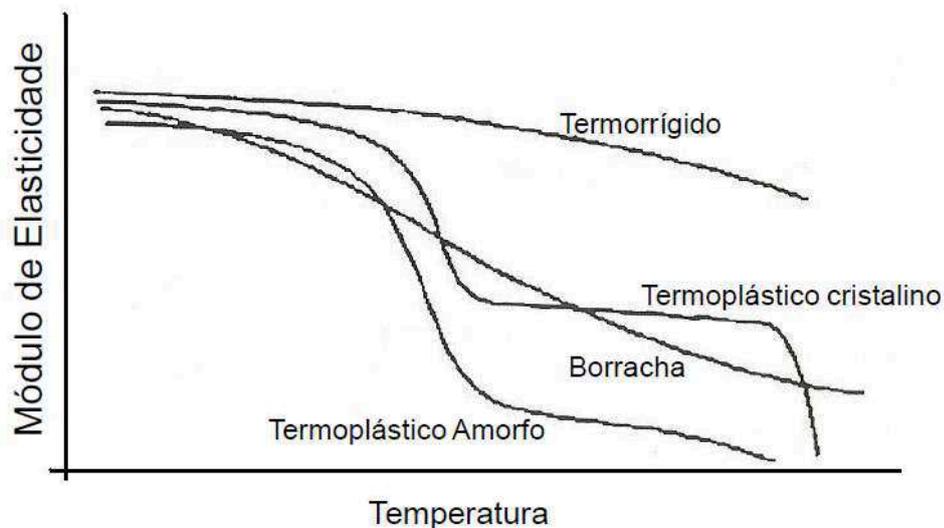


Figura 10 – Gráfico esquemático da variação do módulo de elasticidade em função da temperatura para vários tipos de polímeros.

(BAKER, 2004)

Os polímeros termoplásticos podem ser classificados quanto ao desempenho mecânico quando usado em um item ou peça: 1) Os termoplásticos convencionais (*commodities*) são polímeros de baixo nível de exigência mecânica, alta produção, facilidade de processamento e conseqüentemente, de baixo custo. Como exemplo, tem-se as poliolefinas (LDPE (*Low-density polyethylene*), HDPE (*High-density polyethylene*), PP (polipropileno)), poliestireno (PS) e o policloreto de vinila (PVC); 2) Os termoplásticos especiais são polímeros com um custo ligeiramente superior aos convencionais, mas com características melhores. Como exemplo, tem-se nesta classe os homopolímeros de politetrafluoro-etileno (PTFE), onde procura-se alta estabilidade térmica e química, e o poli(metacrilato de metila) (PMMA), onde procura-se alta transparência; 3) Os termoplásticos de engenharia (TE), são para a confecção de peças de bom desempenho para aplicações em dispositivos mecânicos, (engrenagens, peças técnicas para a indústria eletroeletrônica e automobilística, etc.) e que exigem do polímero, principalmente boa resistência mecânica (rigidez), tenacidade e estabilidade dimensional. Como exemplo, tem-se as poliamidas (nylons em geral), poliésteres (poli(etileno tereftalato)) - PET), poliacetais (policarbonato - PC); 4) Os termoplásticos de engenharia especiais são para aplicações onde a alta temperatura é a exigência maior, para isto são utilizados polímeros com grande quantidade de anéis aromáticos na cadeia principal, o que aumenta a estabilidade térmica para o uso ininterrupto a temperatura acima de 150 °C. Como exemplo, tem-se polímeros contendo enxofre (polissulfonas, como o PPS), políimidas, alguns poliuretanos, poliéter-éter-cetona (PEEK) e polímeros de cristal líquido (CANEVAROLO, 2004).

2.1.2. Temperatura de Transição Vítea

Uma variedade de polímeros se apresenta com aspecto vítreo ou borrachoso, onde na temperatura de transição vítea (T_g) acontece transição de vítreo para borrachoso. Esta temperatura não é determinada somente pela estrutura química, mas também, pelo volume livre disponível entre as cadeias, permitindo o seu movimento rotacional. Em média, esse volume livre representa o volume disponível, para o movimento coletivo da cadeia principal e tem um valor crítico, que define o valor da T_g (CAMPBELL, 2000; NOHARA, 2005). De maneira esquemática, a Figura 11 ilustra as

movimentações moleculares de um polímero amorfo, considerando as variações de módulo de elasticidade em função da temperatura.

Na região V, os átomos vibram em torno de suas posições de equilíbrio e estas movimentações acontecem em um nível energético muito baixo. Para vidros orgânicos, o módulo encontra-se na faixa de 10^9 Pa. Movimentações localizadas envolvendo um número pequeno de átomos podem iniciar-se antes da T_g , como pequenos segmentos de cadeia (como $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ou rotações de grupamentos laterais (metila, fenila, etc). Estas movimentações são chamadas de transições secundárias β , γ , δ e acontecem dentro da região V. As energias para essas relaxações são geralmente pequenas, da ordem de 4 a 20 KJ/mol. Na região C, em uma faixa de temperatura em torno da T_g , de 20°C para mais ou para menos, o módulo cai cerca de três ordens de grandeza, atingindo valores na faixa de $10^{5,5}$ Pa, como é característica de borrachas levemente vulcanizadas ou de cadeias emaranhadas (AKCELRUD, 2007).

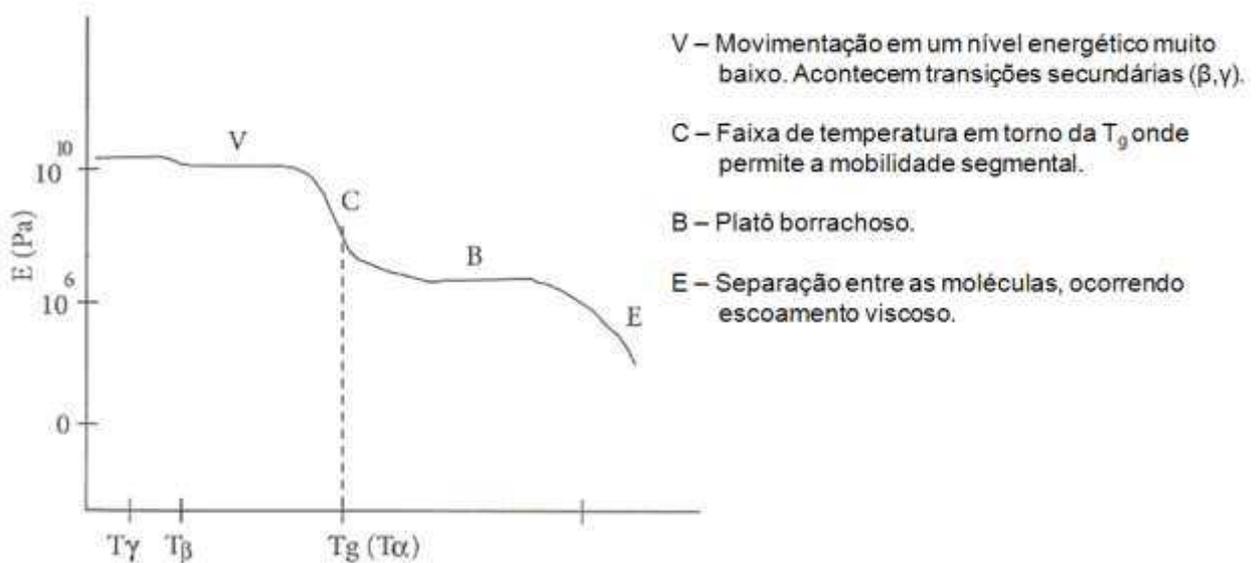


Figura 11 – Gráfico esquemático das movimentações moleculares de um polímero no estado amorfo, considerando as variações de módulo de elasticidade em função da temperatura (AKCELRUD, 2007).

A temperatura atinge valores que permitem a mobilidade segmental resultante da movimentação cooperativa entre segmentos envolvendo 20 a 50 ligações (Figura 12). A temperatura na qual este ponto é atingido caracteriza a transição vítrea. A energia associada com essa relação é da ordem de 40 a 120 KJ/mol. Na região B, o módulo poderá manter-se mais ou menos constante durante ampla faixa de

temperatura se o material contiver ligações cruzadas (plátô borrachoso), porém, se não for reticulado, o módulo sofrerá queda em temperatura que dependerá de sua massa molar. A movimentação translacional nesse ponto está inibida pelas interações intermoleculares. Na região E, quando a energia é suficiente para ultrapassar a energia de coesão intermolecular ocorre a separação entre as moléculas e, conseqüentemente, o escoamento viscoso. O módulo da razão entre tensão aplicada pela deformação resultante na região vítrea é da ordem de 10^8 Pa para um grande número de polímeros. No entanto, se forças intermoleculares muito fortes estiverem atuando, tais como as resultantes da presença de grupos iônicos, o valor do módulo na transição vítrea será muito maior (AKCELRUD, 2007).

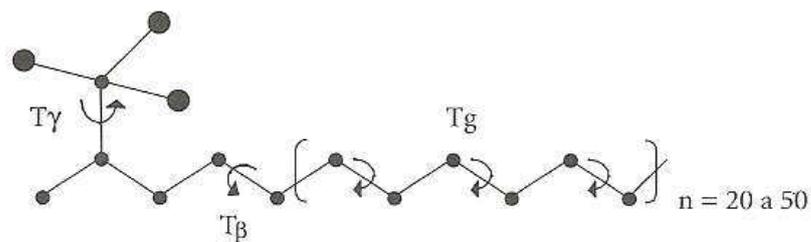


Figura 12 – Ilustração representativa da mobilidade segmental resultante da movimentação conjunta entre segmentos envolvendo 20 a 50 ligações (AKCELRUD, 2007).

Em polímeros, as ligações intramoleculares correspondem a ligações de valência primária (covalente), enquanto que as atrações intermoleculares correspondem às forças de ligações secundárias. A degradação térmica nos polímeros ocorre quando a energia ultrapassa a ligação primária entre os átomos, enquanto que os fenômenos transitórios associados com o ponto de fusão cristalina, a temperatura de transição vítrea e as deformações do polímero estão relacionadas com a rotação e a vibração das cadeias moleculares (EBEWELE, 2000).

A natureza fundamental da transição vítrea é um processo complexo que envolve equilíbrio, fatores termodinâmicos e cinéticos. As várias teorias da transição vítrea, no entanto, têm utilizado a abordagem termodinâmica ou cinética. A abordagem termodinâmica é baseada em considerações de entropia do estado vítreo, enquanto que, a teoria cinética da transição vítrea considera os fenômenos de relaxação associados com a transição vítrea. O conceito de cinética da transição vítrea considera

a transição vítrea como um fenômeno dinâmico, uma vez que a posição da T_g depende da taxa de aquecimento ou arrefecimento. Ela prevê que o valor da T_g medido depende da escala de tempo do experimento em relação aos movimentos moleculares decorrentes da perturbação do sistema polimérico através das mudanças na temperatura. O conceito de equilíbrio trata a transição vítrea ideal como uma verdadeira transição termodinâmica de segunda ordem que tem propriedades de equilíbrio. Conforme a teoria, o processo de transição vítrea é uma consequência das mudanças na entropia conformacional com as mudanças na temperatura. O nível reduzido de reorganização molecular observado próximo à temperatura de transição é atribuída à redução no número de conformações disponíveis conforme a temperatura é diminuída. O equilíbrio na entropia conformacional se torna zero quando uma transição termodinâmica de segunda ordem é finalmente atingida (EBEWELE, 2000).

Entretanto, a teoria mais eficiente e popular de transição vítrea é o modelo de volume livre. Esta teoria considera que o volume livre de uma substância é a diferença entre o volume específico e o espaço efetivamente ocupado pelas moléculas. Muitas propriedades físicas importantes dos polímeros (particularmente polímeros amorfos) mudam drasticamente na temperatura de transição vítrea. A variação dessas propriedades com a temperatura forma um método conveniente para a determinação da T_g . Alguns dos métodos de teste incluem a variação da temperatura em um volume específico (dilatometria), índice de refração (refratometria) e calor específico (calorimetria, DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)). Outros incluem a temperatura para induzir mudanças no nível de energia vibracional (espectroscopia no infravermelho), módulo de elasticidade (fluência) e absorção de energia mecânica (DMTA (*Dynamic Mechanical Thermal Analysis*)) (EBEWELE, 2000).

Na temperatura de transição vítrea há um movimento em larga escala de cooperação entre os segmentos da cadeia. Portanto, é de se esperar que todas as características estruturais ou condições impostas externamente que influenciam a mobilidade da cadeia também afetarão o valor da T_g . Alguns desses fatores estruturais incluem a flexibilidade das cadeias, como: a rigidez, a polaridade ou as forças de atração entre as cadeias, também os fatores geométricos, a copolimerização, o peso molecular, as ramificações, as ligações cruzadas e a cristalinidade. As variáveis externas são: a plasticização, a pressão e a quantidade de testes (EBEWELE, 2000).

Polímeros amorfos são geralmente usados na proximidade e abaixo de suas respectivas temperaturas de transição vítrea (T_g). Acima da T_g , o módulo de elasticidade diminui rapidamente, limitando a utilização desses materiais em aplicações de resistência ao carregamento. Seu comportamento abaixo da T_g tende a ser vítreo e frágil, polímeros amorfos compostos de moléculas de fitas simples seriam polímeros lineares. Outra possibilidade é que existe algum grau de ramificação, como mostrado na Figura 13 (DOWLING, 1999).

Os polímeros lineares (Figura 13 (a)) são produzidos a partir de monômeros bifuncionais e cada molécula de polímero consiste em unidades repetidas que estão unidas em suas extremidades formando uma única cadeia. Nestes polímeros podem existir grandes quantidades de ligações interatômicas secundárias, as ligações de van der Waals, e ligações de hidrogênio entre as cadeias. Os polímeros ramificados (Figura 13 (b)) possuem uma estrutura molecular de cadeias secundárias estendidas a partir das cadeias primárias principais, estas ramificações são consideradas parte da molécula da cadeia principal e são resultados de reações paralelas ocorridas durante a síntese do polímero (DOWLING, 1999).

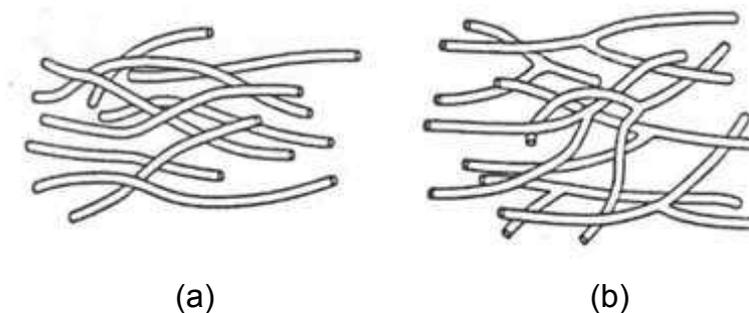


Figura 13 – Tipos de configuração de cadeia para polímeros termoplásticos (a) linear (b) ramificada (DOWLING, 1999).

Polímeros semicristalinos são mais resistentes do que os polímeros amorfos, a rigidez e a resistência não caem tão drasticamente além T_g . Como resultado deste comportamento, muitos polímeros semicristalinos podem ser usados acima de sua T_g . Os polímeros semicristalinos tendem a ser opacos à luz, enquanto que polímeros amorfos, transparentes (DOWLING, 1999).

2.1.3. Polímero Termoplástico Amorfo

O termo amorfo sugere que as cadeias poliméricas estão configuradas desordenadamente, sem qualquer grau de ordenamento local, como estaria um polímero semicristalino. Os polímeros amorfos podem ser facilmente dissolvidos em uma variedade de solventes industriais, o que revela a sua desvantagem para aplicações em serviço. Esta sensibilidade ao ataque por solventes, inicialmente deslocou esse tipo de polímero para aplicações não estruturais em aeronaves, tais como revestimentos de compartimento de bagagens, onde as suas boas características de resistência ao fogo, fumaça e toxicidade combinadas com a tenacidade ainda podem ser exploradas. Outro problema associado a solventes é a dificuldade de eliminar os solventes residuais após o processo de semi-impregnação do reforço (tecido impregnado) por polímero termoplástico amorfo. Esta presença de solvente residual é amplamente reconhecida como um problema, o que resulta na redução da temperatura de transição vítrea e defeitos na moldagem de compósitos. Esse problema também causa preocupação para o meio ambiente. O solvente residual pode ser posteriormente removido como parte da operação do processo de modelagem (COGSWELL, 1992).

Um fator em favor de sistemas amorfos é que não se cristalizam, de modo que há uma variável a menos a considerar. Entretanto, é importante mencionar que o recozimento do polímero altera o seu volume livre (*free volume annealing*), que gradualmente muda as propriedades dos materiais amorfos com o tempo. Esta mudança pode ser particularmente perceptível no caso do envelhecimento em temperaturas pouco abaixo de T_g . No caso de polímeros semicristalinos essas regiões amorfas são menos importantes e o envelhecimento é menos evidente. Uma vantagem real para polímeros amorfos é que há uma menor variação em seu volume na solidificação do fundido. Uma vez que, não há mudança na densidade associada com a formação de regiões cristalinas, tais materiais são menos sujeitos às distorções na operação de resfriamento do processo e, no caso de materiais compósitos, menores níveis de tensões internas podem ser geradas (COGSWELL, 1992).

Polímeros amorfos também podem apresentar um acabamento satisfatório da superfície. Entretanto, os polímeros amorfos estão mais propensos a deformação e a fadiga do que os polímeros semicristalinos, além da crítica questão de resistência

ambiental, que continua a ser o grande obstáculo para esta classe de material. No entanto, nem todas as aplicações estruturais exigem a resistência ambiental dos polímeros semicristalinos. A indústria aeroespacial está pesquisando cada vez mais os polímeros termoplásticos amorfos e tem encontrado importantes áreas de aplicação para eles, especialmente onde o desempenho a alta temperatura é necessário e a susceptibilidade do solvente pode ser adaptada (COGSWELL, 1992).

2.1.4. Polímero Termoplástico Semicristalino

Termoplásticos semicristalinos são designados desta maneira porque parte de seu volume apresenta morfologia estrutural sólida ordenada (cristalina). Os materiais denominados amorfos, não têm esta característica morfológica. Quando termoformados, os materiais semicristalinos diferem dos amorfos porque sua estrutura cristalina muda dependendo do ciclo térmico durante a moldagem, ou seja, pela razão de resfriamento, o grau de cristalinidade pode ser controlado. A compreensão do mecanismo e da cinética da cristalização dos polímeros é importante, uma vez que o grau de cristalinidade influencia as propriedades mecânicas de um polímero semicristalino. As regiões melhor ordenadas da matriz polimérica são mais rígidas e resistentes, devido ao empacotamento das cadeias poliméricas (maior densidade), quando comparadas com as regiões amorfas do mesmo polímero (COSTA, 2006).

A cristalinidade aumenta o desempenho do polímero em altas temperaturas e, em particular, oferece maior resistência aos fenômenos de longo prazo, tais como a deformação sob tensão. Se a cristalinidade é muito baixa, então os benefícios físicos desta não são observados; se for muito alto, a fase cristalina restringe severamente a capacidade de absorção de energia das regiões amorfas e o polímero pode, em consequência, ser frágil (DOWLING, 1999).

Nos últimos 25 anos, os polímeros termoplásticos semicristalinos como matrizes para compósitos de alto desempenho tem aumentado cada vez mais as aplicações em aviões comerciais e militares, fruto dos esforços da comunidade científica e empresarial que desenvolveram materiais e processos, permitindo o uso de matrizes avançadas, tais como PPS, PEI, PEEK e o poli(éter-cetona-cetona) (PEKK) (COMPOSITESWORLD, 2011).

Polímeros semicristalinos possuem uma ordem cristalina em vários níveis. Os pontos mais evidentes referem-se às famílias de cristalinidade que se originam de um ponto de nucleação e crescem no modo esferulítico. A estrutura esferulítica é facilmente demonstrada e o tamanho pode ser alterado por variações na história do processamento. Os esferulitos não são os principais determinantes das propriedades dos polímeros semicristalinos, o nível de cristalinidade que é o fator mais importante (BAKER, 2004).

A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de polímeros termoplásticos e suas respectivas morfologias, bem como as temperaturas de transição vítrea (T_g) (TEXAS A&M UNIVERSITY, 2011).

Tabela 1 – Exemplos de alguns polímeros termoplásticos com as suas respectivas morfologias e temperaturas de transição vítrea (T_g) (TEXAS A&M UNIVERSITY, 2011).

Polímero termoplástico	Morfologia	Temperatura de transição vítrea - T_g (°C)
Polietileno (PE)	Semicristalino: 70-90%	-90
Polipropileno (PP)	Semicristalino: 70-90%	-8
Poliestireno (PS)	Semicristalino: 70-90%	100
Poli(tetrafluoro-etileno) (PTFE)	Semicristalino: 70-90%	117
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	Semicristalino	73
Poli(etileno tereftalato) (PET)	Semicristalino	61
Poli(acetado de vinila) (PVA)	Semicristalino	85
Poli(metil metacrilato) (PMMA)	Amorfo	105
Policarbonato (PC)	Amorfo	150
Poli(éter-sulfona) (PES)	Amorfo	225
Poli(éter-imida) (PEI)	Amorfo	220
Poli(sulfeto de fenilelo) (PPS)	Semicristalino	88
Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)	Semicristalino	143
Poli(éter-cetona-cetona) (PEKK)	Semicristalino	156

2.1.5. Polímero Termorrígido

Os polímeros termorrígidos ou termofixos são polímeros em rede, ou seja, são polímeros com ligações cruzadas (Figura 14) que possuem cadeias moleculares lineares adjacentes unidas em várias posições por meio de ligações covalentes, que

são ligações interatômica primárias. Esta formação de ligações cruzadas é obtida ou durante a síntese ou por uma reação química irreversível (DOWLING, 1999).

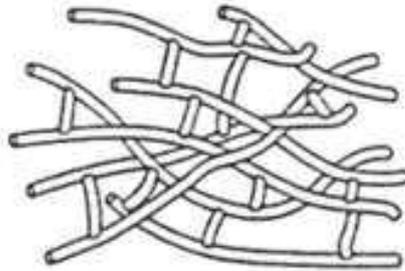


Figura 14 – Representação de um polímero com ligações cruzadas (DOWLING, 1999).

Os polímeros termorrígidos são materiais curáveis ou endurecidos em uma forma irreversível, não amolecem com um aquecimento subsequente (CALLISTER, 2007). Algumas resinas termorrígidas são curadas somente com o emprego de catalisadores/agente de cura, sem o fornecimento de calor, enquanto que outras necessitam de calor para a sua cura. No processo de cura, as cadeias lineares são unidas para formar uma estrutura rígida tridimensional (NOGUEIRA, 2004). O grau de formação de ligações cruzadas é elevado, tal que entre 10 e 50% das unidades repetidas na cadeia possuem ligações cruzadas (CALLISTER, 2007). Os termorrígidos não são recicláveis, pois não passam pela fusão, sendo que um aquecimento até temperaturas excessivas irá causar o rompimento dessas ligações cruzadas e conseqüentemente a degradação do polímero.

2.2. ADITIVOS

A maioria das propriedades dos polímeros está relacionada e é controlada pela estrutura molecular. Entretanto, muitas vezes torna-se necessário modificar as propriedades mecânicas, químicas e físicas a um nível maior do que é possível pela simples alteração dessa estrutura molecular fundamental. Substâncias, chamadas de aditivos, são introduzidas intencionalmente para melhorar ou modificar muitas dessas propriedades a fim de tornar o polímero mais útil em serviço. Os aditivos mais comuns são: as cargas; os estabilizadores; os corantes; os retardantes de chama e os plastificantes (CALLISTER, 2007).

As cargas são adicionadas aos polímeros para melhorar as propriedades mecânicas, como por exemplo, os limites de resistência à tração e a compressão, a tenacidade, além da estabilidade dimensional e térmica. Os materiais usados como cargas particuladas incluem pó de madeira, pó e areia de sílica, vidro, argila, talco, calcário e até mesmo alguns polímeros sintéticos (CALLISTER, 2007).

Os estabilizadores ou estabilizantes são aditivos que atuam contra o processo de deterioração, pois sob condições ambientais normais, os materiais poliméricos estão sujeitos a uma rápida deterioração, geralmente comprometendo a sua integridade mecânica. O processo de deterioração ocorre principalmente pela exposição a luz (particularmente à radiação ultravioleta (UV)), onde a radiação UV interage com algumas das ligações covalentes ao longo da cadeia do polímero, provocando o seu rompimento, o que pode resultar também na formação de algumas ligações cruzadas. Para a estabilização à radiação UV, adiciona-se uma fina camada sobre a superfície do polímero de um material capaz de bloquear essa radiação. Um outro tipo de deterioração é a oxidação, consequência da interação química entre o oxigênio e as moléculas do polímero. Os estabilizantes neste caso atuam ou consomem o oxigênio antes da interação com o polímero, prevenindo a ocorrência das reações de oxidação que causariam danos ao material (CLOUGH, 1996).

A maioria dos polímeros é inflamável na sua forma pura; as exceções incluem aqueles que contêm teores significativos de cloro ou flúor, como o cloreto de polivinila e o politetrafluoretileno. A resistência à flamabilidade dos demais polímeros combustíveis pode ser melhorada por aditivos chamados de retardantes de chama. Esses retardantes podem funcionar pela interferência com o processo de combustão através da fase gasosa, ou pela iniciação de uma reação de combustão diferente que gera menos calor, o que reduz a temperatura e conseqüentemente, causando uma desaceleração ou interrupção da queima do polímero (ZWEIFEL, 2009).

2.2.1. Plastificantes

Os plastificantes são aditivos empregados em alguns tipos de materiais poliméricos, com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade. A plastificação ou plasticização de um polímero consiste em adicionar os plastificantes

para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas (RABELLO, 2000).

A plastificação pode ser externa ou interna. Na externa, os plastificantes reduzem as temperaturas de transição vítrea e de fusão, além de afetar todas as propriedades mecânicas e físicas, mas não alteram a natureza química das macromoléculas. A plastificação interna consiste em aumentar a flexibilidade molecular através de copolimerização com um monômero que gere polímeros de menor T_g (RABELLO, 2000).

Uma forma de atuação dos plastificantes em polímeros envolve a neutralização ou redução das forças intermoleculares do polímero pelas moléculas do plastificante, ou seja, atuam como solventes, provocando a separação entre as moléculas e assim, a dissolução. O efeito final é a diminuição da energia necessária para os movimentos moleculares, caracterizando então a flexibilidade. O plastificante precisa ser compatível com o polímero. A compatibilidade é função da atração relativa entre o polímero e o plastificante. Esta compatibilidade pode ser estimada por dois parâmetros: o parâmetro de solubilidade e a constante dielétrica. A constante dielétrica avalia as interações de dipolo e de ligações de hidrogênio presentes (RABELLO, 2000).

O plastificante não atua simplesmente como espaçador molecular, ele forma ligações momentâneas com as moléculas do polímero por meio de interações de dipolo entre um grupo polar do polímero e um do plastificante. Quanto mais forte for esta interação, menor o efeito do espaçamento, o que torna o produto mais rígido. De acordo com esta teoria, cada grupo polar do polímero fica fortemente ligado a uma ou duas moléculas do plastificante. Protegidos pelas moléculas de plastificantes, os grupos polares das cadeias vizinhas não podem interagir entre si e, portanto, ocorre diminuição na temperatura de transição vítrea. O plastificante também pode formar ligação de hidrogênio com o polímero (RABELLO, 2000).

A absorção de água em poliamida, por exemplo, tem sido extensivamente estudada desde 1959, sobre o seu efeito nas propriedades dielétricas do material seguido principalmente, pelos experimentos com a constante dielétrica. A umidade nesses materiais tem um forte efeito nas suas propriedades dielétricas devido à existência de sítios de ligações intermoleculares de hidrogênio entre os dois grupos de amida, que estão presentes na estrutura química do material. Como resultado da

absorção das moléculas de água, a mobilidade dos segmentos moleculares e/ou o número dos segmentos orientados são alterados, resultando em mudanças significativas em baixa temperatura nos modos de relaxação γ e β e a relaxação α , que é a manifestação da transição entre o estado vítreo e borrachoso. Estes três modos de relaxação são detectados por análise termo dinâmico mecânica (DMTA) (LAREDO, 1997). Nylons são extremamente sensíveis à absorção de umidade, sendo esta umidade um plastificante eficaz. O ponto de equilíbrio de absorção é dependente da umidade relativa (% UR) para o qual está exposto o material. Como consequência, há dificuldades na determinação da T_g versus a % UR, desde que o teor de umidade varie, enquanto a temperatura está sendo digitalizada para observar a T_g . Muitos trabalhos apresentam metodologias para medições de mudanças primária (T_g) e secundárias (β , γ) devido à absorção de umidade, para ser aplicáveis não só para os nylons como para outros polímeros sensíveis a umidade (KHANNA, 1995; FRANK, 1996; LAREDO, 1997).

2.2.2. Mecanismo de plastificação

Quando um polímero é imerso em um plastificante, as moléculas deste começam a penetrar na fase polimérica, modificando seu arranjo conformacional. Se o plastificante for compatível com o polímero, toda a estrutura deste se desintegra gradualmente no decorrer da diluição, com as moléculas de plastificante se posicionando entre as macromoléculas, aumentando a mobilidade das cadeias e unidades. Tal plastificação é conhecida como plastificação intraestrutural, caracterizada por uma diminuição contínua na temperatura de transição vítrea quando se aumenta a quantidade de plastificante. Se o plastificante for um solvente fraco para o polímero, misturando-se pouco com este, suas moléculas destroem algumas estruturas enquanto outras permanecem não destruídas. Esta plastificação é conhecida como plastificação interestrutural, caracterizada por uma diminuição em T_g até certo valor (RABELLO, 2000).

Os polímeros amorfos contêm cavidades de dimensões moleculares e atômicas que surgem por causa de empacotamento molecular irregular na fase vítrea e movimentos segmentares na fase borrachosa. A soma destas cavidades é descrita como o volume livre, que pode ser definido como o volume de um polímero amorfo que

exceda a um volume ocupado hipotético. O volume livre afeta muitas propriedades físicas dos polímeros. A difusão de pequenas moléculas (gases, orgânicos e inorgânicos líquidos) em polímeros vítreos ocorre por meio de volumes livres locais. As poliamidas (nylons) formam um grupo de polímeros que podem absorver até cerca de 10% em peso de água da atmosfera ambiente. A água modifica as propriedades mecânicas e dielétricas das poliamidas. Apesar da absorção de água ser investigada há mais de 30 anos, o mecanismo de incorporação das moléculas de água na estrutura do polímero é ainda um assunto de discussão (DUBLEK, 2002).

A teoria do gel, desenvolvida para polímeros amorfos, considera a resistência à deformação resultado de uma estrutura interna tridimensional, ou gel, formado pelos contatos entre as cadeias (emaranhados). Estes muitos pontos de contato mantêm a estrutura fechada, possibilitando baixa deformação. Como um solvente, o plastificante penetra entre as cadeias quebrando seus pontos de contato e solvatando-as. As moléculas do plastificante possuem interações com as macromoléculas, mas na forma de um equilíbrio dinâmico entre solvatação e desolvatação, isto é, ocorre uma troca contínua de uma molécula de plastificante por outra, não sendo ligado a uma macromolécula em particular. Os grupos polares do plastificante interagem com os grupos polares do polímero, enquanto os grupos apolares atuam como espaçadores entre dipolos, resultando em liberdade molecular (flexibilidade) e mantendo-se a coesão global da estrutura. Em polímeros semicristalinos a plastificação afeta primariamente as regiões amorfas e de imperfeições cristalinas, de forma que quanto maior o grau de cristalinidade menor a aceitação de plastificantes (RABELLO, 2000).

2.2.3. Antiplastificação

Quando certos aditivos de baixa massa molar são incorporados em baixa concentração em polímeros vítreos, observa-se uma restrição da mobilidade das cadeias poliméricas e efeitos sobre o comportamento mecânico do material, que normalmente é o oposto do que a observada quando plastificantes são adicionados a um polímero em alta concentração. Esse comportamento não usual é chamado antiplastificação, e é de alguma forma, relacionado com uma perda de volume livre e a conseqüente redução na mobilidade molecular (VIDOTTI, 2007). A Figura 15 mostra o efeito da antiplastificação quando são adicionados baixos teores de DOP (dioctil ftalato)

ao PVC. Este fenômeno foi denominado antiplastificação e é muito comum em polímeros de cadeia rígida como exemplos, o PVC, o policarbonato e o PMMA. As moléculas de plastificantes são fisicamente adsorvidas nas interfaces das estruturas dos polímeros, ocorrendo a plastificação intraestutural. Porém neste caso, o plastificante atua como uma substância ativadora de superfície, formando camadas de adsorção. Estas camadas exercem a função de um lubrificante, facilitando o deslocamento mútuo das estruturas, o que favorece a orientação e conseqüentemente aumenta a resistência mecânica. Mesmo assim há uma redução na temperatura de transição vítrea. Outra explicação para este fenômeno seria a formação de cristalitos, possibilitada pela maior liberdade de movimento das macromoléculas, ou interações polares fortes entre os componentes, atuando assim como reticuladores físicos. A Figura 16 mostra que o fenômeno da antiplastificação é mais intenso quando plastificantes polares são utilizados, o plastificante polar utilizado no PVC para o efeito da antiplastificação foi o di-isononil ftalato, enquanto o apolar foi o di-isononil adipato (RABELLO, 2000).

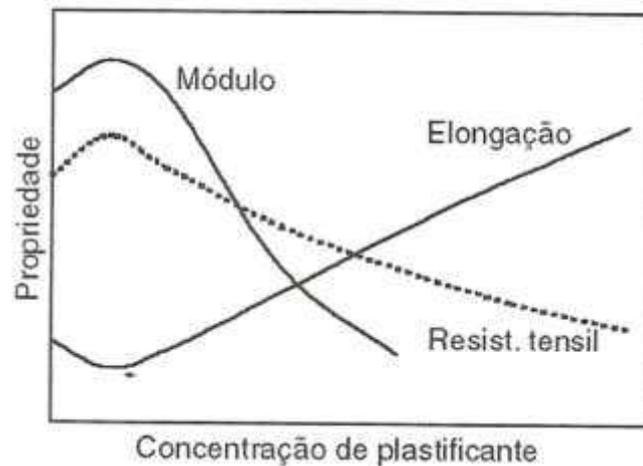


Figura 15 – Ocorrência de antiplastificação quando baixos teores de DOP são adicionados ao PVC (RABELLO, 2000).

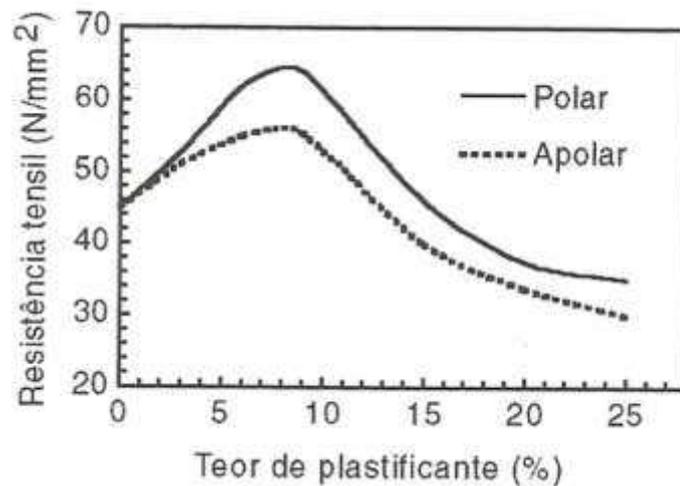


Figura 16 – Efeito da natureza do plastificante na magnitude da antiplastificação do PVC (RABELLO, 2000).

VIDOTTI apresenta um estudo referente ao efeito da antiplastificação nas propriedades térmicas, volumétricas e de transporte do poli(éter-sulfona) (PES), onde foi adicionado um aditivo de baixa massa molar, o que resultou em mudanças na mobilidade molecular e nas propriedades da matriz vítrea do PES. Estas mudanças foram acompanhadas por reduções na permeabilidade ao vapor de água do polímero, redução na T_g da mistura; deslocamento da transição γ (transição associada a movimentos segmentares) para temperaturas mais altas, e até mesmo a supressão dessa transição em algumas condições e aumento do módulo de elasticidade. A redução na magnitude da transição γ com a incorporação de aditivos de baixa massa molar em polímeros vítreos é atribuído à supressão dos movimentos locais das cadeias poliméricas responsáveis por essa transição. Este comportamento pode ser explicado pela maior rigidez das moléculas dos aditivos. Os anéis aromáticos apresentados na estrutura desses aditivos levam à restrição da mobilidade local das cadeias do polímero. Em outras palavras, o aditivo interage com anéis aromáticos do PES e/ou grupos sulfona promovendo maior coesão entre as cadeias poliméricas. Conseqüentemente, o movimento dos grupos químicos que é responsável pela transição γ é reduzido. Outro parâmetro que confirma a rigidez do aditivo é a sua maior temperatura de transição vítrea (VIDOTTI, 2007).

DUBLEK realizou um trabalho com polímero amorfo, a poliamida 6 (PA6), no qual foi investigado o volume livre no PA6 usando a técnica de espectroscopia de vida

por aniquilação de pósitron (PALS). Foi comparada a dependência da temperatura com o volume livre no PA6 seco na faixa entre 25 °C a 220 °C. O volume livre do PA6 foi exposto a ambientes diferentes de umidade relativa, apresentando mudanças no volume livre devido à sorção isotérmica de umidade. Nesta comparação foram obtidas informações que contribuem para o entendimento das razões e do mecanismo que a umidade induz na antiplastificação. Dois intervalos de comportamento de sorção foram observados, para pequena e média umidade relativa ambiental, houve um decréscimo do volume livre o que corresponde a mais da metade do volume de uma molécula de água. Esse comportamento do volume livre foi interpretado como antiplastificação (perda de volume livre) da poliamida amorfa. Para maiores valores de umidade relativa ambiental, a média de volume livre aumenta novamente em direção ao valor do PA6 seco, indicando uma plastificação (ganho de volume livre), comportamento que compensa e, finalmente, anula a anterior antiplastificação (DUBLEK, 2002).

2.3. COMPÓSITOS

Como definição básica, os materiais compósitos são uma combinação de dois ou mais componentes distintos, o que produz um novo material com propriedades resultantes mais atrativas em relação àquelas dos constituintes individuais. Existem vários tipos de materiais compósitos, dos quais são constituídos basicamente de um certo tipo de reforço embebido em uma determinada matriz. Dentre os compósitos mais conhecidos podemos citar o compósito de matriz polimérica, onde as matrizes são constituídas de polímeros que podem ser do tipo termorrígido e termoplástico, tendo como reforço diversos tipos de fibras, como as fibras de carbono, vidro e de polímeros (como por exemplo, a aramida, o polietileno e a poliamida) (NOGUEIRA, 2004).

Os compósitos estruturais foram introduzidos de modo definitivo na indústria aeroespacial a partir da década de 60. Com seu avanço foram criadas novas linhas para estruturas de elevado desempenho e com baixa massa específica, favorecendo o desenvolvimento de sistemas estratégicos tais como: mísseis; foguetes e aeronaves de geometrias complexas. Devido ao seu custo de obtenção, o uso dos compósitos poliméricos estruturais, também denominados avançados, foi restrito a alguns setores da indústria durante décadas. Entretanto, atualmente a aplicação de estruturas em compósitos vem crescendo dia após dia em diferentes setores da indústria moderna,

representando um crescimento de 8% ao ano (REZENDE, BOTELHO 2000; DANIEL, ISHAI, 2005).

2.3.1. Compósitos termoplásticos

Embora os polímeros termorrígidos sejam responsáveis pela maior demanda de matrizes para compósitos avançados e possam, quando necessário, ser tenacificados, a utilização de matrizes termoplásticas têm continuamente evoluído como uma alternativa para aplicações estruturais. A motivação pelo uso de compósito de matriz termoplástica consiste, basicamente, por três diferentes razões. A primeira razão é que o processamento de compósito termoplástico necessita apenas de aquecimento, conformação e resfriamento. A segunda razão é que as propriedades são atrativas, principalmente a elevada resistência à delaminação, a tolerância ao dano, a boa resistência química dos termoplásticos e a baixa absorção de umidade. A terceira razão é com as preocupações ecológicas, onde os compósitos termoplásticos apresentam menor toxicidade em comparação com a liberação de produtos químicos presentes na cura de resinas termorrígidas, além de poderem ser fundidos ou solubilizados em solventes, reciclados ou combinados com outros materiais recicláveis (COSTA, 2006). Uma motivação importante em relação aos compósitos termoplásticos, é que os laminados termoplásticos apresentam uma vida de prateleira infinita, quando comparados aos termorrígidos, pois não precisam ser condicionados em refrigeradores (BOTELHO, 2002).

Em relação à tecnologia de processamento, os termoplásticos, por meio da possibilidade de fusibilidade do material, permitem simples métodos de processamento tais como, a moldagem por compressão e a dobragem a quente. Outros métodos proporcionam ainda mais benefícios, como a soldagem de peças em conjuntos, o que reduz os custos, pois eliminam o uso de parafusos, as operações de perfuração e de furos escareados. Estudos têm mostrado potencial para redução de custos em até 45% (OFFRINGA, 2006).

As fibras em um compósito reforçado laminado ocupam a maior fração volumétrica e compartilham mais efetivamente a ação da carga na estrutura do compósito. Neste sentido, a seleção apropriada do tipo, quantidade e orientação das fibras é muito importante, pois influencia diretamente nas propriedades e

características de um compósito laminado, como a resistência e módulo de tração, a resistência e módulo de compressão, a resistência ao impacto, a resistência à fadiga, mecanismos de falha em fadiga, condutividades térmica e elétrica; sendo importante mencionar também a massa específica e os custos (NOGUEIRA, 2004).

2.3.2. Fibras de carbono

As fibras de carbono destacam-se das outras fibras, por seus altos valores de rigidez (>230 GPa) e resistência (>2,1 GPa), aliados a baixa massa específica (<2,0 g/cm³) e ao coeficiente negativo de expansão térmica ($\sim -1 \times 10^{-6}/C$) ao longo do eixo da fibra. Estas características motivaram o desenvolvimento da tecnologia de obtenção de fibras de carbono, para possibilitar aos compósitos estruturais a combinação da baixa massa específica aliada a maiores valores de tenacidade à fratura ($\sim 10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Atualmente, as fibras de carbono produzidas comercialmente são obtidas pela decomposição térmica de vários precursores orgânicos. Os materiais precursores mais utilizados são a poliacrilonitrila (PAN), celulose (rayon) e piche (NOHARA, 1998).

As fibras de carbono são amplamente utilizadas no setor aeroespacial como, por exemplo, em aplicações estruturais como a fuselagem e em compósitos carbono/carbono para suportar temperaturas elevadas. Conforme a sua aplicação, as fibras de carbono estão disponíveis comercialmente em três categorias principais: as fibras de alto módulo (High Modulus - HM, Tipo I), as fibras de alta resistência (High strength - HS, Tipo II) e as fibras de módulo intermediário (Intermediate Modulus - IM, Tipo III) onde são utilizadas nos setores aeroespacial, espaço e defesa e também, no setor de recreação e na construção civil. A Tabela 2 mostra algumas propriedades típicas das três categorias de fibras de carbono (NOHARA, 1998; BAKER, 2004; TORAY, 2011). As fibras de celulose foram as primeiras fibras pirolizadas para formar as fibras de carbono de alta resistência. Estas fibras passam por um tratamento de estabilização (oxidação a $T \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$) para aumentar o seu rendimento em carbono fixo, que varia de 10 a 30%. Este baixo rendimento é o resultado direto do baixo conteúdo de carbono na celulose ($\sim 44\%$) e da decomposição que pode ocorrer durante a estabilização. Entretanto, menos de 1% das fibras de carbono comerciais

são produzidas com fibras de celulose como material precursor (BUCKLEY, 1993; NOHARA, 1998).

O piche utilizado como precursor das fibras de carbono tem como vantagens sua disponibilidade e baixo custo. A matéria prima inicial (piche de petróleo ou piche de alcatrão de hulha) possui um custo menor, da ordem de 40 a 50%, em relação aos monômeros utilizados na manufatura da PAN. A estrutura das fibras de carbono tendo como precursor o piche é mais próxima à estrutura ideal do grafite. Portanto, uma menor energia de ativação é necessária para converter as fibras de piche em uma estrutura grafitizada. Por esse motivo, temperaturas e/ou tempos de carbonização menores são necessários. Além disso, uma quantidade menor de material é perdida durante a carbonização em relação à PAN, pois o piche contém uma menor porcentagem de nitrogênio, hidrogênio e outros elementos diferentes do carbono, portanto, resultando em um rendimento em carbono fixo de aproximadamente 75% (BUCKLEY, 1993; NOHARA, 1998).

Tabela 2 – Propriedades típicas para os principais tipos de fibras de carbono comercial (BAKER, 2004).

Propriedade	HM Tipo I	HS Tipo II	IM Tipo III
Densidade (Kg/m ³)	1,9	1,8	1,8
Módulo de Elasticidade (GPa)	276 - 380	228 - 241	296
Resistência à Tração (MPa)	2415 - 2555	3105 - 4555	4800
Deformação de Ruptura (%)	0,6 – 0,7	1,3 – 1,8	2,0
Coefficiente de Expansão Térmica (x 10 ⁻⁶ mm ⁻¹ .K ⁻¹)	-0,7	-0,5	N/A
Condutividade Térmica (Wm ⁻¹ .K ⁻¹)	64 - 70	8,1 – 9,3	N/A
Resistividade elétrica (μΩ.m)	9 - 10	15 - 18	N/A

A PAN é a matéria prima mais utilizada de todos os materiais precursores disponíveis para a preparação de fibras de carbono, aproximadamente em 90 % das fibras de carbono comerciais, pois oferece uma produção contínua, além da possibilidade de controle das reações físico-químicas envolvidas, o que permite obter propriedades específicas na fibra de carbono final, dentro de uma faixa estreita de valores de resistência mecânica. Embora as fibras de PAN possuam um custo maior em relação às fibras de rayon, estas são usadas extensivamente como fonte de fibras de carbono, porque o seu rendimento em carbono fixo, de 40 a 45%, é quase o dobro ao obtido com fibras de rayon (KOSTIKOV, 1995; NOHARA, 1998).

2.3.3. Matriz

Conforme mencionado em Polímeros (item 2.1), o conhecimento da cristalinidade é importante, uma vez que as propriedades mecânicas de um mesmo polímero com diferentes graus de cristalinidade podem ser diferentes quando comparados entre si. O mesmo conceito se aplica para as matrizes termoplásticas em compósito polimérico, as regiões melhor ordenadas da matriz polimérica são mais rígidas e resistentes, devido ao empacotamento das cadeias poliméricas, o que resulta em uma maior densidade, quando comparadas com as regiões amorfas do mesmo polímero (JAMES, 2011). Em função destes dados os compósitos termoplásticos foram inicialmente desenvolvidos para a indústria aeroespacial em aplicações de defesa, utilizando matrizes poliméricas resistentes a elevadas temperaturas tais como: poliamidas, poliimidas, PEEK, PEI, PPS, PSU, dentre outros. A Tabela 3 apresenta os tipos de matrizes termoplásticas mais utilizadas em aplicações de elevado desempenho, com algumas de suas propriedades mais importantes à temperatura ambiente (NOGUEIRA, 2004; FARIA, 2008).

Tabela 3 – Matrizes termoplásticas com algumas propriedades típicas
(NOGUEIRA, 2004; FARIA, 2008; MAZUR, 2010).

Polímero para matriz termoplástica	Massa específica (g/cm ³)	Módulo de elasticidade em tração (GPa)	Resistência à tração (MPa)
Poliacetal	1,4	3,5	70
Nylon	1,1	1,3-3,5	55-90
Policarbonato	1,2	2,1-3,5	55-70
Polietileno	0,9-1,0	0,7-1,4	20-35
Polipropileno	0,90-0,91	–	29-38
Poliéster	1,3-1,4	2,1-2,8	55-60
PEEK	1,3-1,4	3,5-4,4	100
PPS	1,3-1,4	3,5	78
PEI	1,35	3,6	100
PEKK	1,28	3,4	90

2.3.3.1. Matriz termoplástica de PEEK

Dentre as matrizes termoplásticas para os compósitos de alto desempenho mecânico, está o PEEK poli(éter-éter-cetona), que apresenta excelentes propriedades mecânicas, como o módulo de elasticidade de $E_1 \sim 134 \text{ GPa}$ e resistência ao cisalhamento interlaminar de $\sim 105 \text{ MPa}$ para laminado uniaxial PEEK/AS4 a 23°C . Altamente resistente a danos causados pelos fluidos dos aviões, onde o maior ganho de peso reportado para o compósito PEEK/FC no fluido hidráulico Skydrol foi de 0,8% após 17 meses, alcançaram 1,1% após a exposição de uma amostra, especialmente processada, com baixa cristalinidade, em 70°C . A elevada resistência ao fogo acontece devido a combinação de condutividade térmica anisotrópica e formação elevada de material carbonizado, (aproximadamente 60% da massa original) devido a alta concentração de anéis aromáticos na cadeia do polímero (COGSWELL, 1992).

Nos primeiros anos da década de 1980 o PEEK começou a ser comercializado pela empresa ICI como um termoplástico semicristalino de alto desempenho mecânico (NOHARA, 2005), com a estrutura química mostrada na Figura 17:

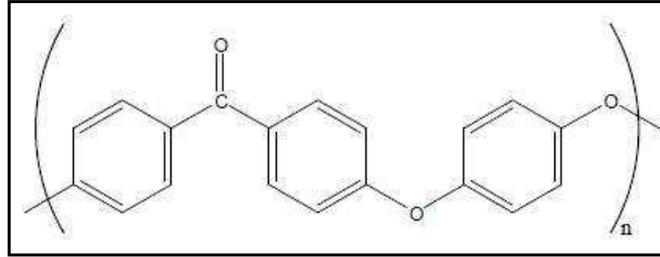


Figura 17 – Estrutura química do PEEK
(NOHARA, 2005).

O PEEK é um polímero termoplástico aromático e semicristalino que possui elevadas temperaturas de transição vítrea e de fusão, 143 °C e 345 °C, respectivamente, e possui propriedades de alto desempenho como boa estabilidade térmica, podendo operar em até 250 °C por um longo período ou à 300 °C durante um curto período, alta resistência química e excelentes propriedades mecânicas. O gráfico da Figura 18 compara o índice térmico relativo (RTI) do PEEK com outros polímeros de alto desempenho, conforme norma UL 746B (*Standard for Safety for Polymeric Materials - Long Term Property Evaluations*). Norma ANSI (*American National Standards Institute*) onde se avalia a que temperatura a retenção de certas propriedades se mantém, como a resistência à tração e ao impacto, após um programa de envelhecimento térmico de longa duração. (VICTREX, 2009):

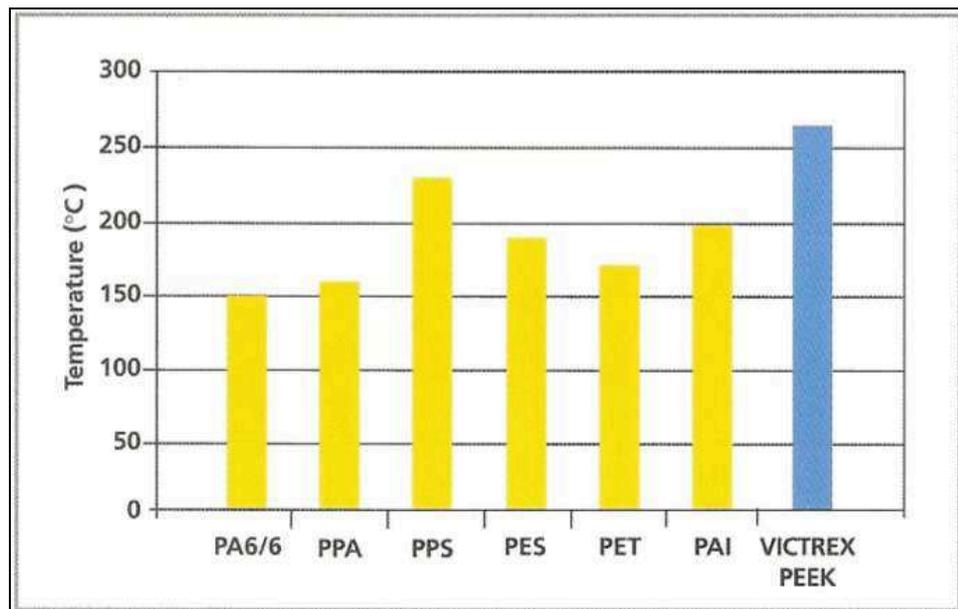


Figura 18 – Valores do Índice Térmico Relativo (RTI) conforme norma UL 746B

Propriedades como resistência mecânica, estabilidade térmica e química dos polímeros semicristalinos, como o PEEK, dependem do grau de cristalinidade e da morfologia da estrutura polimérica. Trabalhos têm sido feitos para investigar a estrutura cristalina, a morfologia, a estabilidade térmica e a cinética de cristalização do PEEK (LU, 1995; MEHMET-ALKAN, 1992).

A cristalização do PEEK é complexa e dependente de parâmetros tais como: história térmica, massa molar e a presença de sítios de nucleação (CHAWLA, 1998). Segundo a norma ASTM D3418-82 (*Standard test method for transition temperatures of polymers by thermal analysis*), aquecendo preliminarmente a amostra, partindo-se de 50 °C abaixo até 30 °C acima da temperatura de fusão, elimina-se a história térmica prévia do polímero, ou seja, as tensões acumuladas na amostra como resultado de processamento ou tratamento térmico são liberadas quando o material é novamente aquecido (CANEVAROLO, 2007). Alterações nas condições de cristalização são conhecidas por resultar em diferentes morfologias do cristal que, por sua vez, influenciam as propriedades químicas e físicas do polímero (NOHARA, 2005).

A Tabela 4 relaciona o ciclo térmico de processamento, o efeito na morfologia cristalina do PEEK e o efeito nas suas propriedades mecânicas (BÉLAND, 1990; COSTA, 2006).

Tabela 4 – Efeitos do ciclo de processamento nas propriedades do PEEK
(BÉLAND, 1990; COSTA, 2006).

Ciclo Térmico do Processo	Efeito na Morfologia	Efeitos nas propriedades do compósito de PEEK
Resfriamento rápido	Baixo grau de cristalinidade	Aumento da tenacidade à fratura. Decréscimo do módulo e da resistência à compressão.
Resfriamento lento até temperatura abaixo da zona térmica de cristalização	Esferulito grandes	Diminuição da tenacidade à fratura
Resfriamento rápido até a zona térmica de cristalização	Esferulitos pequenos	Aumento da tenacidade à fratura.

Abaixo são relacionados alguns exemplos de aplicações do polímero PEEK, utilizados no interior e exterior de aeronaves (VICTREX, 2009):

- Para maçanetas das portas do programa A380 da Airbus, os componentes são moldados por injeção e têm geometrias complexas, com numerosas nervuras e longos caminhos para o fluxo do material (Figura 19):



Figura 19 – Exemplo de puxador de porta em compósito polimérico PEEK (VICTREX, 2009).

- Material compósito baseado em PEEK reforçado com fibras contínuas para sistemas de fixação leves, parafusos, porcas e insertos (Figura 20):



Figura 20 – Prendedores em compósito polimérico PEEK (VICTREX, 2009).

- Tampa externa do orifício de inspeção do tanque de combustível no Airbus A380. Questões críticas como o peso, a resistência química e a resistência ao combustível, baixa absorção de umidade e baixo coeficiente de expansão térmica são necessários (Figura 21):



Figura 21 – Tampa de orifício de inspeção em compósito polimérico PEEK (VICTREX, 2009).

O polímero PEEK foi qualificado para uso em uma aplicação da carenagem do Pilone (Figura 22), onde é fixado na porta inferior do reverso do motor e faz interface com o Pilone da aeronave. O polímero foi qualificado por sua temperatura de deflexão de 335 °C e suas propriedades mecânicas atendiam aos requisitos de boa resistência ao impacto e viscosidade adequada para a fabricação da peça.



Figura 22 – Carenagem do Pilone em compósito polimérico de PEEK (VICTREX, 2009).

O PEEK foi homologado para o novo sistema de monitoramento de pressão dos pneus do trem de pouso do Boeing 777 pela Crane Aerospace & Electronics. Selecionado para as calotas que incorporam o sistema de monitoramento dos freios (Figura 23), o polímero suporta temperaturas muito elevadas sem perder a característica resistência mecânica e química. Em elevadas altitudes, a temperatura pode chegar a 54 °C negativos e no momento do freio pode superar 200 °C. Além disso, o trem de pouso também é exposto aos produtos químicos contidos no combustível do avião, no líquido de freio hidráulico, em soluções de remoção de gelo e aos elementos cáusticos presentes na pista de decolagem e pouso. Segundo o

fabricante Victrex, o PEEK mantém a resistência à tração após o uso a 200 °C até mesmo depois de um ano. Além do Boeing 777, o uso do polímero pode se estender a outros aviões comerciais (AZEVEDO, RETO, 2010).



Figura 23 – Calotas do sistema de monitoramento dos freios do avião Boeing 777 (VICTREX, 2009).

2.3.4. Tecidos impregnados com matriz polimérica

Os tecidos impregnados são definidos como fibras contínuas de reforço impregnadas com matriz polimérica. Atualmente, no setor acadêmico e comercial os tecidos impregnados com matriz termorrígida são identificados como pré-impregnados ou prepregs. Os tecidos impregnados com matriz termoplástica são identificados como semi-impregnados ou semipregs. No caso dos prepregs, a matriz polimérica está parcialmente curada, e no caso dos semipregs, a matriz está solidificada; em outras palavras, os semipregs são constituídos de filmes termoplásticos laminados em ambos os lados do tecido de reforço, sem realmente impregná-lo totalmente. Já nos prepregs, a impregnação prévia da resina não se encontra somente nas faces, mas distribuída por todo o tecido. O tecido impregnado é um produto intermediário, pronto para a moldagem e é recebido pelas indústrias de compósitos na forma de tecido ou *tape* (com fibra unidirecional). Durante a fabricação das peças em compósito, é realizada a colocação do *prepreg* ou *semipreg* diretamente no molde e subsequente consolidação, realizada sem a necessidade da adição de resina durante o processamento (NOGUEIRA, 1999; CALLISTER, 2008).

As fibras no tecido impregnado podem apresentar diferentes arranjos, o que influencia no dobramento e na acomodação do tecido, por exemplo, durante o processamento via moldagem por compressão a quente do compósito termoplástico. A

característica do estilo de tecelagem, o número e formato dos fios e a matriz utilizada influenciam no comportamento do tecido durante a prensagem e nas propriedades finais da peça (PARDINI, 1996).

Os tecidos normalmente apresentam dois conjuntos de fios que são entrelaçados em determinados ângulos relativos. Os fios que ficam no comprimento do tecido são conhecidos como urdume, enquanto que os fios que ficam na largura do tecido, de uma extremidade a outra, são conhecidos como trama (PARDINI, 1996; COSTA, 2006).

A escolha da trama do tecido, dependendo da sua aplicação, pode ser baseada na estética, na complexidade de suas curvas ou no peso da estrutura necessária, porém para aplicações técnicas, os tecidos são projetados para atender requisitos de resistência, espessura, porosidade, deformação e durabilidade. Essas propriedades variam conforme o tipo de tecido e o espaçamento dos fios variam conforme a matéria prima e a estrutura do filamento, bem como a massa específica linear e o fator de torção da trama e do urdume. Importante mencionar, também, que a estrutura do tecido pode ser projetada com propriedades bem diferentes nos sentidos da trama e do urdume (COSTA, 2006). A Figura 24 apresenta os tipos mais comuns de tecidos:

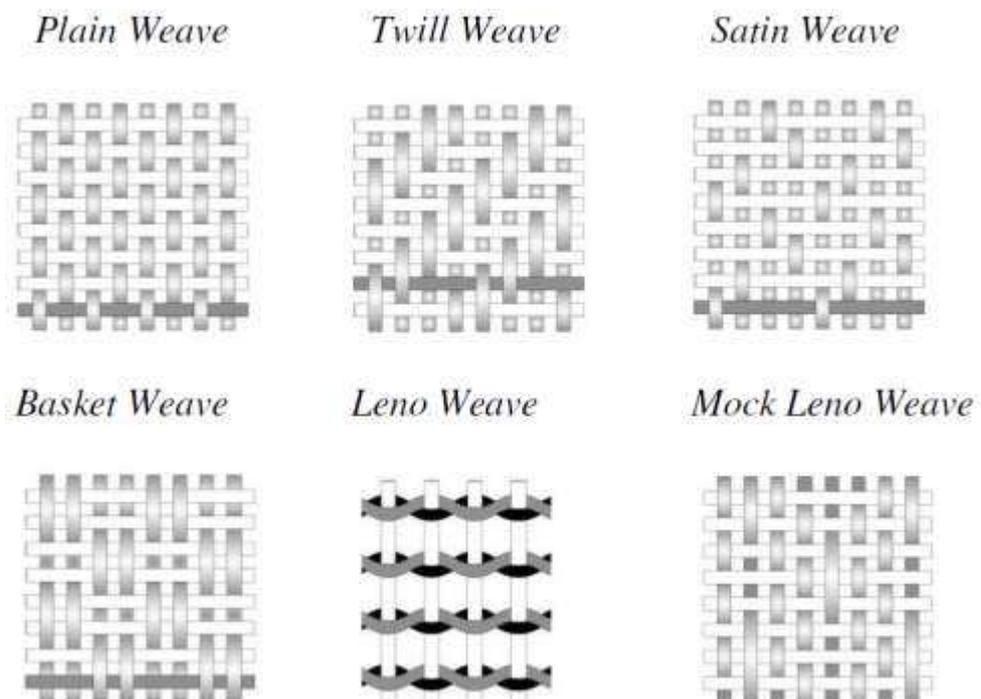


Figura 24 – Principais tipos de tecidos utilizados para materiais compósitos (COSTA, 2006).

Uma relação entre as propriedades do tecido com o número e o formato dos fios pode ser estabelecida. A maleabilidade do tecido pode ser menor com a maior concentração de fios. Por outro lado, a condição contrária pode ocasionar um espaçamento maior entre os fios, o que facilita seus deslocamentos por cisalhamento, mudando localmente a distância entre fios. Tecidos do tipo Satin apresentam uma melhor capacidade de dobramento e baixa porosidade, mas apresentam uma assimetria maior que as outras configurações, como o Plain Weave. O tecido do tipo Satin apresenta melhores características de deformação em cisalhamento, devido ao reduzido número de cruzamentos entre trama e urdume (PARDINI, 1996; COSTA, 2006).

2.3.5. Processamento de compósito termoplástico

Atualmente existem vários processos para obtenção de compósitos poliméricos, que são impulsionados pela necessidade de aplicações viáveis economicamente, gerando uma crescente necessidade de processos mais eficientes. Uma importante vantagem oferecida pelos compósitos é a integração de funções e desempenho, que são conseqüências da flexibilidade de processamento e da grande liberdade de projeto, o que reduz o custo do produto final. Para a produção com médio volume de fabricação, algumas técnicas são utilizadas como SMC (*Sheet Moulding Compounds*) e RTM (*Resin Transfer Moulding*), enquanto que a estampagem e a injeção combinada com o posicionamento localizado do reforço estão relacionadas com elevados volumes de produção (OFFRINGA, 2006; COSTA, 2006).

As resinas termoplásticas apresentam, geralmente, valores mais elevados de viscosidade do que as resinas termorrígidas, o que durante o processamento impõe algumas dificuldades na manufatura dos compósitos termoplásticos, a exemplo, nas fases de impregnação das fibras, adesão de camadas adjacentes, remoção de vazios durante a consolidação e fluxo da resina durante a conformação. Conseqüentemente, o processamento de compósitos termoplásticos demanda temperaturas e pressões significativamente mais elevadas (LYSTRUP, 1998; KADI, DENAULT, 2001; COSTA, 2006).

No caso da consolidação em autoclave dos materiais compósitos laminados, a pressão do autoclave pode atingir até 2 MPa, a fim de obter uma percolação completa

das fibras e uma baixa porosidade no laminado processado. Para comparação, a viscosidade das matrizes termorrígidas utilizadas para compósitos está no intervalo de 0,1-10 Pa.s e a pressão utilizada do autoclave está freqüentemente entre 0,3-0,6 MPa. Para as matrizes termoplásticas, que suportam o uso contínuo em temperaturas elevadas na faixa de 100 °C-250 °C, as temperaturas de processamento estão na faixa entre 280 °C-390 °C. A viscosidade está no intervalo de 100-1000 Pa.s, o que significa a dificuldade para o polímero penetrar o feixes de fibras e assegurar a completa percolação das fibras. Naturalmente, é necessário um cuidado especial na concepção do ferramental e na seleção do material do saco de vácuo no que diz respeito à expansão e resistência térmica, respectivamente (LYSTRUP, 1998).

Os parâmetros de processamento de um compósito baseados em matrizes termoplásticas necessitam ser bem controlados, principalmente a taxa de resfriamento, para evitar alterações relevantes no grau e na morfologia de cristalização do material e, conseqüentemente, nas suas propriedades mecânicas. Mudanças nas propriedades originais dos laminados podem acarretar agravantes estruturais, visto que os cálculos estruturais são realizados baseados nas propriedades mecânicas da matéria prima (GAO, 2000; COSTA, 2006).

A necessidade de processamento em temperaturas elevadas, que podem chegar a 400 °C, juntamente com a falta de adesividade dos semi-impregnados termoplásticos, tem exigido técnicas de processamento diferentes daquelas usadas para compósitos termorrígidos. O que pode onerar em demasia os custos do processamento com a aquisição de novas ferramentas de moldagem. Técnicas de baixo custo têm sido estudadas no âmbito da universidade / indústria, de modo a ampliar o uso deste tipo de compósitos. Como por exemplo, os dois processos mostrados na Figura 25, conhecidos como moldagem por compressão a quente ou termoformagem e a consolidação *in-situ* (OFFRINGA, 2006).

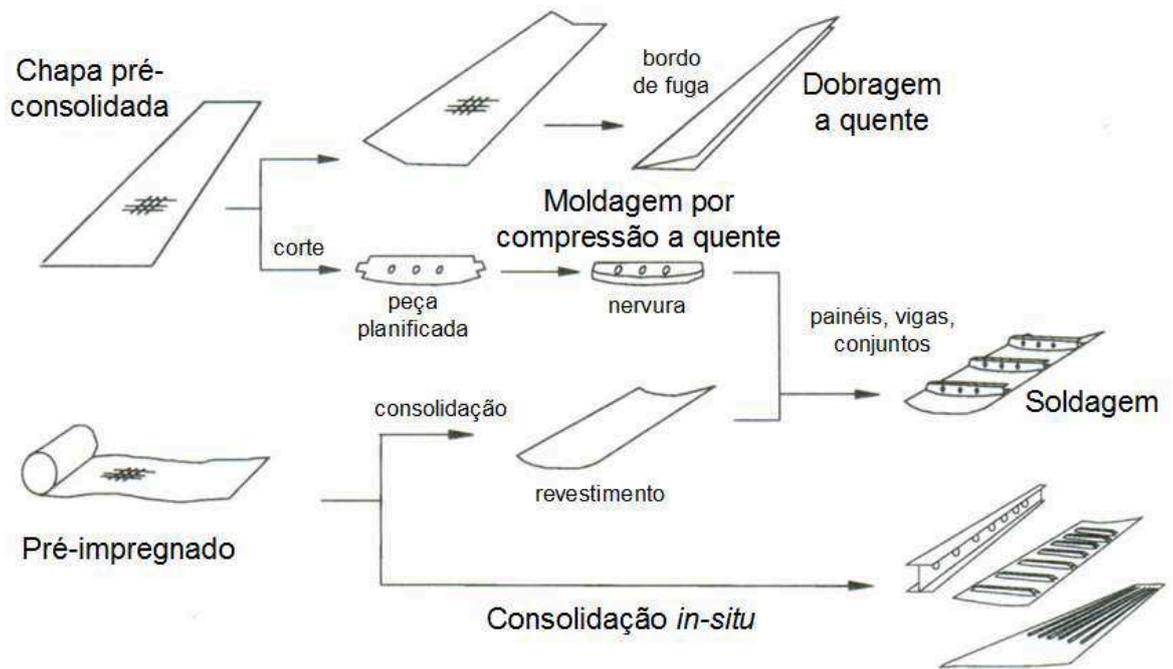


Figura 25 – Resumo das tecnologias de fabricação de compósitos termoplásticos (OFFRINGA, 2006).

A moldagem por compressão a quente consiste em laminar os semi-impregnados e pré-consolidar por prensagem a quente e a consolidação *in-situ* consiste em utilizar a laminação contínua e a consolidação direta da peça (OFFRINGA, 2006). A moldagem por compressão a quente pode ter algumas variações no processo, como a utilização de prensa hidráulica, de borracha ou hidrostática e molde metálico ou híbrido metal-borracha. Este segundo molde apresenta a vantagem de melhor distribuição de tensões durante a prensagem. Este processo é derivado da conformação de lâminas metálicas e pode ser aplicado para a pré-consolidação e termoformagem. O tamanho da mesa e a capacidade da prensa limitam o tamanho da peça. Apresenta uma elevada produtividade, pois o ciclo de processamento é bem mais rápido, principalmente quando comparado à autoclave (BERSEE, VAN DONGEN, BEUKERS 2006; COSTA, 2006).

Para o compósito termoplástico de PEEK/fibras de carbono, Vu-Khanh e Denault (VU-KHANH, DENAULT, 1991 e 1993) mostram que os parâmetros do processo, como a temperatura do molde, o tempo de permanência na temperatura de fusão e a taxa de resfriamento, afetam fortemente a morfologia da matriz, bem como as propriedades de interface fibra/matriz do produto final. Jar e pesquisadores (JAR, MULONE, DAVIES,

KAUSCH, 1993) e (JAR, KAUSCH, 1994) estudaram os efeitos da temperatura do molde e taxa de resfriamento na resistência à delaminação dos compósitos PEEK/fibras de carbono. Os pesquisadores determinaram que os modos I e II de resistência a delaminação são menores à temperatura inferior do molde (360 °C) e que as altas temperaturas do molde (400 °C-440 °C) levam a melhores propriedades mecânicas, resultado da força interfacial entre a fibra e a matriz. Mostraram também, que a variação da taxa de resfriamento entre 0,5 °C/min e 50 °C/min tem um efeito significativo na resistência à delaminação dos espécimes moldados a 400 °C, mas não para aqueles moldados a 380 °C.

Davies e co-autores (DAVIES, et al, 1991) também relataram o efeito da taxa de resfriamento sobre as propriedades mecânicas do compósito PEEK/fibras de carbono. Davies e co-autores investigaram a influência da taxa de resfriamento sobre as propriedades de curto e longo prazo do material e mostraram que, para laminados unidirecionais, houve pouca influência da taxa de resfriamento. Para laminados multidirecionais sob carregamento em carga estática e de fadiga, os painéis refrigerados mais lentamente, apresentaram um desempenho equivalente ou superior em comparação com os painéis refrigerados mais rapidamente. Eles concluíram que as tensões internas induzidas durante o resfriamento rápido pareceram ser mais prejudiciais para o desempenho do material do que as mudanças na estrutura da matriz observada na taxa de resfriamento lento.

Além da moldagem por compressão a quente, na fabricação dos compósitos termoplásticos, outros processos de conformação são utilizados: como o bobinamento de filamento (*filament winding*), a colocação de tapes (*tape placement*), a prensagem dupla (*Twin belt roller*), a mesa de vácuo e o autoclave (COSTA, 2006; AEROSPACE COMPOSITES, 2008).

2.4. EFEITOS AMBIENTAIS

Os materiais poliméricos apresentam deterioração devido às interações indesejáveis com o ambiente e são especificadas como degradações. A degradação dos polímeros envolve fenômenos físicos e químicos. Quando os polímeros são expostos a líquidos podem se deteriorar por inchamento, normalmente acompanhado de uma redução na integridade mecânica. No inchamento, o líquido ou o solvente se

difundem no interior do polímero ou seja, ocupam posições na estrutura molecular do polímero fazendo com que as macromoléculas se separem, conseqüentemente havendo uma dilatação da amostra. O resultado desta separação das cadeias é uma redução das forças intermoleculares, tornando o polímero menos resistente e mais dúctil. Outra conseqüência da difusão do líquido é a diminuição da temperatura de transição vítrea (CALLISTER, 2007).

O fenômeno de absorção de umidade vem sendo estudado por muitos autores, principalmente em temperaturas ambiente e superiores (CÂNDIDO, 2000; COSTA, 2005; BISMARCK, 2007; BOTELHO, 2007 e 2008). Em baixas temperaturas (criogênicas), o pesquisador Baschek (BASCHEK, 1998) em seu trabalho selecionou alguns polímeros, dentre eles o PEEK, e verificou que o efeito da absorção da água por ligações de hidrogênio também provoca uma mudança nas propriedades mecânicas (amortecimento mecânico e módulo de cisalhamento). O processo de absorção de umidade aparece com um efeito de enrijecimento do polímero abaixo da faixa de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e como um agente de amolecimento dentro desta faixa, chamada de transição vítrea principal.

Os compósitos de matriz polimérica de maneira análoga como descrito acima têm suas propriedades mecânicas degradadas por uma série de efeitos físicos e químicos. O ambiente operacional deve ser estudado antes de se definir um material compósito adequado para uma determinada aplicação. Os detalhes a serem avaliados incluem a umidade, a temperatura do ar e da superfície do material, níveis de radiação infravermelha e ultravioleta. Outros detalhes adicionais precisam ser definidos, especialmente para voos que incluem variações destas condições com a altitude, como taxas de aquecimento e resfriamento, a frequência e a duração de cada exposição. Muitos componentes em compósito de uma aeronave estão sujeitos a uma variedade de produtos químicos incluindo combustível, aditivos, fluidos hidráulicos, fluido descongelante, tintas e decapantes. Estes fatores químicos e ambientais podem mudar significativamente as propriedades mecânicas dos materiais compósitos. É importante observar que a matriz, a fibra e a interface fibra/matriz são afetadas diferentemente pelo ambiente em operação. Portanto, é importante avaliar os efeitos sobre cada um desses componentes com ensaios mecânicos, antes da certificação do material para

uso. Testes precisam ser conduzidos a fim de incluir as possíveis sinergias entre os diversos ambientes de exposição (BAKER, 2004; DAMATO, 2008).

A análise do efeito higrotérmico e do processamento é um componente importante do projeto e análise estrutural global. O desempenho de um compósito estrutural é função da sua história ambiental, distribuição da temperatura e umidade, tensões higrotérmicas e de processamento e variações das propriedades com a temperatura e umidade. Em geral, considera-se que o material compósito é exposto a um ambiente de temperatura e as histórias de umidade conhecidas. Para dadas condições higrotérmicas, em função da localização e do tempo de exposição, a análise higrotérmica procura encontrar o seguinte:

1. A temperatura no interior do material;
2. A concentração de umidade no interior do material;
3. As mudanças nas propriedades dos materiais em função do tempo (por exemplo, resistência, rigidez, temperatura de transição vítrea, condutividade térmica, a expansão térmica);
4. As tensões higrotérmicas no material;
5. As alterações dimensionais e de deformação do material, como por exemplo, o empenamento (DANIEL; ISHAI, 2005).

Na temperatura ambiente a difusão de umidade em compósitos ocorre muito lentamente, mas acabará por saturar o material a uma concentração de equilíbrio que dependerá das condições operacionais. O tipo de material da matriz definirá o nível e a extensão da difusão de umidade. Resinas termoplásticas absorvem níveis mais baixos de umidade por peso (menor que 1%), comparativamente as resinas termorrígidas (maior que 4%) (BAKER, 2004).

A umidade plasticiza a matriz, levando a uma redução na temperatura de transição vítrea, afetando a força de adesão entre a fibra e a matriz e conseqüentemente, acarretando mudanças nas propriedades mecânicas, como o módulo de elasticidade por exemplo. É importante mencionar que uma adesão fibra/matriz eficiente é necessária para a transferência de tensões de cisalhamento, com influência na tenacidade, na rigidez e no comportamento de falha do compósito, principalmente em determinadas condições ambientais. Neste caso, a interface fibra/matriz tem uma importante função no desempenho do laminado (MAZUR et al,

2008). Portanto a temperatura de transição vítrea é uma propriedade importante do material, pois determina a temperatura na qual as propriedades dos materiais são drasticamente reduzidas alterando a matriz de um estado rígido para um estado flexível (MAYER, 2003; BAKER, 2004).

A degradação nas propriedades da matriz é afetada principalmente em temperaturas elevadas (CUNHA, 2006). A umidade tem um efeito acentuado na redução da resistência do compósito em temperaturas elevadas e pouco efeito à temperatura ambiente, quando comparamos com compósito sem umidade, conforme ilustrado graficamente pela Figura 26, onde representa o efeito da temperatura e da umidade na resistência à tração em compósitos laminados com reforço em fibra de carbono e matriz epóxi (AS4/3501-6 a $\pm 45^\circ$) na condição seco e úmido. (BAKER, 2004).

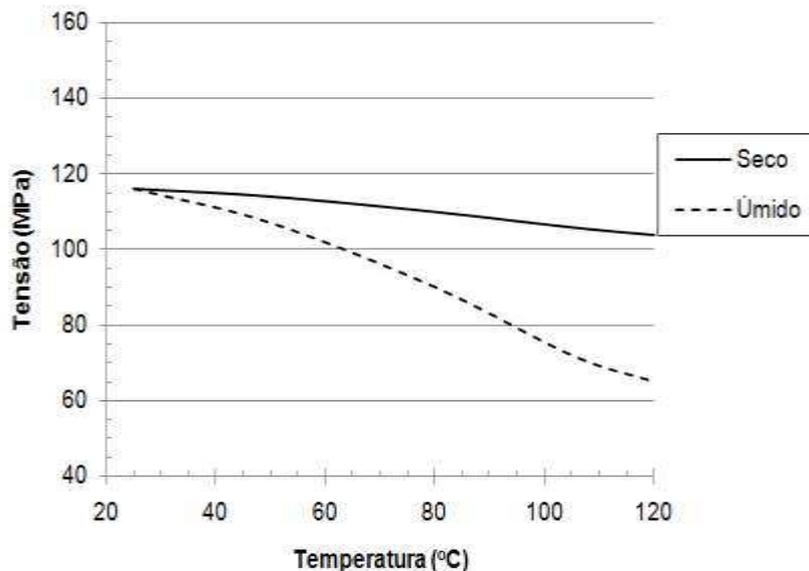


Figura 26 – Efeito da temperatura e umidade na resistência à tração em laminados termorrígido seco e úmido de AS4/3501-6 a $\pm 45^\circ$ (BAKER, 2004).

Os efeitos ambientais sobre o comportamento em fadiga nos compósitos estruturais de aeronaves são tão importantes quanto os efeitos sobre as propriedades estáticas. A resistência à fadiga ao cisalhamento interlaminar do compósito úmido é moderadamente mais elevado do que o seco, possivelmente devido ao efeito de plasticização da matriz e uma relaxação das tensões térmicas residuais ocorridas

durante o processamento. No comportamento em fadiga, a temperatura influencia mais na degradação do compósito do que a umidade (BAKER, 2004).

2.4.1. Fotodegradação de polímeros

Uma das principais fontes causadoras da degradação de polímeros é a radiação ultravioleta, com comprimento de onda entre 100 e 400 nm. A absorção desta radiação por grupos específicos do polímero causa um aumento na excitação eletrônica, podendo resultar em cisão molecular. Devido à crescente utilização dos materiais poliméricos em aplicações externas, o conhecimento da fotodegradação torna-se importante. A velocidade de fotodegradação depende dos seguintes fatores: condições ambientais (temperatura, intensidade e composição espectral da radiação solar UV, umidade e outros componentes atmosféricos), estrutura física e química do polímero (sensibilidade espectral, difusão de oxigênio e outras espécies reativas, reatividade, etc), condições de síntese, composição química e transmissão de radiação UV (RABELLO, 2000).

O ultravioleta provoca degradação nas propriedades mecânicas de um polímero, como exemplificado na Figura 27, onde pode ser observado que a grande ductilidade do polipropileno é perdida após poucas semanas de exposição. Para retardar ou evitar a degradação dos polímeros podem ser utilizados alguns métodos, como modificação estrutural do polímero, reação dos grupos terminais gerando um derivado estável, aumento da pureza do polímero, controle da microestrutura e adição de aditivos estabilizadores (RABELLO, 2000).

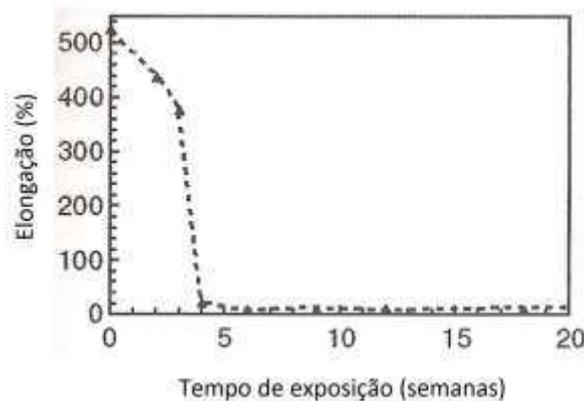


Figura 27 - Efeito do tempo de exposição à radiação ultravioleta na elongação máxima do polipropileno (RABELLO, 2000).

Os aditivos absorvedores de ultravioleta são comumente utilizados em aplicações para prevenir a radiação de atingir o *bulk* do polímero, ou da sua penetração em uma camada externa de tinta até atingir um substrato sensível ao ultravioleta. Os absorvedores de UV devem ter pelo menos três propriedades para serem úteis. Primeiro, eles devem absorver fortemente a radiação UV com potencial de danificar o polímero ou o recobrimento. Segundo, devem dissipar a energia absorvida sem danos ao material. E terceiro, devem persistir no tempo de vida determinado. Exemplos de importantes absorvedores de UV são a benzofenona, benzotriazol, triazina, oxanilida e cianocrilato (HAMID, 2000).

Por outro lado, a radiação ultravioleta pode ser utilizada para promover a reticulação de polímeros termoplásticos, com o objetivo de obter maior resistência química, maior resistência à degradação térmica, melhores propriedades adesivas e maior estabilidade ao calor e fluência. Para efetuar a reticulação pode-se optar por i) método de radiação e ii) uso de agentes de reticulação, especialmente os peróxidos orgânicos. Os métodos de radiação incluem: raios-X, raios gama, elétrons de alta energia e ultravioleta (RABELLO, 2000).

Em polímeros semicristalinos, as reações de reticulação ocorrem principalmente nas regiões amorfas. A Figura 28 ilustra o efeito do tempo de irradiação, no teor de gel formado em amostras de polietileno contendo um aditivo, que inicia a reticulação do polímero em contato com a radiação ultravioleta. O teor de gel representa a fração insolúvel do material e, portanto, é uma medida do nível de reticulações obtido (RABELLO, 2000).

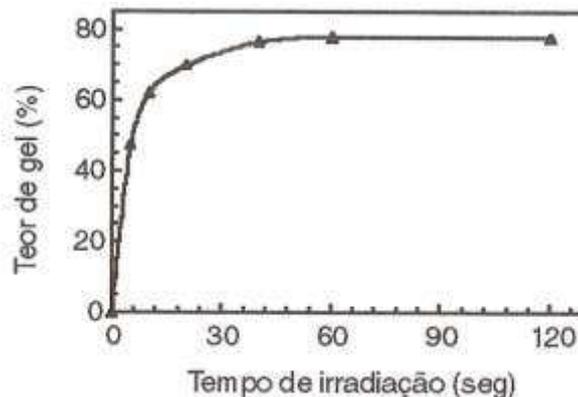


Figura 28 - Efeito do tempo de irradiação por ultravioleta na fração de gel do PEBD (RABELLO, 2000).

A fotodegradação de materiais poliméricos, como o PEEK, PSU, PESU, PC, PE, PS, entre outros, tem sido extensivamente investigado, e muitos estudos de deterioração foram conduzidos sob radiação UV (IMAGAWA, 2006; BADYAL, 1992). Imagawa mostra um estudo que confirma que a radiação UV causa ligações cruzadas e cisão molecular no PEEK, pela tendência de formação pequena de placas de PEEK após exposição ao UV, indicando tendência à fragilização em testes de tração (IMAGAWA, 2006).

2.5. PROPRIEDADES MECÂNICAS

O comportamento mecânico dos compósitos poliméricos é descrito como a resposta que estes apresentam quando submetido às tensões e deformações. Quando comparado a outros materiais, como os metais e as cerâmicas, os polímeros possuem uma estrutura molecular particular o que torna o seu comportamento mecânico único. Além da composição química, podem ser citados os seguintes fatores estruturais que globalmente afetam as propriedades mecânicas dos polímeros: massa molar; ramificações e ligações cruzadas; cristalinidade, incluindo a morfologia cristalina; copolimerização, incluindo tipo de copolímero; orientação molecular, reforços e aditivos (BOTELHO, 2002; COSTA, 2006; FARIA, 2008).

As propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibra de carbono têm uma correlação difícil de ser realizada devido a variedade de tipos de fibras de carbono utilizadas, diferentes frações volumétricas de fibras, matrizes carbonosas de diferentes procedências e diferentes métodos de processamento e de fabricação (NOHARA, 1998). Com relação às variáveis externas que afetam o comportamento mecânico dos compósitos obtidos são: tempo ou velocidade de aplicação da tensão; nível da sollicitação mecânica; tipo de sollicitação; natureza da atmosfera vizinha, abrangendo umidade e outros agentes quimicamente agressivos ao polímero avaliado (BOTELHO, 2002). Neste sentido, a caracterização das propriedades mecânicas é uma ferramenta importante para a avaliação dos materiais. A caracterização dos compósitos poliméricos são usualmente realizadas pela resistência à flexão, cisalhamento, compressão e tração devido à fácil preparação e teste dos corpos de prova. Os testes por flexão não são recomendados para a determinação dos dados de projeto,

entretanto este teste é uma ferramenta importante para otimização do processo, avaliação da matriz e interface fibra / polímero. O ensaio de tração pode ser usado para verificar as especificações, garantia da qualidade do projeto e análise do modo de falha. Na caracterização de compósitos poliméricos, os ensaios de tração são utilizados para pesquisa e desenvolvimento e, adicionalmente, para verificar a resistência e o módulo para suportar o projeto de componentes. Os testes de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) dos compósitos laminares são realizados para caracterizar a adesão interfacial fibra / matriz e o efeito nas propriedades mecânicas (PAIVA, 2009).

2.5.1. Resistência ao Cisalhamento

A fase matriz em um material compósito tem duas funções importantes, transferir o carregamento em tração para a fibra e suportar as fibras, mantendo-as unidas quando estão em carregamento de compressão, para que não flambem. Um material compósito com uma fibra individual rompida, resultado de algum dano, sem a fase matriz, deixaria de transportar a carga por toda a extensão do seu comprimento, conseqüentemente uma redução da rigidez do compósito seria observada. No entanto, a presença da matriz faria a união desta fibra com as fibras vizinhas. O que permitiria uma redistribuição temporária da carga, permitindo que esta fibra reforçadora continue a desempenhar um papel importante no compósito, conforme ilustração da Figura 29 (COGSWELL, 1992).

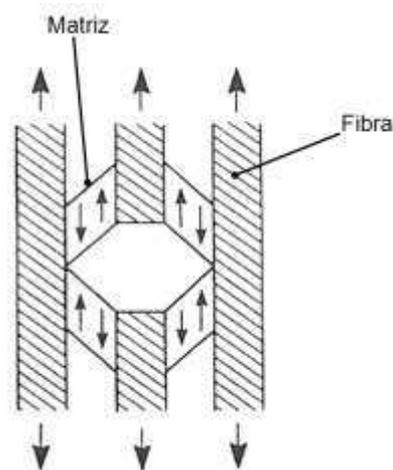


Figura 29 – Representação da fase matriz e da fase fibra em um material compósito, com a fibra intermediária rompida (COGSWELL, 1992).

Claramente, esta redistribuição depende das propriedades de cisalhamento da matriz. Tão efetiva é a redistribuição do esforço de uma fibra rompida aos seus vizinhos quanto à formação alinhada das fibras descontínuas, o que facilmente se separaria na ausência de uma matriz. A redistribuição local da tensão pela extremidade da fibra tem uma rigidez à tração e resistência muito semelhante a um compósito de fibras verdadeiramente contínuo (COGSWELL, 1992).

Apesar das fibras serem rígidas, elas podem ser facilmente dobradas por possuírem diâmetros pequenos, da ordem de poucos micrometros. Sob carregamento de compressão essa flexibilidade das fibras permitiria que sem o apoio acontecesse a flambagem, levando ao colapso. Essa flambagem é evitada pela matriz de resina, que atua para suportar as fibras e permite-lhes cooperar para resistir à carga compressiva, conforme ilustração da Figura 30 (COGSWELL, 1992).

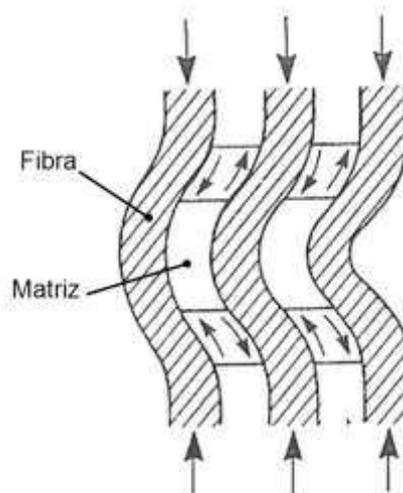


Figura 30 – Representação da matriz suportando as fibras e resistindo ao carregamento em um material compósito sob compressão (COGSWELL, 1992).

Esta resistência à flambagem das fibras é fornecida pelas propriedades de cisalhamento da resina e é tão eficaz, que uma estrutura fibrosa sem a presença da matriz entraria em colapso sob carregamento de vôo de uma aeronave. (COGSWELL, 1992).

O comportamento mecânico dos compósitos poliméricos deve ser bem entendido, principalmente porque estão se tornando cada vez mais importantes na indústria aeronáutica, e para isso as suas propriedades precisam estar caracterizadas. Para um projeto de estruturas em materiais compósitos, um conhecimento detalhado

do comportamento de fratura do material e dos modos de falha do componente torna-se imperativo. Em compósitos reforçados com fibras contínuas, as fraturas estão diretamente relacionadas com a orientação das fibras e a direção de aplicação do carregamento. Os modos de falha podem ser dos tipos interlaminar, intralaminar e translaminar, como mostrado na Figura 31 (FRANCO, 2003):

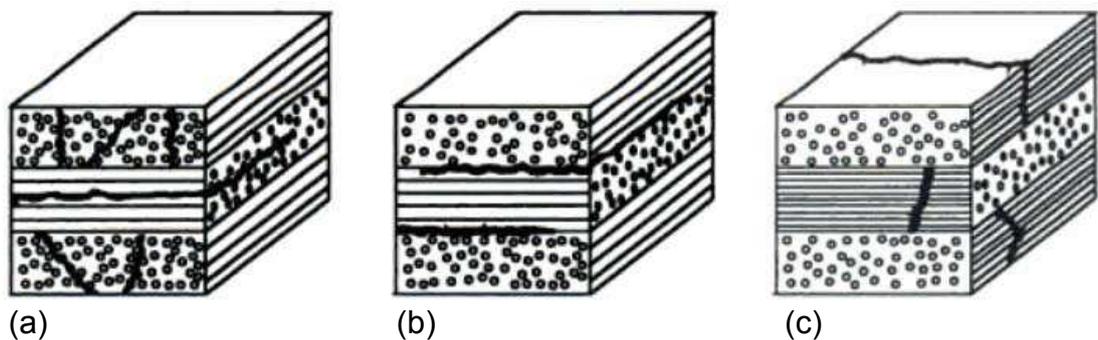


Figura 31 – Diferentes planos de separação de compósitos reforçados com fibras contínuas. (a) fratura intralaminar, (b) fratura interlaminar e (c) fratura translaminar (FRANCO, 2003; NOGUEIRA, 2004; FARIA, 2008).

No começo da década de 1970 os compósitos tornaram-se verdadeiramente uma realidade em aplicações estruturais. Uma grande atenção da comunidade científica para os ensaios de compósitos despertou, quando ficou evidente que a fratura interlaminar seria potencialmente o principal processo de falha que limitaria a vida útil do componente. Neste sentido, a resistência ao cisalhamento interlaminar em compósitos é uma propriedade de particular importância no projeto de estruturas (NOHARA, 1998).

A maioria dos compósitos laminados ou fibrosos exibe baixa resistência ao cisalhamento interlaminar e à tensão transversal ao reforço. Essas propriedades são classificadas como dominadas, principalmente pelas propriedades da matriz (COSTA, 2006). É razoável presumir que a resistência ao cisalhamento interlaminar será menor que a resistência ao cisalhamento intralaminar. A Tabela 5 mostra valores aproximados de resistência ao cisalhamento de laminados de fibra de carbono/PEEK com base em 61% em volume de fibra de carbono de alta resistência (COGSWELL, 1992).

Tabela 5 – Resistência ao cisalhamento aproximado de laminados de PEEK/fibra de carbono com base em 61% em volume de fibra de carbono de alta resistência (COGSWELL, 1992).

	Resistência ao Cisalhamento (MPa)
Cisalhamento axial interlaminar	120 ± 10
Cisalhamento axial intralaminar	175 ± 25
Cisalhamento translaminar	80 ± 10

A natureza anisotrópica dos compósitos e a sua resposta não linear sob esforços cisalhantes fazem com que a determinação das propriedades de cisalhamento não seja uma tarefa fácil. Importante ressaltar que os compósitos têm uma variação inerente de propriedades mecânicas, principalmente, devido às condições de processamento e matérias primas utilizadas. Entre os testes de cisalhamento existentes os mais utilizados são: o ensaio de cisalhamento em três pontos "short beam" (ASTM D2344 - *Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates*); cisalhamento em quatro pontos, tração axial de um laminado [± 45]s, o ensaio de cisalhamento de duplo entalhe (ASTM D3846 - *Standard Test Method for In-Plane Shear Strength of Reinforced Plastics*) e o ensaio de cisalhamento Iosipescu (ASTM D5379 - *Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by the V-Notched Beam Method*). Sendo que os ensaios utilizados com mais frequência são o de cisalhamento em três pontos "short beam" e o de cisalhamento Iosipescu (NOHARA, 1998; BOTELHO, 2002; FARIA, 2008).

Apesar do ensaio de cisalhamento Iosipescu fornecer um estado de tensão de cisalhamento uniforme, o ensaio "short beam" é o mais utilizado, mesmo não fornecendo uma resistência ao cisalhamento uniforme. Tal popularidade se justifica devido à simplicidade da amostra e do dispositivo de teste, ou seja, a facilidade com que a amostra pode ser preparada e o teste conduzido, e conseqüentemente, o método apresenta um baixo custo. Esses fatores não-técnicos muitas vezes se tornam influências dominantes quando um método de teste é avaliado em uma seleção. O

ensaio "short beam" é uma excelente ferramenta para a seleção de materiais e o controle de qualidade, especialmente se um compósito unidirecional for testado. Embora este método não obtenha um estado de tensão de cisalhamento puro e nem uniforme, o ensaio é um bom indicador da qualidade da ligação interfacial fibra / matriz e, conseqüentemente, um bom indicador da qualidade do compósito. Neste sentido, para o controle da qualidade e rapidez na avaliação das condições de processamento dos compósitos, na triagem de materiais por exemplo, o ensaio "short beam" é a melhor escolha, apesar de todas as suas limitações. Por outro lado, para gerar dados precisos de propriedades de cisalhamento ao projeto estrutural, o ensaio de cisalhamento losipescu passa a ser a melhor escolha (ADAMS, 2005).

2.5.1.1. Ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar

O ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar de três pontos "short beam" 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 contínuas (ASTM D2344). Como mostrado na Figura 32:

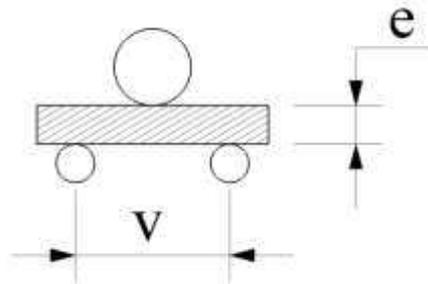


Figura 32 – Representação do ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar de três pontos "short beam" (COGSWELL, 1992).

O objetivo desta razão é minimizar a tensão de flexão (efeito de tração e compressão) e maximizar a tensão de cisalhamento induzida. Entretanto, no ensaio "short beam" o estado de tensão não apresenta um cisalhamento puro, que seria o ideal para este método; porém é importante apresentar as suas características. A tensão de cisalhamento teórica varia de acordo com uma parábola, de zero nas superfícies superior e inferior até ao valor máximo no plano médio da amostra. Conseqüentemente, as tensões de flexão (tração e compressão) são máximas nas

superfícies da amostra, variando linearmente até zero no plano médio. Essas tensões de flexão também variam linearmente ao longo do comprimento da viga, de zero nos pontos de apoio até ao valor máximo no ponto de carregamento. Concluindo, a tensão de flexão é nula no plano médio enquanto que a tensão de cisalhamento é máxima. Infelizmente, uma vez que a amostra tem um comprimento reduzido, o campo de tensão por todo este comprimento é significativamente perturbado pelas forças locais dos pontos de apoio e do ponto de carregamento. No entanto, há um plano de alta tensão de cisalhamento próximo ao plano médio entre os pontos de apoio, em que tipicamente, a amostra falha, mostrando que, o ensaio "short beam" apresenta valores razoáveis de resistência ao cisalhamento. Infelizmente, há dois problemas principais: a aplicação da carga cria alta concentração de tensão e o pequeno comprimento da amostra não permite uniformizar a tensão de cisalhamento. Neste sentido, estudos indicam que uma maior especificação da razão v/e de 4:1 para 7:1 e um cilindro de aplicação de carga de 6,5mm para 25,4mm, apresentaria resultados de falha por cisalhamento sem o efeito combinado de outras tensões (ADAMS, 2006).

Para o resultado do ensaio de ILSS ser significativo, os modos de falha variam, porém devem ser cisalhantes ou apresentarem deformações plásticas com evidência de falha por delaminação, conforme apresentado na Figura 33:

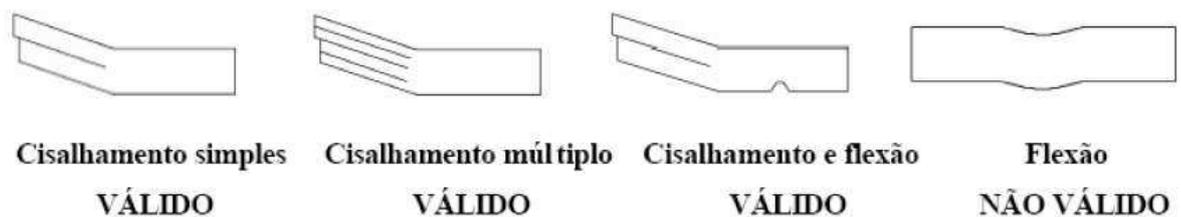


Figura 33 – Modos de falhas possíveis de ocorrer em amostras ensaiadas por cisalhamento interlaminar ILSS (SAVAGE, 1993).

2.5.2. Comportamento dinâmico – mecânico

Viscoelasticidade é a propriedade do material que apresenta características intermediárias entre um comportamento elástico (mola ideal) e outro viscoso (amortecedor ideal). Um material puramente elástico se comporta segundo a lei de Hooke, onde a deformação do material varia linearmente com a tensão aplicada. Materiais puramente viscosos têm um comportamento de fluido newtoniano, onde a

tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas por uma característica do material conhecida como viscosidade (BRITO JUNIOR, 2007).

Quando um material elástico é solicitado através da aplicação de uma tensão senoidal, dentro de seu limite de elasticidade linear, este responde imediatamente através de uma deformação também senoidal. Por outro lado, quando um material plástico é solicitado nas mesmas condições, a resposta também será senoidal, mas atrasada ou defasada em 90° com relação à solitação. Todos os materiais poliméricos são viscoelásticos, isto é, quando deformados, apresentam simultaneamente características tanto dos materiais elásticos quanto dos materiais plásticos. Portanto, quando se analisa um polímero ou um compósito polimérico, o atraso resultante à solitação por uma tensão senoidal é devido ao tempo necessário para que ocorram os rearranjos moleculares (acomodação molecular), associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela. Assim, a deformação resposta se apresentará fora de fase em relação à solitação aplicada (CANEVAROLO, 2007).

Desta maneira, um compósito polimérico e seu comportamento viscoelástico característico, são representados por dois valores de módulo. O módulo oriundo da componente da tensão resposta em fase com a deformação, denominado por módulo de armazenamento e representado como E' . Também, o módulo oriundo da componente de tensão resposta 90° fora de fase com a deformação, denominado por módulo de perda e representado como E'' . Assim, um compósito polimérico será caracterizado por dois valores de módulo, o E' e o E'' . Matematicamente é comum representar o módulo do sistema (E^*) como um número complexo composto pelas duas componentes (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001):

$$E^* = E' + iE''$$

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

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \text{ (tangente de perda)}$$

Sendo assim a tangente de perda é a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. A tangente de perda também é denominada como fricção interna ou amortecimento. Esta relação é muito útil na caracterização de sistemas poliméricos. Assim, materiais mais rígidos irão apresentar valores de $\tan \delta$ menores quando comparados a materiais mais flexíveis, que apresentarão valores de $\tan \delta$ maiores. Os gráficos da Figura 34 representam as funções senoidais da deformação aplicada e da tensão resposta para materiais elásticos lineares, viscosos lineares e viscoelásticos (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

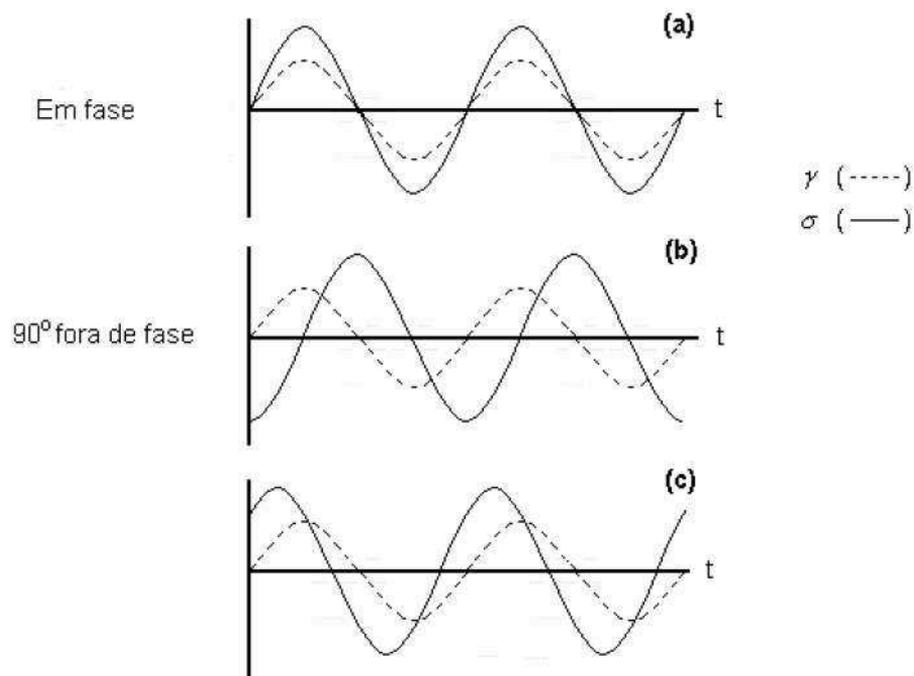


Figura 34 – Representação das funções senoidais da deformação aplicada (γ) e da tensão resposta (σ) para materiais: (a) elásticos lineares, (b) viscosos lineares e (c) viscoelásticos (LUCAS, 2001).

Conforme apresentado na Figura 34, observamos que o amortecimento é um indicativo de quão longe está o comportamento do material viscoelástico do comportamento puramente elástico. Materiais com alto amortecimento dissipam muito da energia que foi usada, para deformá-lo. A água, por exemplo, é um caso extremo de total dissipação de energia em calor, apresenta um amortecimento infinito ($\tan \delta = \infty$).

No caso oposto, a exemplo de uma mola ideal, este não apresenta amortecimento ($\tan\delta = 0$). Sendo assim, os materiais poliméricos se comportam entre estes dois extremos, com $0 < \tan\delta < \infty$ sendo na prática $0,001 < \tan\delta < 3$ (CANEVAROLO, 2007).

Uma técnica amplamente usada para caracterização de polímeros por meio da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular, é a análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA – *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*). Esta técnica apresenta sensibilidade por volta de três ordens de grandeza superior quando comparada às técnicas convencionais de análise térmica (calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termomecânica (TMA)), entre outras. A técnica fornece informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan\delta$) de um material, quando sujeito a uma solitação dinâmica. A partir dessas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como resistência ao impacto, tenacidade, rigidez, módulo e amortecimento, além de envelhecimento, tempo de vida sob fadiga e resistência à propagação de trincas (CANEVAROLO, 2007).

Uma das utilizações mais comuns da técnica de DMTA é na determinação da temperatura de transição vítrea, pois apresenta a vantagem de ser um método direto de medição. Entretanto, na literatura, ainda não há consenso sobre qual variável usar e de que forma determinar a temperatura de uma transição, encontrando-se até cinco métodos. Utilizando-se como referência (CANEVAROLO, 2007), a temperatura de transição vítrea do compósito é determinada como o pico da curva de $\tan\delta$. Esta escolha foi baseada na constância do valor da temperatura definido por esta variável, uma vez que ela é obtida entre os valores da temperatura de uma mesma transição, entre a máxima de E'' e a máxima de J'' (*compliances*) (CANEVAROLO, 2007).

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

Neste trabalho será privilegiado o método que usa a temperatura medida pela intersecção das linhas tangentes da curva de E' , conforme a norma ASTM 7028-07 (*Standard test for glass transition temperature (DMA T_g) of polymer matrix composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*). A obtenção da T_g pelo módulo de armazenamento (E') é mais adequada, pois a curva considera a queda dessa propriedade, que de maneira prática está intimamente ligada à aplicação real do componente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seqüência de atividades realizadas no presente trabalho experimental consistiu na seleção da matéria prima, na preparação do processo de moldagem por compressão a quente, no condicionamento ambiental e na caracterização dos compósitos obtidos. Para melhor compreensão das etapas de execução deste trabalho, a Figura 35 apresenta um fluxograma com as principais etapas e de forma resumida, as caracterizações realizadas.

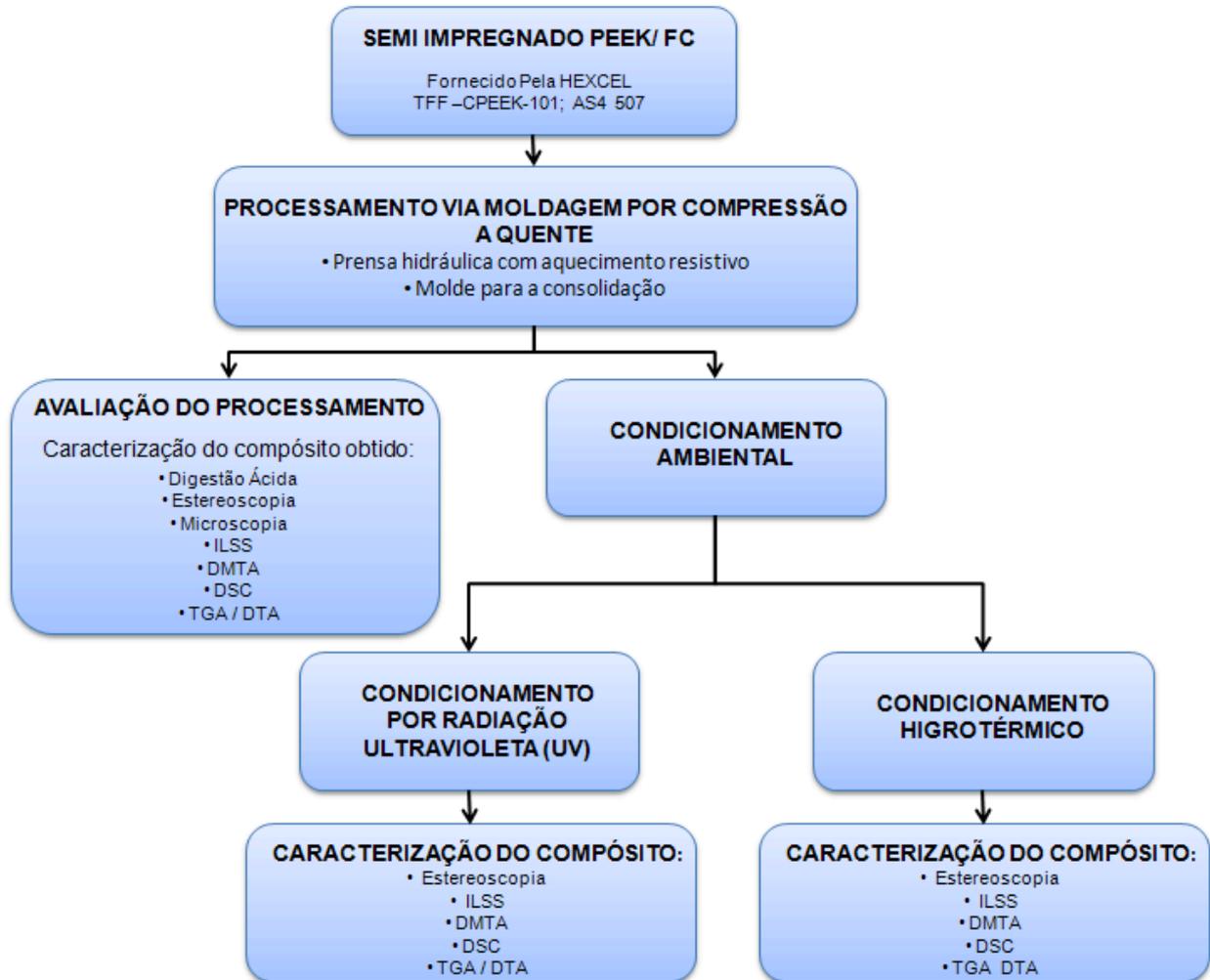


Figura 35 – Fluxograma com as etapas executadas no presente trabalho.

3.1. MATERIAIS

Neste trabalho foi utilizado um semi-impregnado (semipreg) fornecido pela HEXCEL em compósito termoplástico PEEK/fibra de carbono, com a descrição: TFF –CPEEK-101; AS4 507: 2x2 / PEEK; 40%; 24in; P/N 213046, lote nº 856. O código AS4 significa que cada cabo do semipreg possui 12000 filamentos de fibras, sendo cada uma com diâmetro de 7,1 μm . A relação de matriz:reforço do tecido semi-impregnado como recebido é de 40:60 em volume. O semipreg possui arquitetura do tecido tipo *twill weave* com trama e urdume 2x2, enviada na forma de rolo, com largura de 61 cm (24 polegadas). A Figura 36 apresenta o esquema da configuração *twill weave*, onde a disposição 2 x 2 significa que o urdume (direção X) e a trama (direção

Y) se alternam consecutivamente na posição de dois cabos por cima e em seguida dois cabos por baixo.

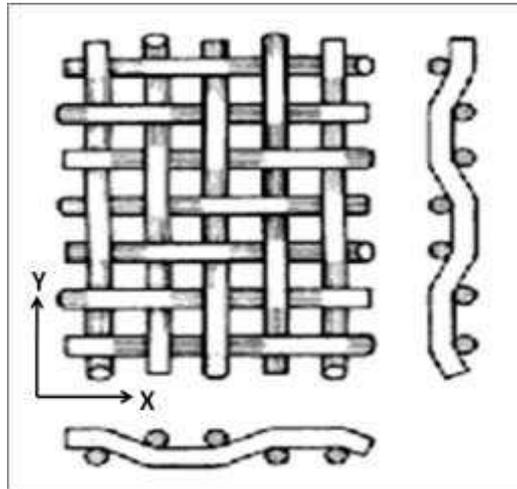


Figura 36 – Configuração do tecido tipo *twill weave* do semi-impregnado PEEK/ fibra de carbono.

A fibra de carbono empregada no tecido semi-impregnado é denominada HexTow® AS4, baseadas em poliacrilonitrila (PAN) em forma de fibras contínuas. As fibras apresentam um módulo de elasticidade de 145 GPa e uma resistência a tração a 0° de 2,55 MPa. A Figura 37 apresenta uma imagem do tecido semi-impregnado de PEEK/fibra de carbono como recebido do fabricante, utilizado como matéria prima no processamento do compósito termoplástico utilizado no presente trabalho.

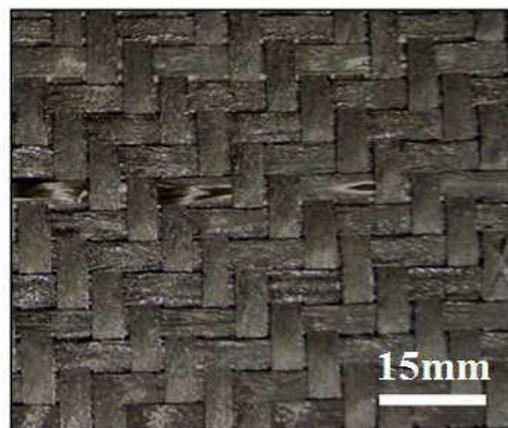


Figura 37 – Fotografia do tecido semi-impregnado de PEEK/fibra de carbono (SANTANA, 2010).

3.2. PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS

3.2.1. Processamento do compósito

Para a moldagem por compressão a quente foi utilizado uma prensa hidráulica, modelo HF, com capacidade de 100 toneladas, de propriedade da empresa ALLTEC Indústria de Componentes em Materiais Compósitos Ltda, localizada em São José dos Campos, mostrada na Figura 38.



Figura 38 – Prensa hidráulica utilizada para o processamento via moldagem por compressão a quente dos compósitos de PEEK / fibra de carbono (cortesia da empresa ALLTEC Materiais Compósitos).

A prensa hidráulica possui um molde com aquecimento, sendo constituído de placas planas superior e inferior, fabricados em aço carbono. Para o aquecimento das placas são utilizados resistências cilíndricas e termopares para o controle eletrônico da temperatura, sendo o conjunto isolado termicamente com uma manta térmica, conforme mostrado na Figura 39.

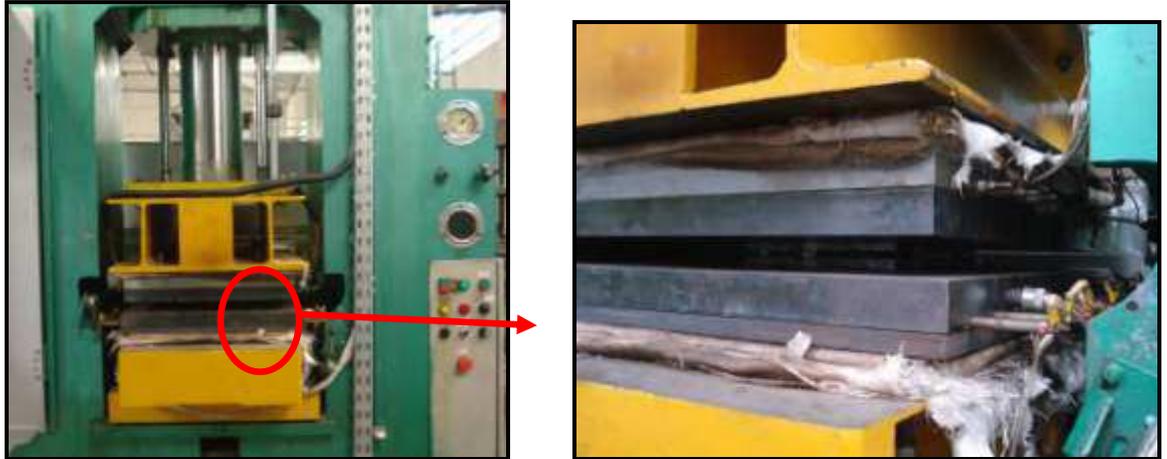


Figura 39 – Detalhe da prensa hidráulica adaptada com placas equipadas com resistências cilíndricas e termopares para controle eletrônico do aquecimento (cortesia da empresa ALLTEC Materiais Compósitos).

Para o processamento dos compósitos foi utilizado molde de dimensões 250mm x 250mm (largura x comprimento) fabricados em aço carbono. O molde inferior representa a parte fêmea do conjunto (Figura 40-a), possui quatro alojamentos de dimensões 50mm x 50mm x 5mm (largura x comprimento x profundidade) onde o compósito consolidado se encontra após processamento. O molde superior representa a parte macho do conjunto (Figura 40-b) e permite a produção de corpos-de-prova com espessura de 3mm, devido ao vão resultante entre o macho e fêmea. Para este trabalho, no processamento dos compósitos utilizou-se 12 camadas de semipreg, considerado ideal para obter laminados com 3mm de espessura. A partir dos compósitos consolidados após processamento, efetuou-se o recorte destes para obterem-se os corpos de prova com as dimensões necessárias para os ensaios de análise térmica dinâmico-mecânica e resistência ao cisalhamento interlaminar. A Figura 41 apresenta de maneira esquemática o recorte do compósito consolidado para obter os corpos de prova necessários para este trabalho.

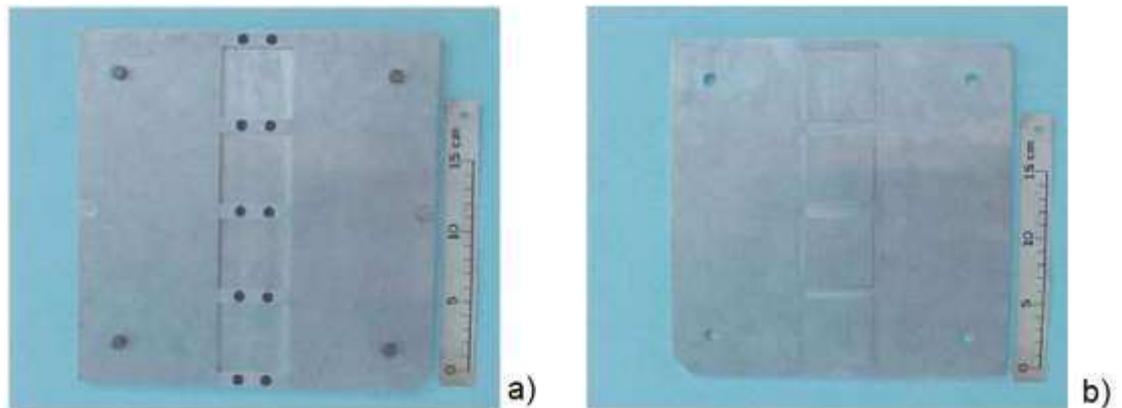


Figura 40 – Moldes utilizados para a consolidação dos compósitos processados via moldagem por compressão a quente: a) parte inferior - fêmea e b) parte superior – macho (NOHARA, 2005).

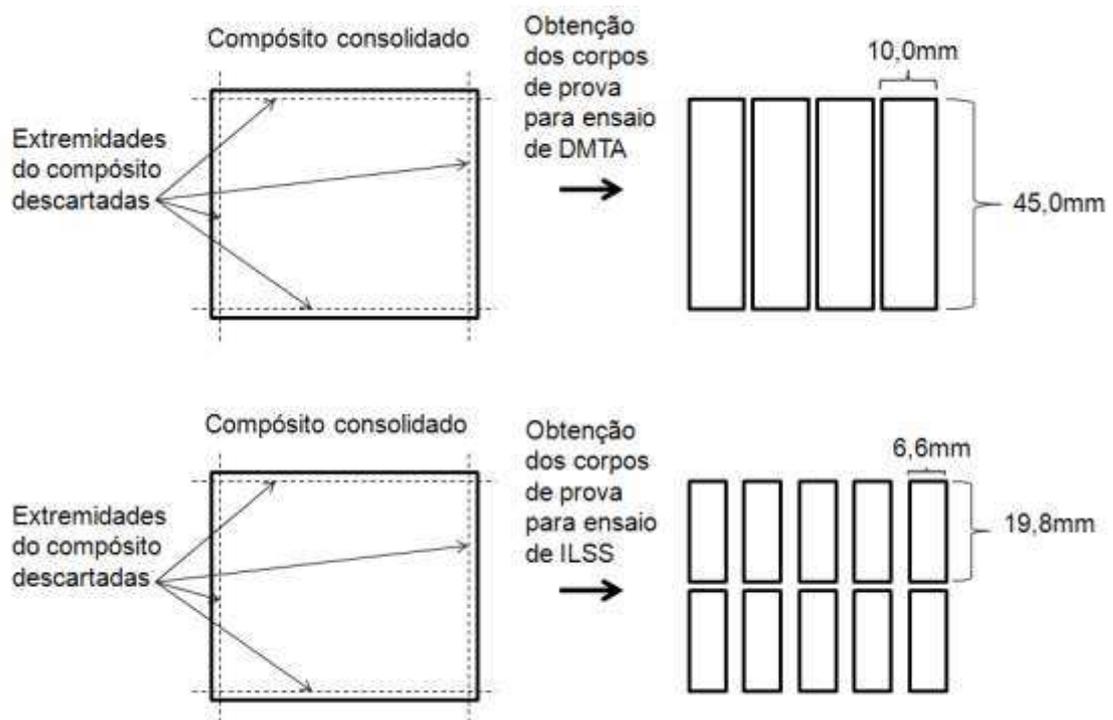


Figura 41 – Representação do recorte do compósito consolidado para obtenção dos corpos de prova.

Para este trabalho foi adotado um ciclo de processamento do compósito PEEK/fibra de carbono baseado na experiência relatada em trabalhos prévios de processamento de compósitos termoplásticos (FUJIHARA, 2004; NOHARA, 2005; SANTANA, 2010), onde a partir dos resultados obtidos via análises térmicas foi proposto um ciclo térmico. Também baseados nestes trabalhos, foi proposto a pressão

de compactação. O ciclo de processamento adotado é formado pelas fases de fusão, consolidação e solidificação, apresentado na Figura 42 e descrito nos itens abaixo:

- Partindo-se da temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), aqueceu-se a prensa até atingir $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ nos cabeçotes superior e inferior ($65\text{ }^{\circ}\text{C}$ acima da temperatura de fusão da matriz de PEEK), permaneceu-se nesta temperatura ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 30 minutos para permitir uma adequada percolação e molhabilidade do reforço pela matriz;
- Foi aplicada uma pressão de $5,0\text{ MPa}$ no molde que, permaneceu por mais 30 minutos com os cabeçotes em $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, permitindo assim, uma boa compactação das camadas e um completo revestimento da fibra pela matriz;
- O painel de aquecimento dos cabeçotes foi desligado, o conjunto resfriou naturalmente até a temperatura ambiente.

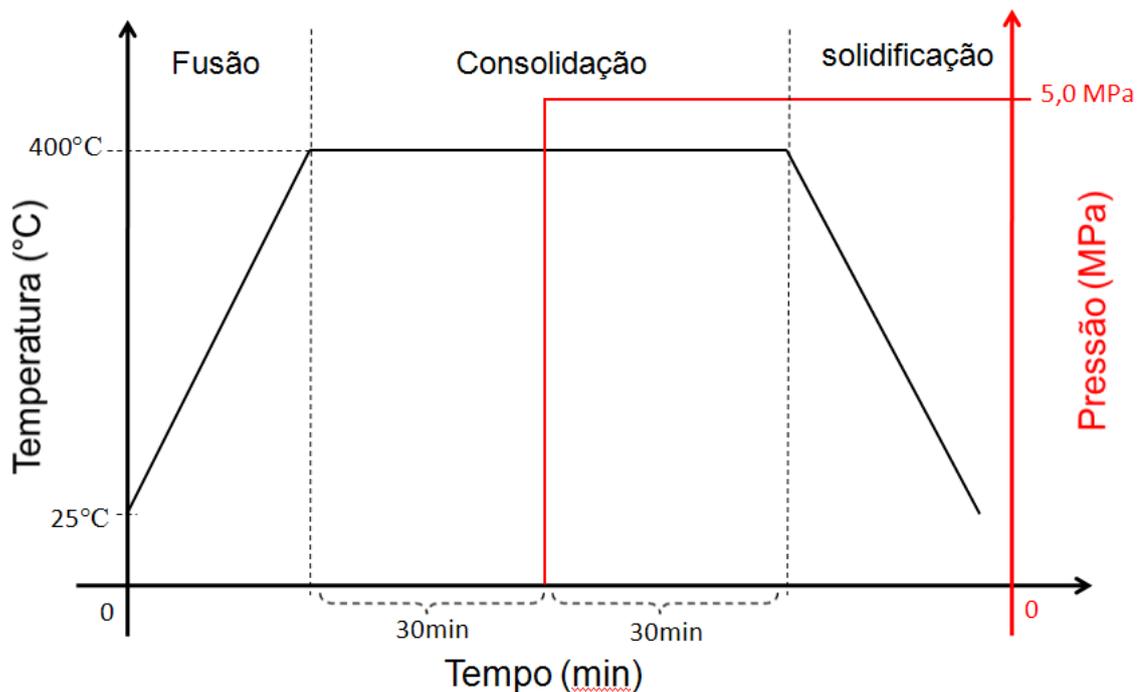


Figura 42 – Ciclo de consolidação proposto para a moldagem por compressão a quente do compósito de PEEK/fibra de carbono.

Os moldes de aço foram tratados com desmoldante de alta temperatura antes do processamento dos compósitos. O desmoldante foi produzido a partir da mistura de vaselina e grafite em pó. A taxa de aquecimento e resfriamento da prensa não possuía instrumentação de controle, ou seja, no momento em que foram ligadas as resistências, as mesmas funcionaram na potência máxima.

Após a obtenção dos compósitos processados e das amostras preparadas, foram realizados nessas amostras os condicionamentos higrotérmico e radiação ultravioleta, com o objetivo de se avaliar os efeitos desses condicionamentos no comportamento mecânico, viscoelástico e térmico dos compósitos de PEEK/fibra de carbono.

3.2.2. Condicionamento higrotérmico

Para avaliar o efeito do condicionamento higrotérmico no compósito PEEK/fibra de carbono, foram submetidas a este condicionamento, cinco amostras para o ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) e duas amostras para a análise termodinâmico-mecânica.

Para o condicionamento higrotérmico dos compósitos PEEK/ fibra de carbono foi utilizada uma câmara de climatização computadorizada da marca Marconi modelo MA 835/UR, disponível no Laboratório de Condicionamento Ambiental do Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT), do campus UNESP/ Guaratinguetá (Figura 43). A câmara é calibrada para manter, por monitoramento automático, o valor da temperatura com incerteza de 1%. A exposição higrotérmica em câmara de climatização é baseada na norma ASTM D 5229/D 5229M – 92 (*Moisture absorption properties and equilibrium conditioning of polymer matrix composite materials*) para materiais compósitos a serem submetidos a ensaios mecânicos na condição úmida. As amostras foram condicionadas na câmara por um período de 8 semanas, à temperatura de 80 °C e umidade relativa de 90%.



Figura 43 – Câmara de condicionamento higrotérmico da marca Marconi modelo MA 835/UR.

3.2.3. Condicionamento por radiação ultravioleta (UV)

Para avaliar o efeito do condicionamento por radiação UV no compósito PEEK/fibra de carbono, foram submetidas a este condicionamento, cinco amostras para o ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) e duas amostras para a análise termodinâmico-mecânica.

O ensaio de condicionamento UV foi realizado em uma câmara disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá, que simula os efeitos de degradação na superfície de materiais, causados pela luz solar, chuva e orvalho; ou seja, teste de radiação-UV/condensação/borrifação (spray). Este condicionamento foi realizado de acordo com a norma ASTM D 4329 – 99 (*Standard Practice for Fluorescent UV Exposure of Plastics*). A Figura 44 apresenta um desenho esquemático do funcionamento da câmara para o condicionamento UV. A câmara possui dois sistemas: de umidade e de luz UV. O sistema de umidade é composto pela condensação e/ou borrifação de água e o sistema de luz UV é composto pelos tipos de lâmpadas utilizadas (UVA-340 ou UVB-313) e pela intensidade da radiação aplicada. As amostras dos compósitos foram expostas a repetidos ciclos com oito horas de

radiação UVB-313 e intensidade de $0,76W/(m^2.nm)$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$, alternados com quatro horas de condensação a $50\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram expostas nestas condições durante 600 horas.

A cada ciclo (radiação UV + condensação) as amostras eram viradas dentro câmara com o auxílio de uma pinça, de modo a garantir que as faces opostas da amostra fossem condicionadas. O efeito do tempo desta manipulação da amostra sobre o condicionamento foi desprezado.

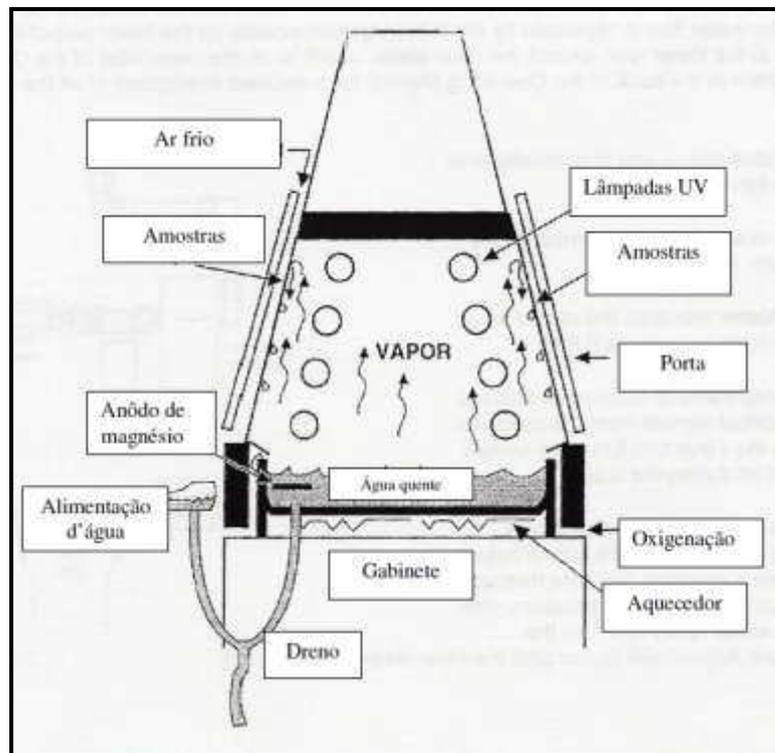


Figura 44 – Câmara de radiação ultravioleta (UV)
(MAZUR, 2010).

3.2.4. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

As análises de DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) foram obtidas por um analisador térmico dinâmico-mecânico da TA Instruments modelo 2980 TMA V1.7B, apresentado na Figura 45. Este equipamento pertence ao Laboratório de Materiais Compósitos da Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) pertencente ao Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA).



Figura 45 – Equipamento TA Instruments - 2980 TMA V1.7B.
Acoplado a um termo-analisador preparada para o ensaio de DMTA.

Esta análise tem como um de seus principais objetivos correlacionar propriedades macroscópicas, tais como: propriedades mecânicas com relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura, permitindo a separação da contribuição elástica ou viscosa em materiais viscoelásticos.

A análise térmica dinâmico-mecânica foi realizada nos compósitos de PEEK/fibra de carbono, conforme a norma ASTM D 7028-07 (*Standard Test Method for Glass Transition Temperature of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis*). Conforme a norma, o ensaio foi realizado com a temperatura entre 25 °C e 300 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Os corpos de prova com dimensões aproximadas de 45,0mm x 10,0mm x 3,3mm (comprimento x largura x espessura) foram testados em flexão, presa em dois pontos e carregado no ponto central, com um movimento oscilatório relativo entre os pontos de engaste imposto na forma de onda senoidal a uma frequência fixa de 1 Hz e uma amplitude de oscilação de 20 μm . Os ensaios de DMTA foram utilizados com o intuito de se avaliar o efeito higrotérmico e radiação ultravioleta nas propriedades viscoelásticas e na transição vítrea do

compósito de PEEK/fibra de carbono. Foram utilizados nas análises dois corpos de prova para cada condição de condicionamento e um corpo de prova para a condição após processamento (amostra utilizada como padrão ou referência).

Conforme literatura (CUNHA, 2003; PAIVA et al.,2006; CANEVAROLO, 2007; FARIA, 2008) os materiais compósitos representam um sistema polifásico, pois são formados por segmentos imiscíveis entre si, de duas fases distintas (matriz e reforço). Para que os compósitos poliméricos atendam aos requisitos de serviço do setor aeronáutico é importante que seja verificada a sua temperatura máxima de serviço, baseando-se no conhecimento da temperatura de transição vítrea (T_g), que pode ser determinada por este ensaio de análise térmica dinâmico-mecânica e com isso, estudar o efeito da temperatura sobre um material polimérico. As vantagens da utilização destas técnicas de monitoramento permitem conhecer o comportamento termo-mecânico desses materiais e apoiar o controle do processamento a ser utilizado, o que conseqüentemente influenciará nas propriedades mecânicas e nas características morfológicas do produto final. Esta capacidade de entender os efeitos da temperatura sobre as propriedades mecânicas tem se tornado cada vez mais importante na área de polímeros e compósitos poliméricos, principalmente, devido ao crescimento na substituição dos metais por essa classe de materiais.

Este ensaio fornece também, importantes informações a respeito do comportamento viscoelástico dos materiais, desmembrando o módulo em duas componentes: uma componente elástica (relacionada ao módulo de armazenamento, E') e outra viscosa (relacionada à dissipação de energia, E'').

3.2.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial permite acompanhar e medir o fluxo de calor de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo. Esse fluxo ocorre devido às transformações físicas ou químicas causadas pelo aquecimento ou resfriamento do material estudado, resultando em uma curva de fluxo de calor (J/g) com a temperatura ou o tempo, onde cada ponto é proporcional ao calor específico da amostra. As transformações são indicadas por picos cujas áreas correspondem à entalpia do processo e a posição à temperatura do mesmo (FARIA, 2008).

Para a análise de DSC foi utilizado um equipamento DSC Seiko, Modelo: Exstar 6000 - DSC 6220, apresentado pela Figura 46, operado sob fluxo constante de N₂ (20 ml/min), na faixa de temperatura entre 30 °C e 400 °C. As análises de DSC foram realizadas no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP.



Figura 46 – Equipamento DSC Seiko Exstar 6000 - DSC 6220

As análises de DSC foram realizadas neste trabalho com o objetivo de se avaliar a influência dos condicionamentos ambientais nas temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão (T_m) da matriz do corpo de prova de PEEK/fibra de carbono. As amostras foram submetidas à análise de DSC seguindo a norma ASTM D 3418-03 (*Standard test method for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry*). O equipamento foi operado com uma taxa de varredura de 10 °C/min. De acordo com a ASTM D 3418-03 para determinação das temperaturas de transição de 1^a ordem, tais como a T_m e T_c , é recomendado utilizar taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras de PEEK/fibra de carbono tinham massa aproximada de 8 mg e foram encapsuladas dentro de um cadinho de alumínio.

3.2.6. Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é a técnica na qual a variação de massa de uma amostra é medida em função da temperatura ou tempo. Esta técnica é utilizada principalmente

para determinar a temperatura de início da degradação das amostras poliméricas e dos compósitos poliméricos. Atualmente, esta técnica também vem sendo utilizada para se determinar o conteúdo volumétrico de fibra e matriz de compósitos estruturais, assim como as perdas de frações de baixa massa molar, como a água e o solvente (FARIA, 2008).

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se o analisador térmico Seiko Exstar 6000 – TG/DTA 6200, pertencente ao laboratório do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, conforme Figura 47.



Figura 47 – Analisador Termogravimétrico Seiko Exstar 6000 – TG/DTA 6200.

As amostras dos corpos de prova de PEEK/fibra de carbono, após processado e após condicionamentos ambientais, foram submetidas ao analisador termogravimétrico, com varredura realizada na faixa de temperatura entre 30 °C e 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, operado sob fluxo constante de nitrogênio - N₂ (100ml/min). As amostras tinham massa aproximada de 7,5mg.

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de se avaliar a influência dos condicionamentos ambientais na temperatura em que o polímero da matriz de PEEK inicia a perda de massa e também, avaliar a perda de frações de baixa massa molar (água, solventes).

3.2.7. Resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

Para o ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) foi utilizado uma máquina de ensaios mecânicos universal PANAMBRA, modelo VERSAT 2000, conforme Figura 48, a uma velocidade de ensaio de 1mm/min com uma célula de carga de 5 toneladas, acoplada a um computador para processamento dos gráficos, com as curvas de carga versus deslocamento. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada condição de condicionamento ambiental (higrotérmico e UV) e 5 corpos de prova para a condição após processamento, de acordo com o especificado na norma ASTM D 2344/D 2344M-00 (*Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates*).

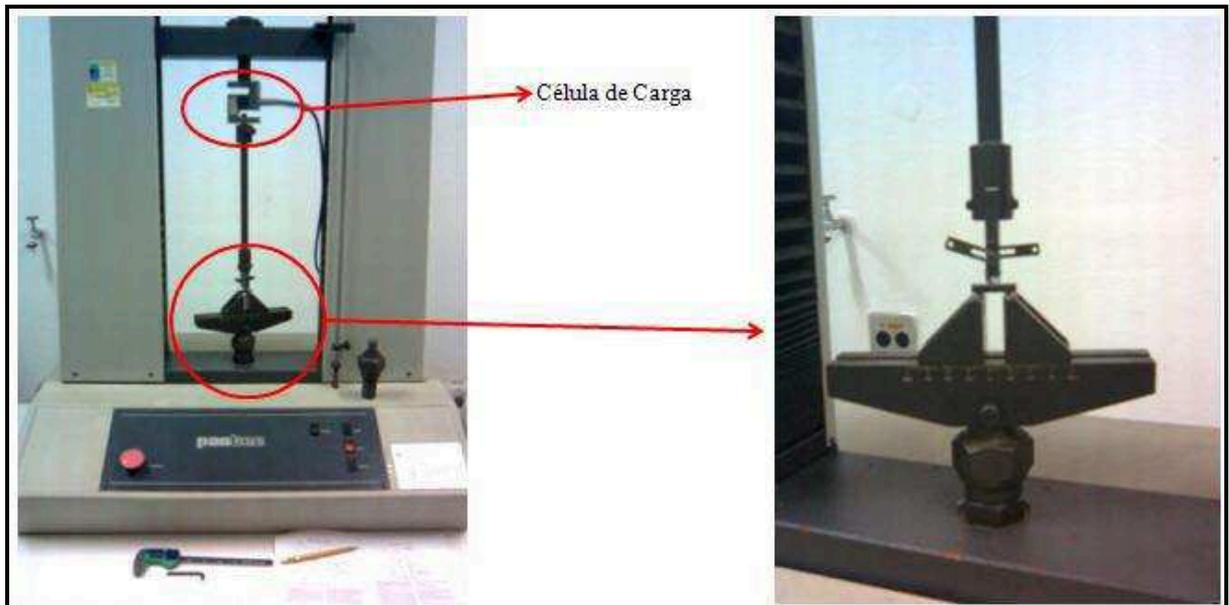


Figura 48 – Máquina de ensaios universal, preparada para o ensaio de ILSS.

O método por três pontos descrito na norma estabelece para os compósitos reforçados com fibras de carbono, corpos de prova de razão vão/espessura igual a 4, razão comprimento/espessura igual a 6 e razão largura/espessura igual a 2. Neste sentido, os corpos de prova apresentaram dimensões aproximadas de 19,8mm x 6,6mm x 3,3mm (comprimento x largura x espessura). A resistência ao cisalhamento interlaminar é calculada de acordo com a Equação I.

$$\text{Equação I} \quad R = 3 \cdot \sigma_{\text{máx}} / 4 \cdot l \cdot e$$

Onde:

R = resistência ao cisalhamento interlaminar, em kgf/mm²;

$\sigma_{\text{máx}}$ = carga máxima de ruptura, em kgf;

l = largura do corpo de prova, em mm;

e = espessura do corpo de prova, em mm.

3.2.8. Cálculo do volume de fibras, matriz e vazios

Para determinar o volume de fibras do compósito processado foi utilizado o processo de digestão ácida da matriz polimérica pelo uso de ácido sulfúrico. Este ácido é recomendado pela norma ASTM D 3171-84 (*Standard test method for fiber content of resin-matrix composites by matrix digestion*), pois não ataca as fibras excessivamente. A matriz do compósito foi digerida a quente.

Foi utilizado um corpo de prova com dimensões de 45,60 mm x 10,27 mm x 3,10 mm (comprimento x largura x espessura), sendo pesado antes da digestão. O resíduo foi filtrado, lavado, seco e pesado novamente. O peso percentual da fibra foi convertido em volume de fibras uma vez que as massas específicas da fibra e do compósito eram conhecidas.

O volume de fibras foi obtido pela Equação II:

$$\text{Equação II} \quad \text{Volume de fibras, \%} = [(W/F)/(w/c)] \times 100$$

onde:

W = peso das fibras no compósito (resíduo), em gramas (g);

w = peso inicial do compósito (g);

F = massa específica das fibras (g/cm³);

c = massa específica do compósito (g/cm³).

Pode-se determinar a massa da matriz conhecendo-se a massa inicial do compósito (w) e a massa de fibras (W) obtida após a digestão ácida ($m_{\text{matriz}} = w - W$). Por meio da equação 2, conhecendo as densidades (F e c), são obtidos os volumes de fibras e matriz. A soma das frações volumétricas da matriz, fibras e vazios é igual a 1 (100%), portanto o volume de vazios é dado por: $V_{\text{vazios}} + V_{\text{fibras}} + V_{\text{matriz}} = 100 \%$. Este método é importante, pois os valores obtidos de volume de fibras, matriz e vazios de um compósito são utilizados para avaliar a qualidade do material.

3.2.9. Estereofotomicroscopia

Para avaliação das fraturas na superfície do corpo de prova proveniente do ensaio mecânico de cisalhamento interlaminar, foi utilizado um estereoscópio do fabricante ausJENA (aumento de até 100 vezes), disponível no Laboratório de Materiais da UNITAU, conforme ilustrado na Figura 49. Esse estereoscópio possui uma câmara digital conectada a um computador para digitalização das imagens e observação dos tipos de fraturas provenientes do ensaio.



Figura 49 – Estereoscópio da marca ausJENA.

3.2.10. Microscopia óptica

Seções transversais de amostras do compósito em estudo foram embutidas a frio em resina epóxi, e lixadas em uma seqüência de lixas com granulometrias de 220, 320, 400, 600, 1200 e posteriormente polidas em panos de polimento com abrasivo de diamante, nas granulometrias $9 \mu\text{m}$, $6 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$, todos da marca Struers. A avaliação microestrutural para o compósito após processado foi realizada em um microscópio óptico ausJENA, modelo Neophot 2, conforme ilustra a Figura 50,

disponível no Laboratório de Materiais da UNITAU, associado a uma câmara digital e microcomputador para a digitalização das imagens selecionadas.



Figura 50 – Microscópio óptico ausJENA modelo Neophot 2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CICLO DO PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO

O ciclo de processamento dos compósitos via moldagem por compressão a quente realizado neste estudo foi baseado em trabalhos executados por outros pesquisadores (FUJIHARA, 2004; NOHARA, 2005; MAZUR, 2010; SANTANA, 2010). O ciclo térmico do processamento é dividido em três fases: a primeira fusão, a segunda consolidação e a terceira solidificação.

Conforme o ciclo de processamento do compósito descrito anteriormente, na primeira fase, o molde foi aquecido a partir da temperatura ambiente até a temperatura de 400 °C, como apresentado no gráfico da Figura 51. As taxas de aquecimento medidas durante a primeira fase do ciclo estão apresentadas na Tabela 6. Na segunda fase, os compósitos permaneceram durante 30 minutos em 400 °C, sem aplicação de pressão, com o objetivo de permitir que a matriz polimérica fundida se espalhasse em todo o reforço. Em seguida foi aplicada a pressão de 5 MPa, mantendo-se a temperatura de 400 °C por mais 30 minutos, de modo a garantir a percolação da matriz nas camadas de reforço em fibras de carbono e promover uma adequada compactação nos compósitos. No total, as amostras permaneceram durante 60 minutos na temperatura de 400 °C. Na terceira fase, o aquecimento resistivo dos cabeçotes da

prensa foi desligado para promover o resfriamento natural dos compósitos até atingir a temperatura ambiente. Nesta etapa o resfriamento ocorreu de forma natural, pois não foi possível utilizar um sistema que permitisse controlar a taxa de resfriamento.

Esta temperatura de processamento foi determinada baseada nos resultados obtidos pelas análises térmicas de DSC (calorimetria exploratória diferencial), TGA (termogravimétrica) e MOLP (microscopia óptica de luz polarizadas) do trabalho de outro pesquisador (SANTANA, 2010), onde um estudo foi executado a partir do mesmo tecido semi-impregnado de PEEK/fibra de carbono utilizado neste trabalho, de nome comercial TowFlex® CPEEK-101 (fornecido pela empresa norte-americana Hexcel). Baseado nas informações do trabalho deste pesquisador (SANTANA, 2010) foi adotado a temperatura de 400 °C para a realização do processamento, uma vez que está compreendida entre 380 °C (completa fusão dos cristais de PEEK, verificado pela técnica de MOLP) e 440 °C (temperatura de início da decomposição térmica do PEEK detectado pela técnica TGA). Foi verificado pela curva TGA (variação de massa) que a matriz do semipreg não sofreria degradação térmica durante a moldagem por compressão a quente, realizada a temperatura em 400 °C por 60 minutos, visto que o ensaio demonstrou uma redução de massa desprezível abaixo de 60 minutos, na temperatura de 440 °C, ou seja, temperatura superior a utilizada no processamento. Esta temperatura (400 °C) de processamento, também está de acordo com a sugestão da literatura (COGSWELL, 1992).

Foi adotado a pressão de compactação de 5 MPa para o ciclo de processamento dos compósitos de PEEK / fibra de carbono para garantir a percolação da matriz nas camadas de reforço da fibra de carbono, seguindo sugestões da literatura (COGSWELL, 1992) e com base na experiência relatada por pesquisadores no processamento de compósitos termoplásticos (FUJIHARA, 2004; NOHARA, 2005; SANTANA, 2010; MAZUR, 2010).

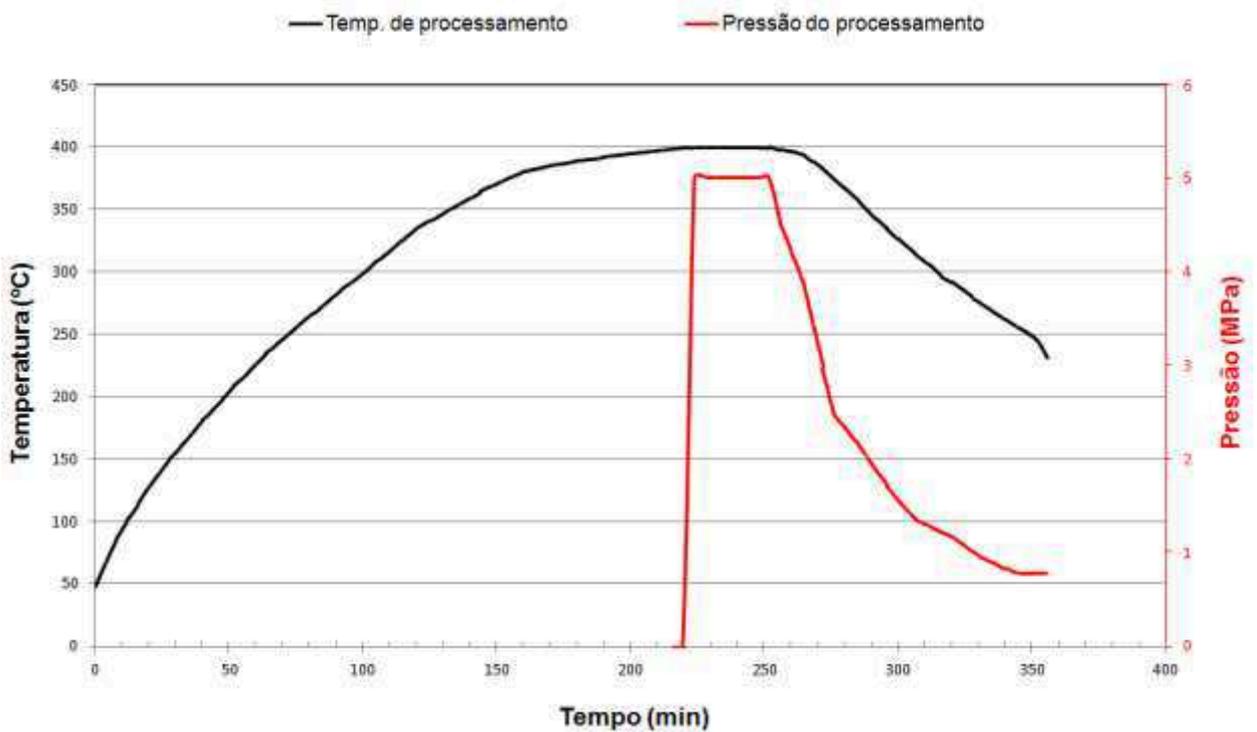


Figura 51 – Ciclo termo-mecânico do processamento utilizado na consolidação dos compósitos.

Tabela 6 – Taxas de aquecimento do molde utilizadas para o processamento dos compósitos de PEEK/fibra de carbono por moldagem por compressão a quente

Temp.(°C)	Tempo (min)	Taxa de aquecimento (°C/min)
100	11	3,0
200	49,5	2,5
300	100	1,8
400	188	0,5

A defasagem de tempo entre o primeiro e o segundo ciclo de processamento, apresentado no gráfico da Figura 51, ocorreu devido à falha de uma das resistências de aquecimento do cabeçote inferior da prensa, levando assim, a um tempo maior para o molde atingir a temperatura de 400°C no primeiro ciclo de processamento.

Durante o ciclo térmico utilizado na fabricação dos compósitos observou-se que a prensa hidráulica apresentava falha na retenção do óleo no compartimento hidráulico. Como conseqüência, no momento da aplicação da pressão, a prensa não mantinha a

pressão necessária para consolidação do compósito, havendo quedas constantes nos valores durante a fase de resfriamento do molde, conforme mostrado no gráfico da Figura 51. E esse, é um ponto importante a se destacar: a perda de pressão durante o tempo em que o polímero estava no estado fundido. Conforme pode ser visto na Figura 51, no primeiro processamento, a pressão diminuiu de 5,0 MPa para 1,0 MPa enquanto a temperatura diminuiu de 400 °C para 328 °C em um tempo de 40min de resfriamento. No segundo processamento, a pressão diminuiu de 5,0 MPa para 1,9 MPa enquanto a temperatura diminuiu de 400 °C para 342 °C em um tempo de 40min de resfriamento. Tal queda durante o resfriamento a partir da fusão do polímero acarreta em uma consolidação do compósito sem a pressão necessária para a compactação dos laminados, conseqüentemente isso pode diminuir a fração volumétrica do reforço no compósito, acarretando em uma queda nas propriedades mecânicas do material e conseqüentemente, em baixos valores de ILSS.

4.1.1. Avaliação do processamento - digestão ácida

O ensaio de digestão ácida foi realizado a fim de determinar a fração volumétrica das fibras reforçadoras e da matriz no compósito de PEEK/fibra de carbono. A Tabela 7 apresenta os resultados de massa e da relação volumétrica entre reforço e matriz para uma amostra do compósito obtido, considerando-se a massa específica do PEEK 1,31 g/cm³ (MAZUR et al., 2008) e da fibra de carbono 1,79 g/cm³ (HEXCEL CORPORATION, 2010).

Tabela 7 – Valores de massa e volume de matriz e de reforço obtidos a partir da técnica de digestão ácida após o processamento.

Descrição	Compósito Processado
Esp. x Larg. x Comp. (mm)	3,10 x 12,27 x 49,60
Massa inicial (Compósito) (g)	2,431
Massa Fibras (após digestão) (g)	1,723
Massa da matriz (g)	0,708
Volume compósito (cm ³)	1,89
Massa específica do compósito processado (g/cm ³)	1,29
Massa específica da matriz PEEK (g/cm ³)	1,31
Massa específica das fibras de carbono (g/cm ³)	1,79
% Volume de fibras	51,02
% Volume de matriz	28,65
% Volume de vazios	20,33

Conforme apresentado na Tabela 7, a porcentagem em volume de fibras de 51,02 %, e em volume de matriz de 28,65% foram calculadas a partir da equação 2. A soma das frações volumétricas da matriz, fibras e vazios é igual a 100%. Assim, pelos resultados do volume de fibras e matriz apresentados, chegou-se à porcentagem do volume de vazios da amostra processada, que é de 20,33%. Este valor está longe do aceitável para aplicações rigorosas de qualidade e desempenho em materiais compósitos, onde é considerado um nível máximo de 2% de vazios como aceitável (STRONG, 1989). O alto valor da porcentagem volumétrica de vazios pode estar relacionado com o processamento. Suspeita-se que o polímero presente no tecido semipreg foi aparentemente expelida da região central para as extremidades da amostra durante o processamento, uma vez que, na fase final do ciclo, após o resfriamento e desmontagem do molde, foram observadas placas finas e rígidas do polímero de PEEK solidificadas nas bordas do compósito obtido, que se destacavam da camada escura e quebradiça do desmoldante carbonizado. Lembrando que, esse desmoldante, feito à base de vaselina e grafite foi aplicado previamente ao

processamento, por todo o molde, a fim de facilitar a remoção do compósito após a consolidação.

A aparente migração da matriz de PEEK do semipreg para as extremidades do compósito, provavelmente ocorreu devido a falta de semipreg nas bordas das camadas utilizadas no empilhamento, porque o corte das camadas do tecido semi-impregnado, realizado com uma guilhotina comum, causou o desprendimento de alguns cabos das bordas. Conseqüentemente, durante a aplicação do ciclo de pressão e temperatura, a matriz do polímero ocupou os vazios causados pela falta de semipreg nestas extremidades.

4.2. ANÁLISE MORFOLÓGICA

A análise morfológica dos compósitos processados foi realizada pela técnica de microscopia óptica utilizando amostras polidas do compósito de PEEK/fibra de carbono, previamente embutidas a frio em resina epóxi. A fotomicrografia apresentada na Figura 52 representa o padrão de qualidade obtido após o processamento via moldagem por compressão a quente, antes da realização dos ensaios de condicionamento ambiental e das análises mecânica e viscoelástica.

Características como: boa compactação, boa percolação e interface entre a matriz e o reforço, geram um compósito mais homogêneo, com menor quantidade de regiões ricas em matriz e vazios entre as camadas. Estas características são ideais e perseguidas pela fabricação, pois estão diretamente relacionadas às melhores propriedades mecânicas e viscoelásticas dos compósitos poliméricos avançados. Como pode ser observado na Figura 52, existem algumas regiões ricas em matriz e algumas regiões com uma quantidade significativa de vazios. Estes defeitos podem estar intrínsecos ao processo de fabricação e interferem nos resultados obtidos pelos ensaios mecânicos, pois podem concentrar tensões e induzir a nucleação das trincas, o que leva a uma diminuição da resistência mecânica e viscoelástica do material e até a um rompimento total do compósito.

As regiões com maior número de bolsas de resina e vazios podem estar relacionadas com os parâmetros utilizados no processo de moldagem por compressão a quente e/ou pode estar associada ao pequeno tamanho das cavidades do molde (50 mm x 50 mm) utilizado para produzir corpos de prova a partir do semipreg com

cabos de 12.000 filamentos, prejudicando, conseqüentemente, a distribuição da matriz no reforço.



Figura 52 – Imagem obtida por microscopia óptica do compósito termoplástico de PEEK/fibra de carbono.

4.3. CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DO COMPÓSITO

4.3.1. Resistência ao cisalhamento interlaminar

À medida que os compósitos começaram a ser utilizados em aplicações estruturais, aumentou-se o interesse pelas propriedades da interface fibra/matriz. De acordo com Adams (ADAMS, 2005), dentre os vários métodos disponíveis para se obter informações a respeito da interface fibra/matriz, o método pelo ensaio "*short beam*", padronizado pela norma ASTM D2344 (*Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates*), ocupa o primeiro lugar em frequência de utilização, devido à facilidade com que a amostra pode ser preparada e o teste conduzido. O ensaio "*short beam*" é uma excelente ferramenta para a seleção de materiais e controle de qualidade. Embora este método não obtenha um estado de tensão de cisalhamento puro e nem uniforme, o ensaio é um bom indicador da qualidade da ligação interfacial fibra/matriz e, conseqüentemente, um bom indicador da qualidade do compósito. Por outro lado, se for necessário gerar dados precisos de propriedades de cisalhamento ao projeto estrutural, o ensaio de cisalhamento losipescu passa a ser a melhor opção (ADAMS, 2005).

A Tabela 8 apresenta os valores médios de resistência ao cisalhamento interlaminar (*short beam*) do compósito obtido a partir do semipreg de PEEK/fibra de carbono, sem condicionamento ambiental, submetidos ao condicionamento

higrotérmico e ainda, por radiação ultravioleta. Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada condição/família.

Tabela 8 – Resultados experimentais da resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos processados em moldagem por compressão a quente. Valores médios obtidos por 5 corpos de prova de cada condição.

<i>Ensaio Mecânico</i>	<i>Resistência ao Cisalhamento Interlaminar - ILSS (MPa)</i>
<i>Resultado após processamento (utilizados como referência)</i>	<i>18,4 ± 3,9</i>
<i>Resultado após Condicionamento Higrotérmico</i>	<i>22,5 ± 2,2</i>
<i>Resultado após Radiação UltraVioleta</i>	<i>14,8 ± 4,4</i>

O valor médio de resistência ao cisalhamento interlaminar dos corpos de prova sem condicionamento ambiental foi de $18,4 \pm 3,9$ MPa. Este valor obtido não se aproximou do valor de resistência esperado para compósitos de PEEK/fibra de carbono, conforme literatura (COGSWELL, 1992). O valor de resistência ao cisalhamento interlaminar para um compósito de PEEK/fibra de carbono com fração volumétrica em fibra de carbono de 61% varia entre 102 MPa a 127 MPa. Denault (DENAULT, 1993), em seu trabalho envolvendo processamento por moldagem por compressão a quente a partir de tecido semipreg de PEEK/fibra de carbono, afirma que quando ocorre uma adequada distribuição e molhabilidade das fibras pelo polímero durante o processamento, o valor mínimo de ILSS obtido pode estar em torno de 42MPa. O referido autor (DENAULT, 1993) utilizou tecido de reforço unidirecional AS4, impregnado com o polímero PEEK fornecido pela empresa “Cytec” na configuração $[0,90]_S$ na fabricação dos corpos de prova.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 8 verifica-se que o efeito higrotérmico aumentou a resistência ao cisalhamento interlaminar em 22% para os compósitos de PEEK/fibra de carbono. Evidenciando neste caso, que a saturação de

umidade foi favorável ao compósito obtido com a matriz de PEEK. Para este comportamento, supõe-se que as moléculas de água provocaram um aumento das interações intermoleculares entre as cadeias do PEEK, formando um maior número de ligações tipo van der Waals e ligações de hidrogênio e provavelmente, até ligações covalentes, porém, com uma menor probabilidade de ocorrência. A incorporação das moléculas de água no compósito pode expandir o volume da matriz polimérica e aumentar o distanciamento das cadeias moleculares. Este comportamento pode diminuir a rigidez da matriz, aumentando conseqüentemente, a sua tenacidade, o que melhora a transferência de tensões dentro e fora do plano do laminado e modifica algumas propriedades mecânicas do compósito (BASCHEKA, 1999; BOUBAKRI, 2010). Neste caso em particular, o resultado indica que o mecanismo de plasticização favoreceu a tenacificação da matriz de PEEK, onde na verdade, esse comportamento não usual é chamado de antiplastificação (RABELLO, 2000). Comportamento semelhante foi observado em outros trabalhos em compósitos termoplásticos, onde foram encontrados aumentos da resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) (MAZUR, 2010) e da resistência a tração (FARIA, 2008) após condicionamento higrotérmico dos compósitos. Porém, é importante destacar que em determinados compósitos termoplásticos, a difusão de água no laminado pode ocasionar a degradação de suas propriedades mecânicas.

Como pôde ser observado na Tabela 8, os corpos de prova condicionados por radiação ultravioleta apresentaram um valor médio de resistência ao cisalhamento interlaminar de $14,8 \pm 4,4$ MPa, valor este 24% menor quando comparado ao resultado de resistência dos corpos de prova após processamento (utilizados como referência). Apesar do ataque da radiação ultravioleta ocorrer na superfície do corpo de prova e o ensaio de ILSS se caracterizar por uma falha interlaminar na região central do corpo de prova, o resultado mostra que o condicionamento em câmara de ultravioleta afeta esta propriedade.

Na tentativa de validar os resultados obtidos por ILSS, de acordo com a norma ASTM D 2344-06 (*Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates*), a Figura 53 mostra a estereoscopia do compósito de PEEK/fibras de carbono sem condicionamento, após ser submetido ao ensaio de ILSS. Conforme pode ser observado, a amostra apresenta fraturas

interlaminares múltiplas, características de um processo de delaminação. A partir deste resultado, este ensaio é considerado válido, pois satisfaz os requisitos de falha interlaminar para o ensaio. As Figuras 54 e 55 apresentam as micrografias por estereoscopia dos compósitos de PEEK/fibras de carbono condicionados (Figura 54 para ensaio higrotérmico e Figura 55 para radiação ultravioleta) e ensaiados por ILSS. De acordo com as micrografias, os resultados apresentaram aspecto similar ao obtido da amostra não condicionada. O que leva à supor que, provavelmente, o mecanismo de falha por cisalhamento para todos os corpos de prova avaliados foi o mesmo, pois as regiões fraturadas apresentaram, principalmente, características de um processo de delaminação na região central da seção transversal do corpo de prova.

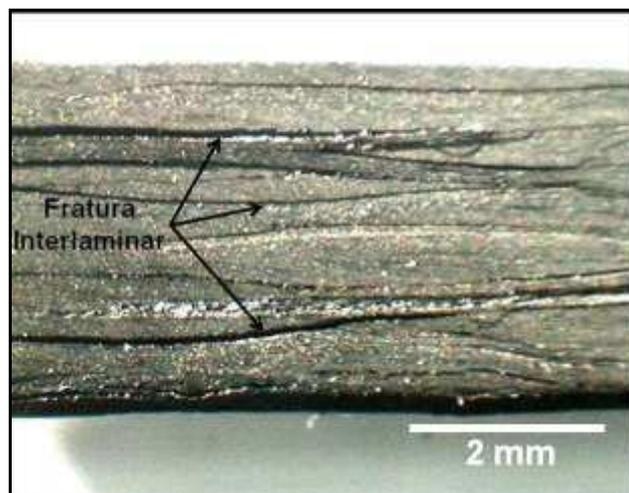


Figura 53 – Estereoscopia do corpo de prova processado, logo após ILSS.

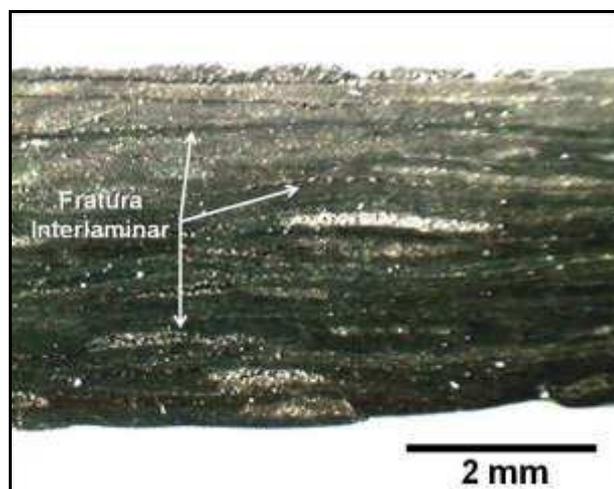


Figura 54 – Estereoscopia do corpo de prova após o condicionamento higrotérmico e após ILSS.

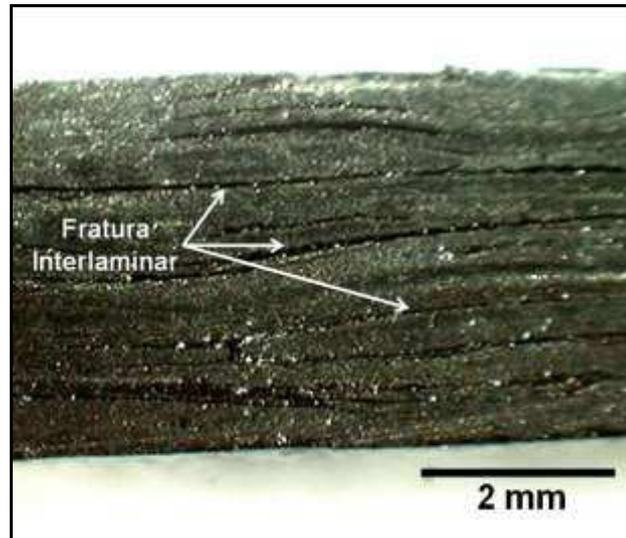


Figura 55 – Estereoscopia do corpo de prova após o condicionamento UV e após ILSS.

4.3.2. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise dinâmico-mecânica pode ser utilizada para controle de qualidade nos processos de produção de peças poliméricas (WASILKOSKI, 2006). Este ensaio é usado para a caracterização do compósito por meio da detecção dos processos de relaxação e fornece informação a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan\delta = E''/E'$) (CANEVAROLO, 2007). A partir dessas variáveis pode ser verificada a qualidade do processamento do material.

As Figuras 56, 57, 58 mostram os comportamentos dinâmico-mecânicos do compósito de PEEK/fibras de carbono em função da temperatura, antes e após os condicionamentos ambientais, em câmaras de climatização higrotérmica e de radiação ultravioleta. As curvas de módulo elástico ou armazenamento (E') (na cor verde), módulo de dissipação viscosa (E'') (na cor azul) e do atrito interno ($\tan\delta$) (na cor marrom) são apresentadas no gráfico da Figura 56 referente ao corpo de prova de referência (sem condicionamento).

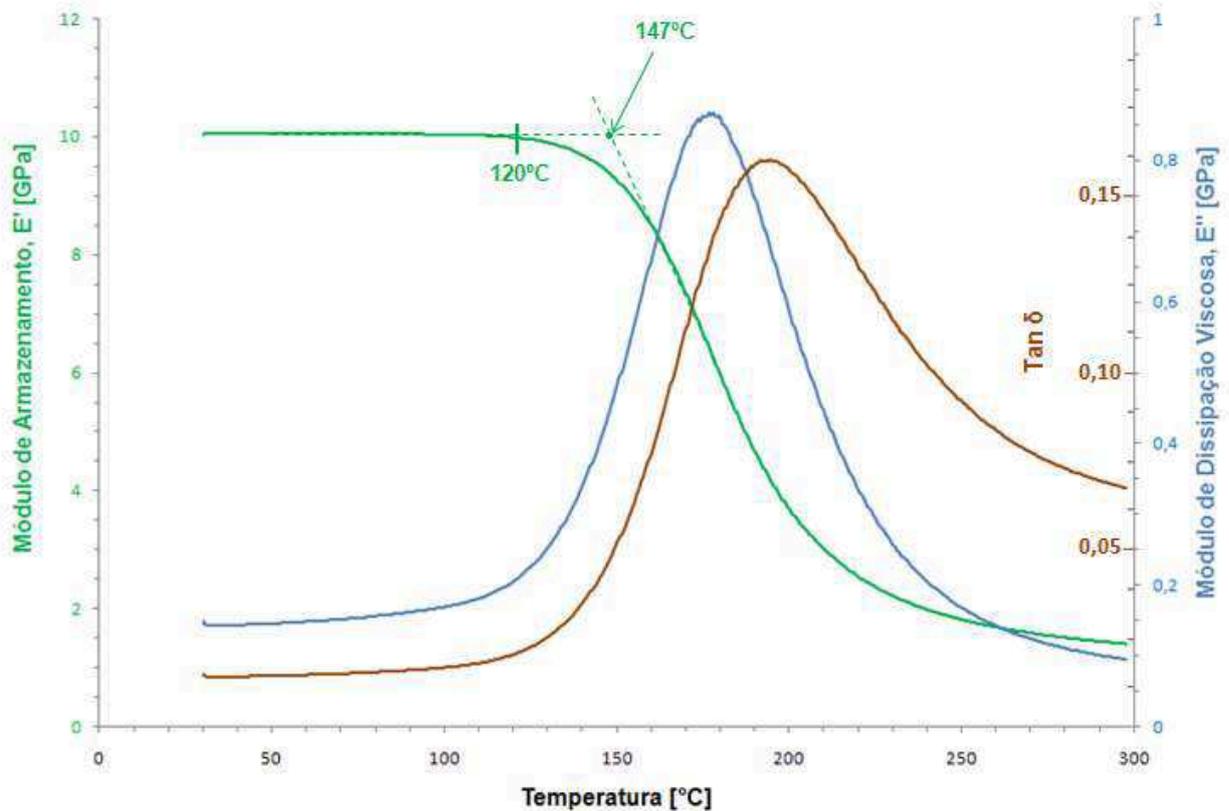


Figura 56 – Gráfico de DMTA do compósito utilizado como referência.

A temperatura de transição vítrea do compósito pode ser determinada como o pico da curva de $\text{Tan } \delta$ conforme definido por Canevarolo (CANEVAROLO, 2007), no entanto, ainda não há consenso entre autores, mas alguns utilizam $\text{tan } \delta$ e outros E' para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g). No presente trabalho, para a amostra chamada de referência, uma vez que a $\text{tan } \delta$ forneceu o valor de T_g muito elevada (190 °C) para o referido compósito, em relação à literatura, foi adotado o valor encontrado para E' , ou seja, de 147 °C, valor este, medido pela intersecção das linhas tangentes da curva de E' , conforme a norma ASTM 7028-07 (*Standard Test Method for Glass Transition Temperature of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis*). O valor de 147 °C se mostra próximo ao valor de referência (145 °C) e também ao obtido por DSC (148,5 °C) por outro pesquisador (NOHARA, 2005). Segundo Canevarolo, a temperatura de transição vítrea se desloca para valores maiores devido a um impedimento de movimentação molecular, provavelmente pela presença de uma fase envolvente mais rígida, por exemplo, grafite. Sendo assim, a temperatura de transição vítrea dos compósitos é superior à do PEEK puro devido à

presença das fibras de carbono, que limitam a livre movimentação das macromoléculas. Outro ponto é que a superfície da fibra de carbono atua como agente de nucleação, favorecendo a cristalização local do PEEK e, portanto, contribuindo para o aumento da T_g (GATTI, 2006; YUAN, 2008).

Após análise do gráfico de DMTA da Figura 56, verifica-se que o módulo de armazenamento (E') não apresenta decréscimo até a temperatura de 120 °C, quando a partir desta temperatura começa a apresentar uma queda acentuada no módulo, de 10GPa para 1,5GPa, além de um expressivo aumento do amortecimento mecânico (atrito interno) pelo pico da $Tan\delta$. A partir da temperatura de 120 °C o compósito entrou na região de transição vítrea, ocasionando aumento no módulo de dissipação viscosa (E'') e na curva de $tan\delta$. Este comportamento evidencia um alto grau de relaxação das tensões internas quando comparado com o trabalho de outro pesquisador (GATTI, 2006) que encontrou para as suas amostras de compósito de PEEK/fibra de carbono uma queda no módulo de armazenamento (E') de 45GPa para 30GPa. Um dos fatores para esta relaxação das tensões internas seria o grau de cristalinidade da matriz polimérica. Vale citar que o grau de cristalinidade favorece a resistência de coesão interfacial fibra/matriz, o que melhora o desempenho mecânico do compósito. Pela análise da curva de DMTA da Figura 56 pode-se considerar 120 °C como a temperatura máxima de aplicação em campo para este material, sem alteração de suas propriedades mecânicas.

As Figuras 57 e 58 mostram curvas representativas do comportamento dinâmico-mecânico do compósito de PEEK/fibras de carbono em função da temperatura (DMTA), após os condicionamentos ambientais, em câmaras de climatização higrotérmica e de radiação ultravioleta, respectivamente. A Tabela 9 apresenta resumidamente os resultados obtidos nas análises por DMTA do compósito.

Conforme pode ser observado, as Figuras 57 e 58, associadas aos dados apresentados na Tabela 9, verifica-se que os efeitos da umidade foram mais significativos que os efeitos da radiação UV. Após o condicionamento higrotérmico, pode ser observado que tanto a temperatura de transição vítrea (T_g) quanto a energia de dissipação viscosa (E'') diminuíram em relação ao compósito utilizado como referência. O mesmo é observado para o condicionamento por radiação UV, porém o condicionamento higrotérmico teve a sua T_g diminuída em 22% e o condicionamento

UV em 6,8%, mostrando que a temperatura de transição vítrea foi mais afetada pelo condicionamento higrotérmico. Estes dados revelam que as moléculas de água ocasionaram um maior efeito deletério sobre o sistema, provocando uma diminuição da T_g e conseqüentemente, uma diminuição da sua temperatura de serviço.

Para o gráfico da Figura 57, verifica-se que a amostra apresenta no início da análise, um valor do módulo elástico (E') de aproximadamente 11,5 GPa, cujo valor é 15% maior que o valor (10 GPa) da amostra não condicionada (referência). Este comportamento indica que o condicionamento higrotérmico afeta a rigidez do material, sugerindo que o mecanismo de plasticização favoreceu o módulo de armazenamento da matriz, indicando que ocorreu uma restrição da mobilidade das cadeias poliméricas com efeito sobre o comportamento mecânico do material, onde na verdade, esse comportamento não usual é chamado de antiplastificação (RABELLO, 2000).

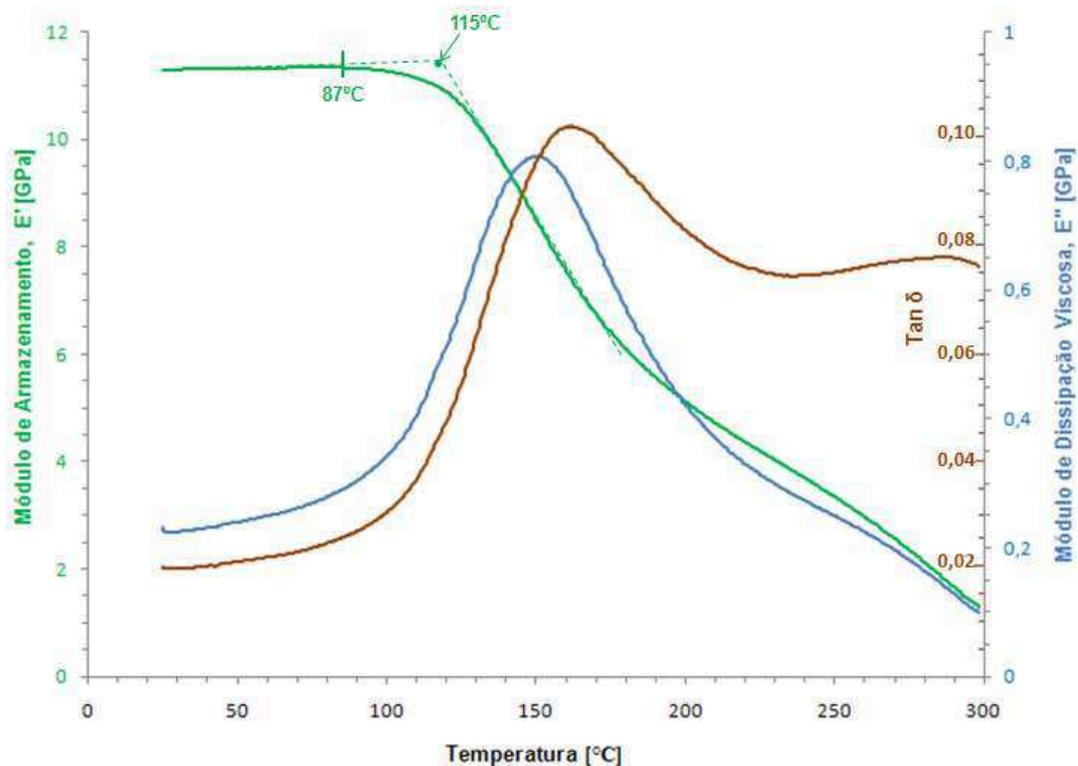


Figura 57 – Gráfico de DMTA do compósito resultante do condicionamento higrotérmico

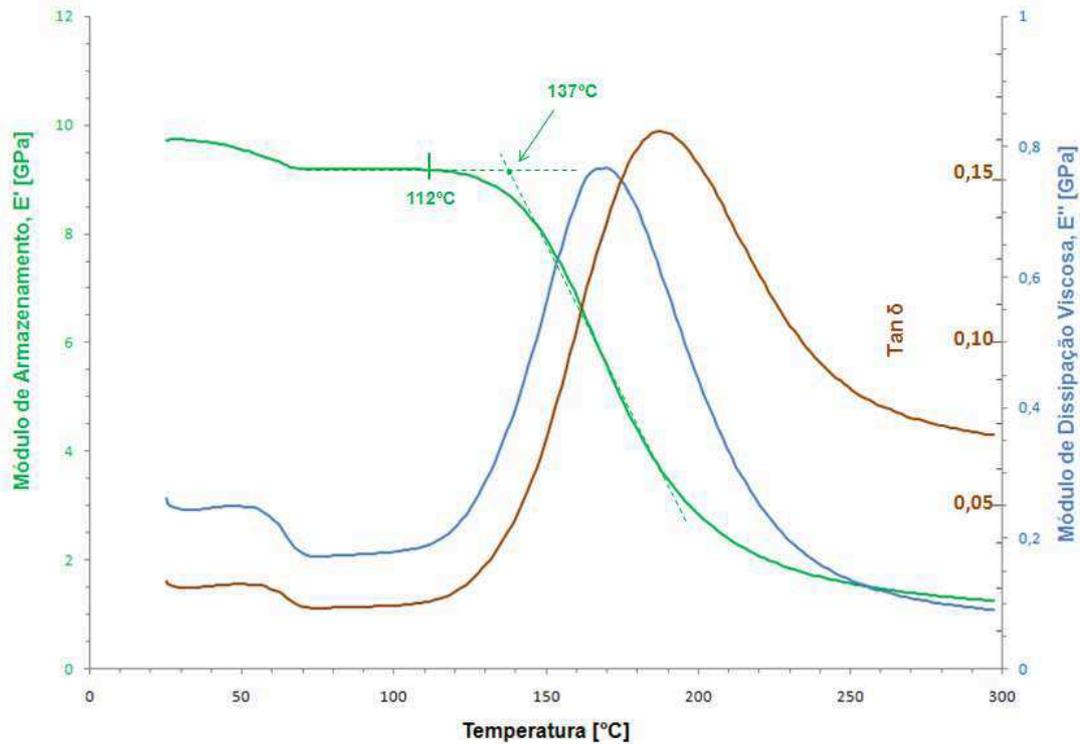


Figura 58 – Gráfico de DMTA do compósito resultante do condicionamento por radiação ultravioleta

Tabela 9 – Resultados do comportamento dinâmico-mecânico do compósito de PEEK/fibras de carbono em função da temperatura, antes e após os condicionamentos ambientais, em câmaras de climatização higrotérmica e de radiação ultravioleta.

Propriedade	PEEK/FC (Após Processado)	PEEK/FC (Após Cond. Higrotérmico)	PEEK/FC (Após Cond. UV)
E' a 75°C (GPa)	10	11,5	9,2
Pico na E'' (GPa) x (°C)	0,87 x 181	0,80 x 150	0,79 x 175
Pico na Tanδ (GPa) x (°C)	0,16 x 195	0,10 x 162	0,17 a 195
Tg (E') (°C)	147	115	137

Na Figura 58 pode ser notado uma transição térmica no início da análise que pode estar relacionado com movimentos não coordenados de átomos da cadeia principal, grupos laterais e grupos pendentes, considerado transições de segunda ordem. A literatura (MENARD, 2008) menciona que a transição está relacionada com a presença de umidade no polímero, e que estão relacionadas com a capacidade de amortecimento do material. O condicionamento por radiação ultravioleta provavelmente contribui para a absorção de umidade pela matriz polimérica evidenciada pela presença de uma inflexão nas curvas de $\tan\delta$ e E'' no início da análise.

Observa-se também, no mesmo gráfico, da Figura 58, associado à Tabela 9, que pelo pico da curva $\tan\delta$ (E''/E') o compósito não é afetado pela radiação UV no comportamento dinâmico mecânico do material, pois apresenta praticamente o mesmo valor (0,16) a 195 °C do compósito após processado (referência), indicando que os danos na superfície externa do corpo de prova, ocorridos pelo ataque da radiação UV, praticamente não afetaram o ensaio. Isto sugere que a curva $\tan\delta$ representa a integridade do interior do material. Porém é muito importante ressaltar que a T_g determinada pela curva E' , conforme norma ASTM 7028-07 (*Standard Test Method for Glass Transition Temperature of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis*), mostra que houve uma degradação do compósito, pois o valor da T_g passou de 147 °C (referência) para 137 °C (após condicionamento UV), indicando uma diminuição da rigidez do compósito e na temperatura de serviço. Percebe-se, portanto que a análise pelo módulo de armazenamento (E'), conforme recomendado pela norma para avaliar a temperatura de transição vítrea, se mostra mais adequada porque a curva de E' considera a queda dessa propriedade, que em termos práticos está fortemente ligado à aplicação real do componente. Comportamento semelhante foi observado por Mazur (MAZUR, 2010) em seu trabalho de compósito termoplástico em matriz de PEKK e fibra de carbono.

4.3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Figura 59 é apresentada a análise de DSC (primeira curva de aquecimento), realizada no semipreg de PEEK/fibra de carbono utilizado como referência com a finalidade de determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e cristalização (T_c). Pode ser observada na curva durante o aquecimento, uma inflexão

em 133 °C, indicativo da T_g do polímero. Em seguida um pico exotérmico em 175,7 °C, com início em 169,1 °C e final em 179,6 °C, referente à temperatura de cristalização (T_c). É observado também, um pico endotérmico em 343,2 °C, com início em 326,9 °C e final em 350,1 °C, referente à temperatura de fusão (T_m). O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio (20ml/min) por se tratar de um gás inerte que não influencia no resultado das temperaturas de transições (CANEVAROLO, 2004), com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A entalpia (ΔT) de cristalização registrada foi de 8,01 mJ.mg⁻¹ e a entalpia de fusão foi de 12,8 mJ.mg⁻¹, para as amostras.

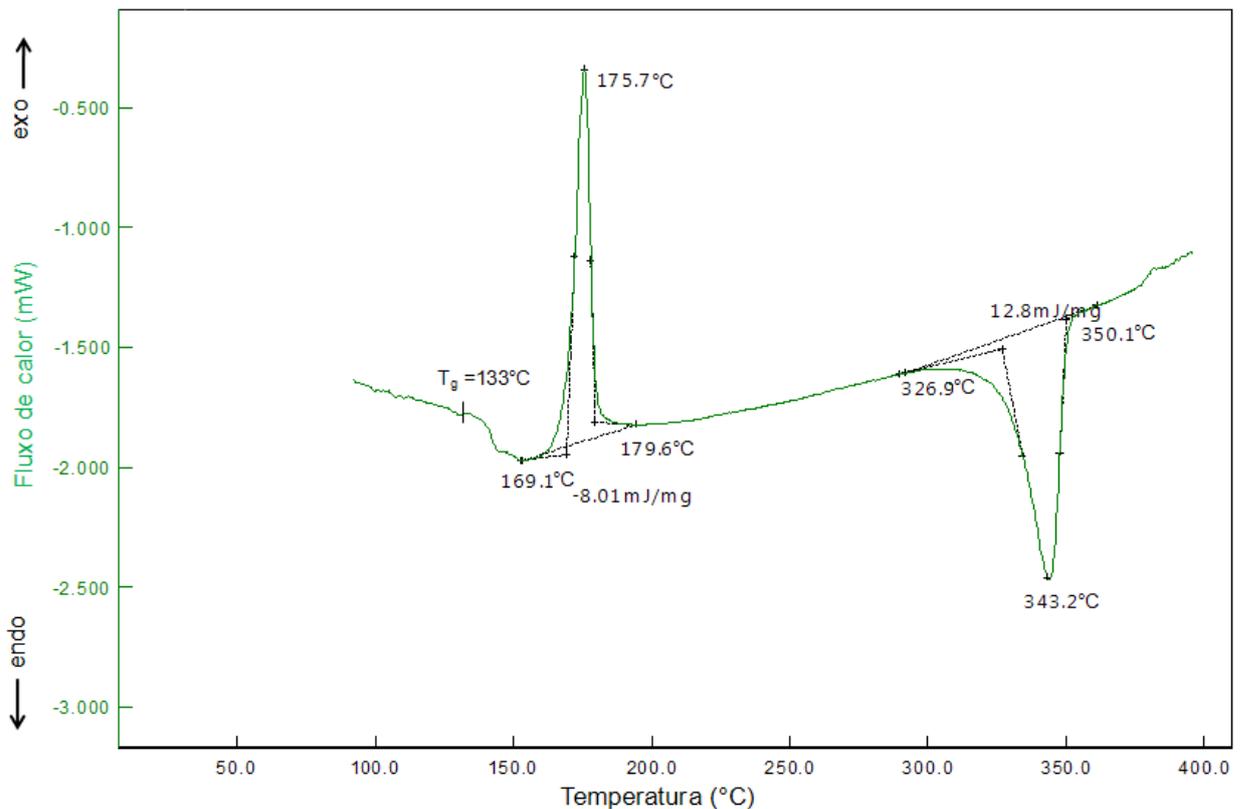


Figura 59 – Curva DSC do semipreg PEEK/fibra de carbono utilizado como referência, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio

A cristalização de um polímero é acompanhada da liberação de calor latente, que gera um pico exotérmico bem definido na curva DSC (CANEVAROLO, 2007). Conforme observa-se no gráfico da Figura 59, o pico de cristalização durante o aquecimento da amostra está relacionado com o crescimento dos núcleos cristalinos a uma taxa elevada, dando origem a um processo de recristalização rápida, que ocorre

em temperatura inferior à de fusão da matriz do semipreg. O aparecimento do pico de cristalização durante o aquecimento, próximo da T_g (logo após a T_g) é indicativo de um resfriamento rápido da amostra após o processamento (fusão) do semipreg, onde o resfriamento contribuiu para a formação de núcleos cristalinos, porém com o crescimento desprezível dos cristais, particularmente se o resfriamento ocorreu abaixo da temperatura de transição vítrea, onde cessa a mobilidade macromolecular.

No gráfico da Figura 59, entre as temperaturas de 140 °C e 160 °C, pode ser observada a presença de uma aparente fusão associada à transição vítrea, devido à relaxação molecular, que aparece como uma transição endotérmica próxima ao final da T_g . Este fenômeno é devido às tensões acumuladas na amostra como resultado de processamento ou história térmica e são liberados quando o material é aquecido. O fenômeno é irreversível e o pico desaparece da curva DSC quando o segundo aquecimento da mesma amostra é realizado (CANEVAROLO, 2007).

Na Figura 60 é apresentada a análise de DSC (primeira curva de aquecimento), realizada no compósito de PEEK/fibra de carbono resultante do condicionamento higrotérmico com a finalidade de determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e cristalização (T_c). Pode ser observada na curva, uma inflexão na linha base em 140,2 °C (com base nos dados da derivada da curva DSC), indicativo da T_g do polímero. Observa-se também que os picos de cristalização e de fusão não aparecem na curva, indicando que a amostra teve seu comportamento térmico alterado após condicionamento higrotérmico. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 20 ml/min.

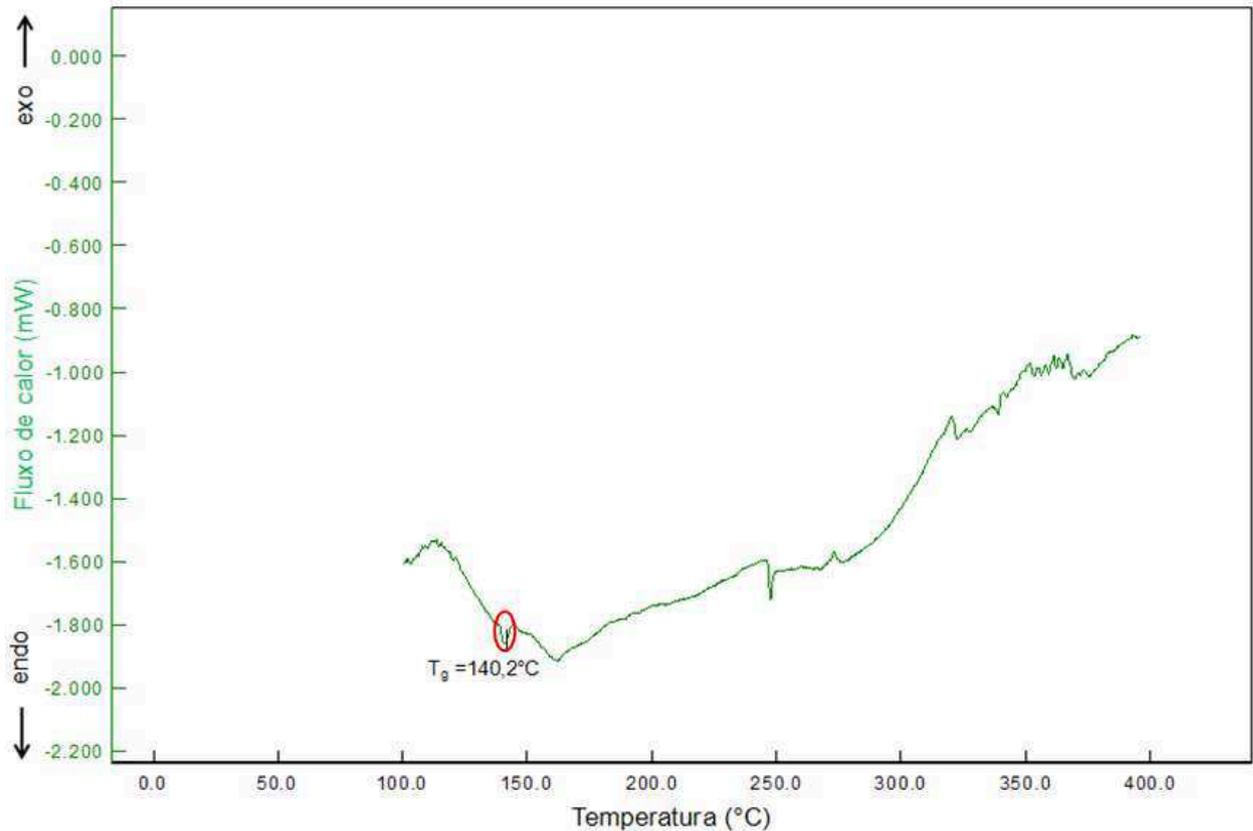


Figura 60 – Curva DSC do compósito PEEK/fibra de carbono resultante do condicionamento higrotérmico.

Na Figura 61 é apresentada a análise de DSC (primeira curva de aquecimento), realizada no compósito de PEEK/fibra de carbono resultante do condicionamento por radiação ultravioleta com a finalidade de determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e cristalização (T_c). Pode ser observada na curva, uma inflexão na linha base em 133,3 °C, indicativo da T_g do polímero, após analisada a derivada dessa curva. Observa-se também, como na análise anterior (Figura 60), que os picos de cristalização e de fusão não aparecem na curva, indicando que a amostra teve seu comportamento térmico alterado após condicionamento por radiação ultravioleta. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 20 ml/min.

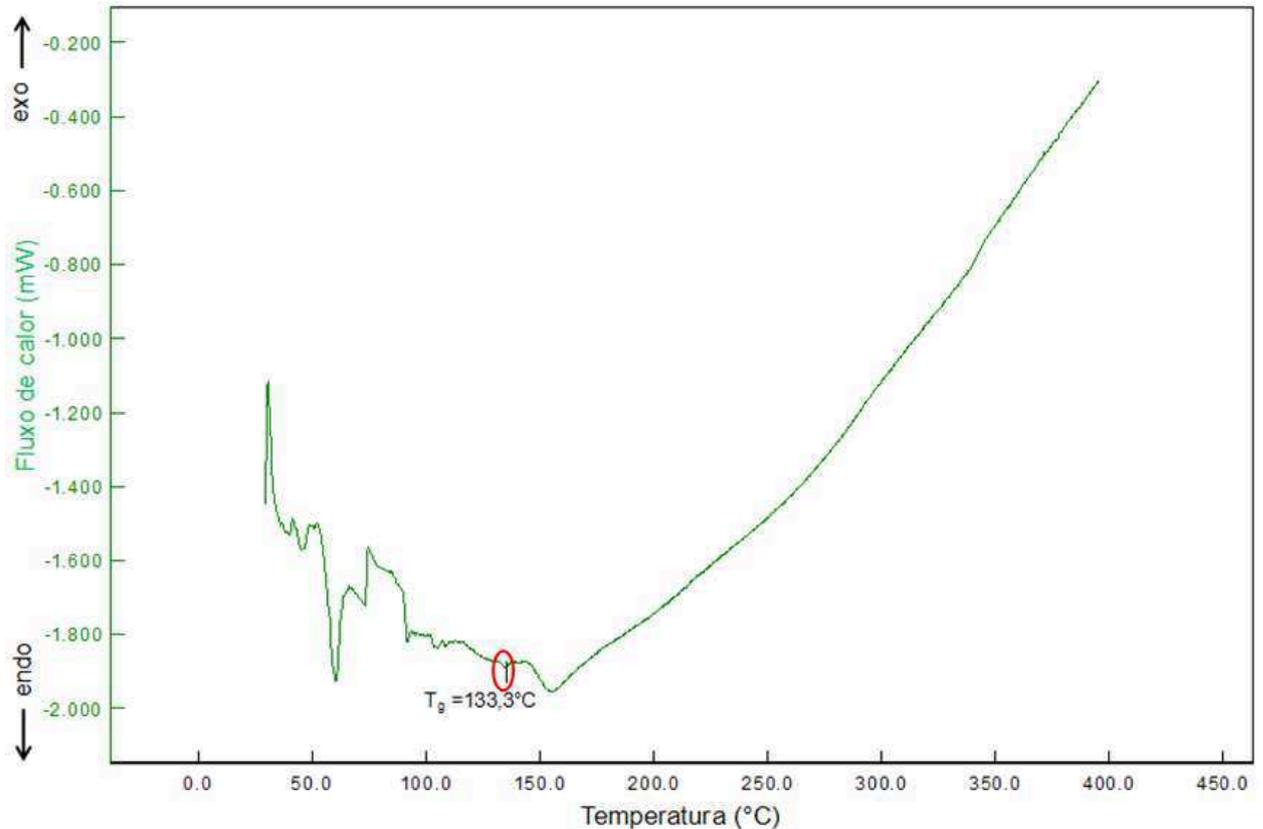


Figura 61 – Curva DSC do compósito PEEK/fibra de carbono resultante do condicionamento por radiação ultravioleta.

Para confirmação dos resultados de DSC foi realizado a análise térmica diferencial (DTA) simultaneamente com a análise termogravimétrica (TGA), Figuras 62, 63 e 64. Pode-se observar que os ensaios de DTA fornecem uma análise muito semelhante às análises por DSC, porém não permitem cálculos de entalpia e calor específico. Por exemplo, observando-se os gráficos das Figuras 59 e 62, encontram-se os picos referentes às temperaturas de cristalização (T_c) e de fusão (T_m) em 175,7 °C e 343,2 °C, respectivamente em ambos os gráficos. Também, comparando-se as curvas de DSC e DTA dos gráficos das Figuras 60, 61, 63 e 64, observamos que os picos de cristalização e de fusão não aparecem nas curvas, confirmando que as amostras tiveram seu comportamento térmico alterado após os condicionamentos ambientais.

Comparando-se as análises dos gráficos das Figuras 61 e 64, amostras que passaram pelo condicionamento por radiação ultravioleta, observam-se pequenos picos entre 40 °C e 70 °C, estas pequenas transições estão, em geral, associadas à

presença de água na amostra, ou até “trechos” de moléculas degradadas do PEEK, podendo originar picos endotérmicos ou exotérmicos aleatórios.

Comparando-se a temperatura de transição vítrea (T_g) dos gráficos das Figuras 59 e 60, o compósito que passou por condicionamento higrotérmico (Figura 60) apresentou uma alteração no seu valor de T_g , de 140,2 °C, ou seja, 7,2 °C acima do valor do compósito utilizado como referência (Figura 59). Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que as moléculas de água se alojaram entre as cadeias, aumentando a interação intermolecular. Esse efeito também foi observado nos valores obtidos de ILSS e DMTA, onde houve um aumento nos valores de propriedades (Tabelas 8 e 9). A resistência ao cisalhamento interlaminar do compósito de referência e do compósito condicionado higrotérmicamente foi de $18,4 \pm 3,9$ MPa para $22,5 \pm 2,2$ MPa (Tabela 8) e os valores do módulo de armazenamento (E') foi de 10 GPa para 11,5 GPa (Tabela 9), respectivamente.

Em relação ao valor de T_g da amostra condicionada por ultravioleta (Figura 60), o seu valor permaneceu semelhante ao compósito de referência, evidenciando que a estrutura química do polímero não foi alterada, não levando em consideração a degradação sofrida na superfície do compósito.

Um fato que reforça a teoria de que as moléculas de água se alojaram entre as cadeias, aumentando a interação intermolecular, é comparando as curvas de DTA das Figuras 62, 63 e 64 para uma mesma temperatura de 350 °C. Para a amostra de referência (Figura 62), na temperatura de 350 °C, temos um diferencial de potencial elétrico de 0,75mV. Enquanto que para as amostras após condicionamento higrotérmico e UV (Figuras 63 e 64) temos 1,04mV e 0,65mV, respectivamente. Ou seja, para a amostra após condicionamento higrotérmico foi necessário um maior gasto de energia para se atingir a temperatura de 350 °C, evidenciando um aumento na interação intermolecular do polímero.

4.3.4. Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 62 é apresentada a curva TGA da amostra do semipreg de PEEK/fibra de carbono utilizado como referência com a finalidade de se conhecer a temperatura de estabilidade térmica. Nesta figura pode ser observado que a temperatura inicial da decomposição térmica da amostra ocorreu em 484 °C, exposta em atmosfera de

nitrogênio. Ao comparar-se com os dados do ensaio de TGA de outro pesquisador (SANTANA, 2010), para uma amostra de tecido semi-impregnado (PEEK/fibra de carbono), o mesmo utilizado neste trabalho para processamento dos compósitos, verifica-se que a temperatura inicial da decomposição térmica ocorreu em 500 °C. Esta diferença na temperatura de decomposição sugere que, provavelmente, existe um maior ordenamento cristalográfico da amostra do semipreg do trabalho deste pesquisador (SANTANA, 2010) em relação à amostra do semipreg utilizado neste ensaio, resultando em uma melhor estabilidade térmica devido à contribuição das regiões mais ordenadas e que necessitam de maior quantidade de energia para se desestruturarem.

Observa-se também, na Figura 62, uma perda de massa de 0,2% até a temperatura de início de degradação. Este comportamento está, provavelmente, relacionado à presença de umidade (< 0,2%). Quando a amostra é analisada entre as temperaturas de 484 °C e 1000 °C, sob fluxo de nitrogênio, a amostra apresenta uma perda de massa de 29,3%, resultando em um teor de cinzas e de carbono fixo em torno de 70,5%. A literatura (NOHARA, 2005) indica o valor final de carbono fixo em torno de 60%, 10% menor que o encontrado para o semipreg de PEEK. Isto pode estar relacionado ao *grade* utilizado e à pré-consolidação quando da obtenção do semi-impregnado pela empresa HEXCEL.

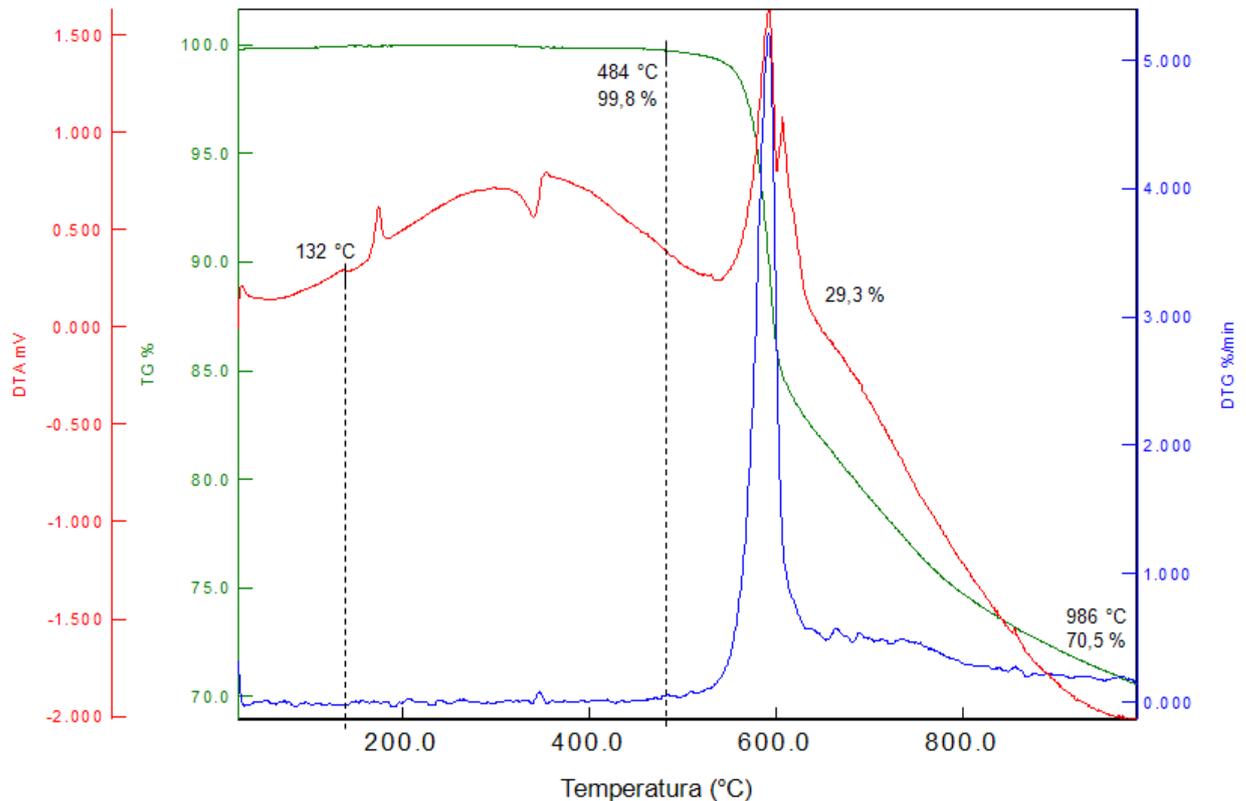


Figura 62 – Gráfico de TGA/DTA do compósito utilizado como referência.

Na Figura 63 é apresentada a curva TGA da amostra do compósito de PEEK/fibra de carbono resultante do condicionamento higrotérmico com a finalidade de se verificar a influência deste condicionamento na variação da massa da amostra em função da temperatura. Nesta figura pode ser observado que a temperatura inicial da decomposição térmica da amostra ocorreu em 105 °C, exposta em atmosfera de nitrogênio. Quando a amostra é analisada entre as temperaturas de 105 °C e 1000 °C, esta apresenta uma perda de massa de 19,1%, resultando em um teor de cinzas e de carbono fixo em torno de 80,1%. Estes resultados indicam o efeito degradante do condicionamento higrotérmico na amostra em relação ao semipreg utilizado como referência.

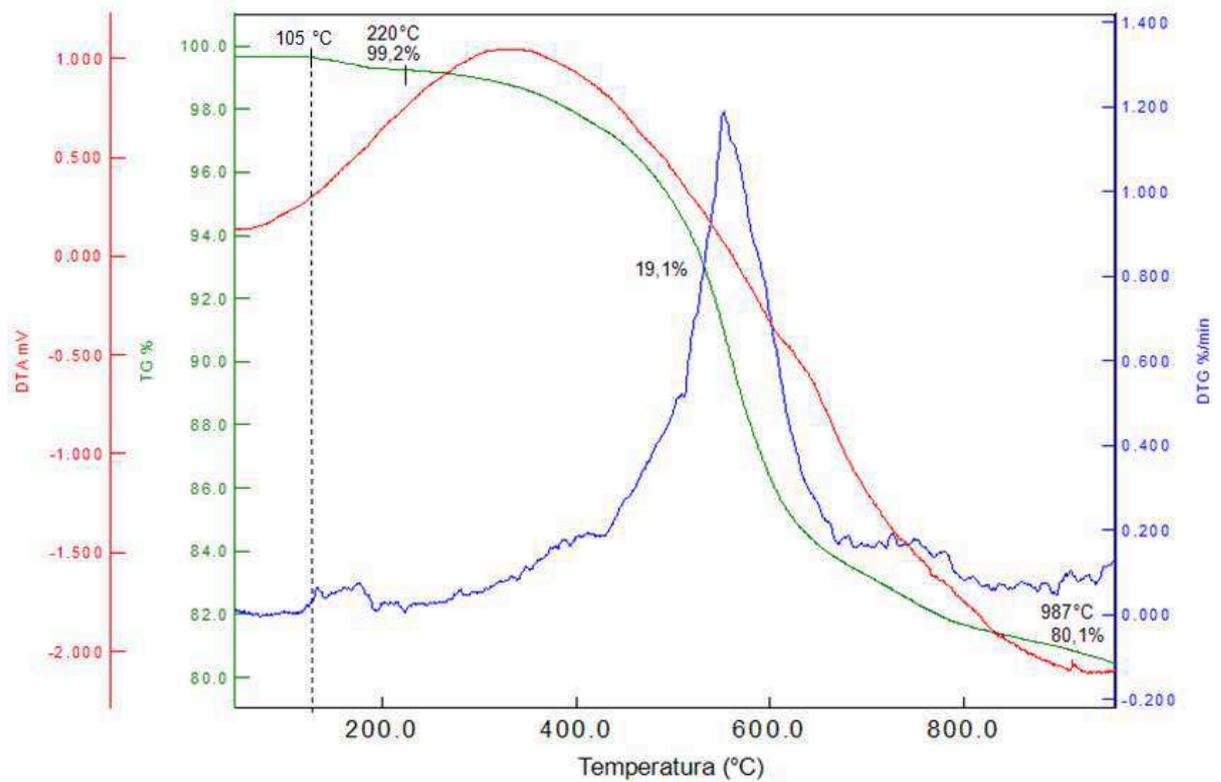


Figura 63 – Gráfico de TGA/DTA do compósito resultante do condicionamento higrotérmico.

Na Figura 64 é apresentada a curva TGA da amostra do compósito de PEEK/fibra de carbono resultante do condicionamento por radiação ultravioleta com a finalidade de se verificar a influência deste condicionamento na variação da massa da amostra em função da temperatura. Nesta figura pode ser observado que entre as temperaturas de 31 °C e 343 °C houve uma decomposição térmica da amostra com uma redução de massa de 3,2%, exposta em atmosfera de nitrogênio. Este comportamento de queda sucessiva de massa não permite estabelecer uma faixa de temperatura em que a amostra não altere a sua massa. Quando a amostra da Figura 64 é analisada entre as temperaturas de 343 °C e 1000 °C, esta apresenta uma perda de massa de 13,7%, o que resulta em um teor de cinzas e de carbono fixo em torno de 83,2%.

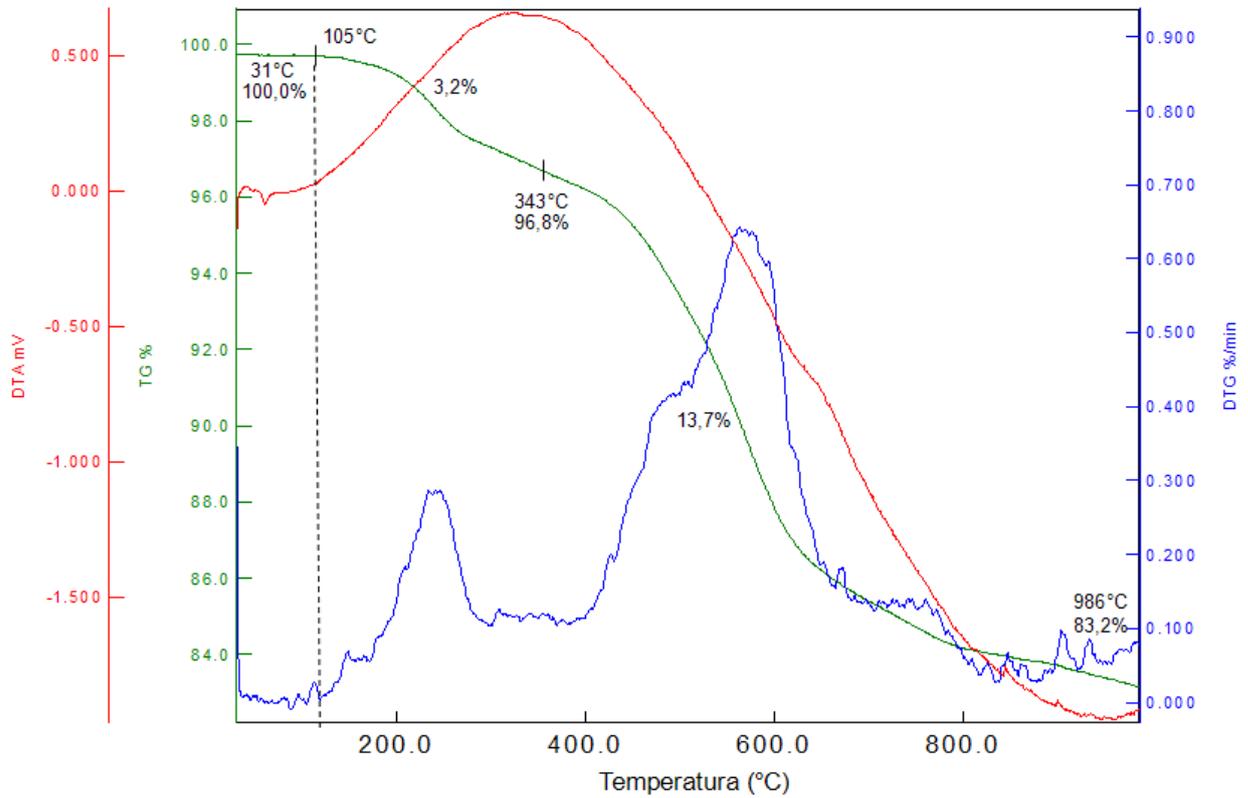


Figura 64 – Gráfico de TGA/DTA do compósito resultante do condicionamento por radiação ultravioleta.

Analisando os gráficos das Figuras 62, 63 e 64, verifica-se que o condicionamento ambiental afetou o comportamento termogravimétrico das amostras condicionadas em comparação a amostra de referência (Figura 62). Nesta figura, a amostra de referência apresenta uma perda efetiva de sua massa a partir de 550 °C, aproximadamente, onde nesta temperatura (550 °C) a amostra apresenta 99,0% de sua massa inicial. Comparando com os gráficos das Figuras 63 e 64, nesta mesma temperatura (550 °C), as amostras submetidas aos condicionamentos higrotérmico e radiação ultravioleta apresentam 91,7% e 90,6% de sua massa inicial, respectivamente, indicando o efeito degradante do condicionamento ambiental nas amostras em relação à amostra do semipreg utilizado como referência.

Os resultados de teor de cinzas e de carbono fixo dos gráficos das figuras analisadas (Figuras 62, 63 e 64) apresentam os valores de 70,5%, 80,1% e 83,2% para as amostras do semipreg de referência, do compósito após condicionamento higrotérmico e do compósito após UV, respectivamente. Este resultado indica que o condicionamento ambiental que mais afetou a variação de massa em função da

temperatura foi o efeito degradante da radiação ultravioleta. Esse comportamento está associado ao aumento na densidade de ligações cruzadas no polímero, conforme citado em literatura (IMAGAWA, 2006), o que altera o comportamento térmico e conseqüentemente um aumento na porcentagem em massa da amostra após análise termogravimétrica.

CONCLUSÕES

Os ensaios de resistência ao cisalhamento interlaminar não obtiveram os valores de resistência esperados devido, provavelmente, à perda de pressão durante a fase de consolidação do compósito ocasionado pela limitação do equipamento, não fornecendo a pressão necessária para a compactação das camadas do compósito. Apresentando ao final do processo um compósito com valor elevado de volume de vazios (20%).

Os compósitos obtidos a partir do processamento realizado com pressão de consolidação de 5 MPa apresentaram resistência ao cisalhamento interlaminar de 18,4 MPa, para proporções aproximadas de 51/29/20 % em volume de fibra/matriz/vazios. Não obtiveram os valores de resistência esperados para esse material, indicados pela literatura (LEE, 1991; DENAULT e VU-KHANH, 1993) entre 42 a 117 MPa, devido, provavelmente, à perda de massa da matriz de 11% causada pelo tamanho insuficiente do molde face a dificuldade de moldagem dos semipregs com cabos de 12.000 filamentos.

A partir dos resultados obtidos em ensaios viscoelásticos (DMTA), dos corpos de prova sem e com condicionamentos ambientais (higrotérmico e ultravioleta), pode-se concluir que o condicionamento ambiental que mais afetou o comportamento dinâmico-mecânico do compósito foi o condicionamento higrotérmico. Neste caso, as análises mostraram que as temperaturas de transição vítrea das amostras ensaiadas (não condicionadas e condicionadas) foram muito afetadas (de 147 °C para 115 °C), e também, o módulo de armazenamento apresentou uma acentuada diminuição em seu valor, indicando o efeito deletério do condicionamento higrotérmico nas amostras.

As análises das amostras submetidas ao condicionamento por radiação UV sugerem pelo módulo de perda ($Tan\delta$) do compósito não foi afetado pela radiação UV, pois apresentaram praticamente o mesmo valor (0,16) a 195 °C. Porém a temperatura de transição vítrea (T_g) determinada pela curva E' mostrou que houve uma degradação do compósito, pois o valor da T_g passou de 147 °C (referência) para 137 °C (após condicionamento UV), indicando uma diminuição da rigidez do compósito e na temperatura de serviço. O que afeta o seu desempenho em campo.

Pelos resultados apresentados neste trabalho dos ensaios de ILSS e DMTA demonstram a importância dos parâmetros de processamento para uma consolidação eficiente do compósito, uma vez que os resultados não alcançaram os valores

esperados. Para o compósito utilizado como referência, o ensaio de DMTA apresentou uma queda acentuada no módulo de armazenamento, de 10 GPa para 1,5 GPa, além de um expressivo aumento do amortecimento mecânico ($Tan\delta$), um valor abaixo do esperado para um material compósito de alto desempenho de PEEK/fibra de carbono.

A comparação das análises de DSC e TGA no compósito processado e no compósito condicionado por UV mostra uma degradação da matriz polimérica, provocada pela provável formação de ligações cruzadas.

4.4. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer novo processamento utilizando molde com dimensões superiores em relação ao utilizado no presente trabalho, devido ao problema de desagregação do tecido durante o manuseio, e avaliação das propriedades físicas do compósito obtido.
- Utilizar de uma prensa com atmosfera controlada para minimizar a oxidação da matriz polimérica.
- Utilizar de uma prensa com resfriamento controlado para melhor controle da microestrutura da matriz.
- Fazer uma extensão dos tempos de condicionamentos ambientais (fadiga por ação higrotérmica e UV) e posterior avaliação das propriedades físicas do compósito.

4.5. PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA

SILVA, O. M.; NOHARA, E. L. Avaliação do Compósito de Fibra de Carbono/PEEK Processado via Moldagem por Compressão a Quente por Ensaio de Cisalhamento Interlaminar e Análise Termodinâmico-Mecânica. VI Workshop Universidade-Empresa em Automação Industrial, Energia, Materiais e Processos, Produção. Taubaté, 2010.

SILVA, O. M.; SANTANA, F. A.; NOHARA, E. L. Estudo dos compósitos termoplásticos PEEK / fibra de carbono processado via moldagem por compressão a quente. In: I Seminário Embraer de Tecnologia e Inovação – Inovação no Desenvolvimento Integrado do Produto. São José dos Campos, 2010.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, D. F. A comparison of shear test methods. Article Archive for: High-Performance Composites, Setembro 2005.
- ADAMS, D. F. The Short Beam Shear test. Article Archive for: High-Performance Composites, Julho 2006.
- AEROSPACE COMPOSITES, A Design & Manufacturing Guide – First Edition, a supplement to Gardner publications, 2008.
- AKCELRUD, L.; Fundamentos da Ciência dos Polímeros. Editora Manole Ltda., 2007.
- ASTM D2344 / D2344M - Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates, West Conshohocken, PA.: American Society for Testing and Materials, 2006.
- ASTM D3418 - Standard test method for transition temperatures of polymers by thermal analysis, West Conshohocken, PA.: American Society for Testing and Materials, 1982.
- ASTM D 3171 - Standard test method for fiber content of resin-matrix composites by matrix digestion, West Conshohocken, PA.: American Society for Testing and Materials, 1984.
- ASTM D3846 - Standard Test Method for In-Plane Shear Strength of Reinforced Plastics, West Conshohocken, PA.: American Society for Testing and Materials, 2006.
- ASTM D 4329 - Standard Practice for Fluorescent UV Exposure of Plastics, West Conshohocken, PA.: American Society for Testing and Materials, 1999.
- ASTM D 5229/D 5229M - Moisture absorption properties and equilibrium conditioning of polymer matrix composite materials, West Conshohocken, PA.: American Society for Testing and Materials, 1992.
- ASTM D5379 / D5379M - Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by the V-Notched Beam Method, West Conshohocken, PA.: American Society for Testing and Materials, 2006.
- ASTM D7028-07 - Standard Test Method for Glass Transition Temperature of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis, West Conshohocken, PA.: American Society for Testing and Materials, 2007.
- AZEVEDO, M.; RETO, M. A. S. Abastecimento de PEEK ganha força no país. Revista Plástico Moderno, edição nº 398, 2009. Disponível em: <<http://www.plasticomoderno.com.br/revista/pm398/noticias/noticias04.html>>. Acesso em: 11 novembro de 2010.
- BADYAL, J.P.S.; SHARD, A.G. Surface Oxidation of Polyethylene, Polystyrene, and PEEK: The Synthon Approach. Macromolecules, 25, 2053-2054, 1992.

- BAKER A.; DUTTON S.; KELLY D. Composite Material for Aircraft Structures. Second edition book, 2004.
- BASCHEK G.; HARTWIG G.; ZAHRADNIK F. Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures. Polymer 40, p. 3433-3441, Elsevier Science, 1999.
- BASCHEKA, G.; HARTWIGA, G.; ZAHRADNIKB, F.; Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures. Polymer 40, p. 3433–3441, 1999.
- BERSEE, H.E.N.; VAN DONGEN, M.; BEUKERS, A. Thermoplastic Composite Technology Demonstrator, from Proceeding of the first CETEX Conference, 2006.
- BISMARCK, A.; HOFMEIER, M.; DORNER, G. Effect of hot water immersion on the performance of carbon reinforced unidirectional PEEK composite: Stress rupture under end-loaded bending. Composites: Part A, v.38, p.407-426, 2007.
- BOTELHO, E. C. Compósitos Aeronáuticos Processados a Partir de Fibra de Carbono Impregnada com Poliamida 6/6 Via Processo de Polimerização Interfacial. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 308 f., 2002.
- BOTELHO, E.C.; PARDINI, L.C.; REZENDE, M.C. Evaluation of hygrothermal effects on the shear properties of Carall composites. Materials Science and Engineering A 452–453, p. 292–301, 2007.
- BOTELHO, E.C.; PARDINI, L.C.; REZENDE, M.C. Hygrothermal Effects Evaluation Using the Iosipescu Shear Test for Glare Laminates. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, No.3, p. 213-220, 2008.
- BOUBAKRI, A.; HADDAR, N.; ELLEUCH, K.; BIENVENU, Y. Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane. Materials and Design, J Mater Design, doi:10.1016/j.matdes.2010.04.023, 2010.
- BRITO JUNIOR, C. A. R. Caracterização Dinâmico-Mecânica de Compósitos Metal-Fibra e Compósitos de Fibras de Carbono/Resina Epóxi para Uso Aeronáutico. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 151 f., 2007.
- BUCKLEY, J.D.; EDIE, D. D. Carbon-carbon materials and composites. [S. I.]: Noyes Publications, 1993.
- CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução. Livro Sétima edição, 2007.
- CÂNDIDO, G.M.; ALMEIDA, S.F.M.; REZENDE, M.C. Hygrothermal Effects on the Tensile Strength of Carbon Epoxy Laminates with Molded Edges. Materials Research, Vol. 3, No. 2, p. 11-17, 2000.

CANEVAROLO Jr., S. V., et al. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber Editora Ltda., 2007.

CANEVAROLO Jr., S. V. Ciência dos polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Artliber Editora Ltda., 2004.

CHAWLA K. K. Composite materials. Science and Engineering. 2nd. Ed. New York: Springer Verlag, 1998.

CLOUGH, R. L.; BILLINGHAM, N. C.; GILLEN, K. T. Polymer durability: degradation, stabilization, and lifetime prediction. American Chemical Society; Division of Polymer Chemistry, 1996.

COGSWELL, F. N. Thermoplastic Aromatic Polymer Composites: a study of the structure, processing and properties of carbon fibre reinforced polyetheretherketone and related materials. Butterworth – Heinemann Ltd., 1992.

COMPOSITESWORLD, Thermoplastic composites: Primary structure? Disponível: <<http://www.compositesworld.com/articles/thermoplastic-composites-primary-structure>> Acesso: 09 maio 2011.

COSTA, G. G. Avaliação da Influência dos ciclos térmicos nas propriedades dos compósitos termoplásticos de PPS e PEI com fibras de carbono e vidro conformados por prensagem a quente. São José dos Campos, 158 p. Dissertação de Mestrado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2006.

COSTA, M.L.; ALMEIDA, S. F. M.; REZENDE, M.C. Hygrothermal Effects on Dynamic Mechanical Analysis and Fracture Behavior of Polymeric Composites. Materials Research, Vol. 8, No. 3, p. 335-340, 2005.

CUNHA, J.A.P. Estudo do Comportamento Mecânico de Compósitos Poliméricos Termorrígidos em Atmosfera Salina e Condicionamento Higrotérmico. (Mestrado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 116 f., 2003.

CUNHA, J.A.P.; COSTA, M.L.; REZENDE, M.C. Influência de Diferentes Condições Higrotérmicas na Resistência à Tração de Compósitos de Fibra de carbono/ epóxi modificada. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, n° 3, p. 193-201, 2006.

DAMATO, C. A.; SILVA, D. F.; BOTELHO, E. C.; LE BOURLEGAT, L. R.; ANCELOTTI, A. C. Efeito do condicionamento higrotérmico nas propriedades elásticas de laminados híbridos de titânio/fibra de carbono/epóxi. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 18° CBECiMat. Ref: 202-108, 2008.

DANIEL, I. M.; ISHAI, O. Engineering Mechanics of Composite Materials. Second edition book, 2005.

DAVIES, P.; CANTWELL, W.J.; JAR, P.-Y.; RICHARD, H.; NEVILLE, D.J.; KAUSCH, H.-H. Cooling Rate Effects in Carbon Fiber/PEEK Composites. *Composite Materials: Fatigue and Fracture (Third Volume)*, ASTM STP 1110, T. K. O'Brien, p. 70–88, 1991.

DENAULT, J.; VU-KHANH, T. Interfacial strength in PEEK/carbon composite. *ICCM/9 Composites Behaviour*, v. 5, p. 177-184, 1993.

DLUBEK, G.; REDMANN, F.; KRAUSE-REHBERG, R. Humidity-Induced Plasticization and Antiplasticization of Polyamide 6: A Positron Lifetime Study of the Local Free Volume. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84, 244–255, 2002.

DOWLING, N. E. Mechanical behavior of materials. Engineering methods for deformation, fracture and fatigue. Second edition book, 1999.

EBEWELE, R. O. Polymer Science and Technology. Faculty of Engineering University of Benin, Benin City, Nigeria. 2000.

FARIA, M. C. M. Avaliação do efeito higrótérmico nas propriedades mecânicas de compósitos de PPS/fibras contínuas. Dissertação de mestrado; Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2008.

FOKKER aerostructures. Innovations in thermoplastics. Disponível:
< <http://www.fokker.com/Thermoplastics> > Acesso: 11 abril 2011.

FRANCO, L. A. L. Análise Fractográfica de Compósitos Poliméricos Estruturais. Dissertação de mestrado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos 2003.

FRANK, B.; FRUBINC, P.; PISSIS, P. Water Sorption and Thermally Stimulated Depolarization Currents in Nylon-6. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 34, 1853-1860, 1996.

FUJIHARA, K.; HUANG, Z.-MING; RAMAKRISHNA, S.; HAMADA, H. Influence of processing conditions on bending property of continuous carbon fiber reinforced PEEK composites. *Composites Science and Technology* 64, p. 2525–2534, 2004.

GAO, S. -L.; KIM, J. -K. Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion. *Elsevier, Composites: Part A* 31, p.517-530, 2000.

GARDETTE, J.L; et al. Photochemical evolution of poly(ether ether ketone). *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 68, 133-134, 2000.

HAMID, S. H. Handbook of Polymer Degradation. Marcel Dekker. Inc. 2ª edição, 2000.

HANSMANN, H.; Thermoplastic resins - Compendium composites. ASM International Handbook, 2003.

HEXCEL CORPORATION. Hexcel Data sheet. Disponível em:
<<http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Carbon-Fiber-Data-Sheets/AS7.pdf>>
Acesso: 14 março de 2011.

IMAGAWA, K.; NAKAMURA, H.; NAKAMURA, T.; NOGUCHI, T. Photodegradation of PEEK sheets under tensile stress. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, 740-746, 2006.

JAMES, E. Crystallinity in polymers, Department of Materials Science and Metallurgy, Universidade de Cambridge, UK. Disponível:
<<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymers/printall.php>> Acesso: 03 março de 2011.

JAR, P.-Y. B.; KAUSCH, H.-H. The Influence of Moulding Conditions on Delamination Behaviour of Carbon-Fibre/PEEK Composites. *Composite Science and Technology*, Vol. 52, p. 349–359, 1994.

JAR, P.-Y. B.; MULONE, R.; DAVIES, P.; KAUSCH, H.-H. A Study on the Effect of Forming Temperature on the Mechanical Behaviour of Carbon-Fibre/PEEK Composites. *Composite Science and Technology*, Vol. 46, p. 7–19, 1993.

JEC magazine composites; Feature Aeronautics, número 58; junho – julho 2010.

JEC magazine composites; JEC Composites Show, número 56; Abril 2010.

KADI, H. EL; DENAULT, J. Effects of Processing Conditions on the Mechanical Behavior of Carbon-Fiber-Reinforced PEEK. *Journal of THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS*, Vol. 14, p.34-53, 2001.

KHANNA, Y. P.; KUHN, W. P.; SICHINA, W. J. Reliable Measurements of the Nylon 6 Glass Transition Made Possible by the New Dynamic DSC. Artigo publicado em *Advance ACS Abstracts*, *Macromolecules* 28, 2644-2646, 1995.

KOSTIKOV, V.I. *Fibre Science and Technology*. [S. l.]: Chapman & Hall (Soviet Advanced Composites Technology Series), 1995.

LAREDO, E.; HERNANDEZ, M. C. Moisture Effect on the Low- and High-Temperature Dielectric Relaxations in Nylon-6. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 35, 2879–2888, 1997.

LEGRAS, R.; FERAIN, E. Modification of PEEK model compounds and PEEK film by energetic heavy ion and ultraviolet irradiations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 83, 163-166, 1993.

LU, S. X.; Cebe, P.; Capel, M. Thermal stability and thermal expansion studies of PEEK and related polyimides. *Polymer*, Vol. 37, 2999-3009, 1996.

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

- LYSTRUP, A.; ANDERSEN, T. L. Autoclave consolidation of fibre composites with a high temperature thermoplastic matrix. Elsevier, Journal of Materials Processing Technology 77, p.80–85, 1998.
- MAYER, S.; CÂNDIDO, G. M.; REZENDE, M. C. Influência do Condicionamento Ambiental na Resistência à Tração de Compósitos de Carbono/Epóxi Reparados. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 3, p. 147-153, 2003.
- MAZUR, R. L. Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/PEKK com aplicações aeronáuticas. Tese de doutorado; Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2010.
- MAZUR, R. L.; KLEN, M. B.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. Influência do Efeito Higrotérmico na Resistência à Compressão do Compósito de Fibra de Carbono/PEKK. In: Congresso de Engenharia e Ciência dos Materiais, 18, Porto de Galinhas. Anais Guaratinguetá: UNESP, 2008.
- MEHMET-ALKAN, A. A.; Hay, J. N. The crystallinity of poly(ether ether ketone). Polymer, v. 33, p. 3527-3530, 1992.
- MENARD, K. P. Dynamic Mechanical Analysis: a practical introduction, Boca Raton: CRC Press., p. 218, 2008.
- NOGUEIRA, C. L.; MARLET, J. M. F.; REZENDE, M. C. Processo de Obtenção de Pré-impregnados Poliméricos Termoplásticos Via Moldagem por Compressão a Quente. Polímeros: Ciência e Tecnologia - Julho/Setembro, 1999.
- NOGUEIRA, C. L. Obtenção e Caracterização de Compósitos Termoplásticos Avançados à Base de Matrizes de Polipropileno Reforçados com Fibra de Carbono. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 256 f., 2004.
- NOHARA, E. L. Estabelecimento de parâmetros de processamento de Compósitos CRFC aplicados na área de elementos de fricção. Dissertação de mestrado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.
- NOHARA, L. B. Estudo da Interface de Compósitos Termoplásticos Estruturais Processados a Partir de Moldagem por Compressão a Quente e Suspensões Poliméricas. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP – Brasil, 2005.
- OFFRINGA, A. Thermoplastic in Aerospace, a Stepping Stone Approach. Stork Fokker AESP B.V. from Proceeding of the first CETEX Conference, 2006.
- PAIVA, J.M.F.; MAYER, S.; CÂNDIDO, G.M.; REZENDE, M.C. Avaliação da Temperatura de Transição Vítreia de Compósitos Poliméricos Reparados de Uso Aeronáutico. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.16, nº 1, p. 79-87, 2006.

PAIVA, J.M.F.; SANTOS, A.D.N.; REZENDE, M.C. Mechanical and Morphological Characterizations of Carbon Fiber Fabric Reinforced Epoxy Composites Used in Aeronautical Field. *Material Research*, Vol.12, No. 3, p. 367-374, 2009.

PARDINI, L. C.; PERES, R. J. C. Tecnologia de fabricação de pré-impregnados para compósitos estruturais utilizados na indústria aeronáutica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p.32-42, 1996.

RABELLO, M. S. Aditivação de Polímeros. Artliber Editora Ltda., 2000.

RECCA, A.; MUNRO, H.S.; CLARK, D.T. Surface Photo-oxidation of Phenoxy Resin and Polyetheretherketone. *Polymer Degradation and Stability*, 19 (1987) 353-363.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, n°2, p.E4-E10, 2000.

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

REZENDE, M.C.; Botelho, E.C. O uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol 10, no-2, 2000.

SANTANA, F. A. Estudo do processamento de compósitos termoplásticos a partir de pré-impregnados peek/fibra de carbono por moldagem por compressão a quente. Dissertação de Mestrado, Universidade de Taubaté. Faculdade de Engenharia Mecânica. Curso de Engenharia Mecânica, 2010.

SAVAGE, G. Carbon-carbon composites. (S.I.): Chapman & Hall, 1993.

TEXAS A&M UNIVERSITY, Department of Biomedical Engineering / biomaterials Disponível: <http://biomed.tamu.edu/biomaterials/bmen482/2-Polymer_Tgs.pdf> Acesso: 09 maio 2011.

TORAY Carbon Fiber America, Inc. High Modulus Carbon Fibers. Disponível em: <<http://www.toraycfa.com/application.html>>. Acesso em 07 Abril de 2011.

VICTREX, Brochure. High Performance PEEK Polymers. Painel Aeroespacial. São José dos Campos, Setembro, 2009.

VIDOTTI S. E.; CHINELLATO A. C.; PESSAN L. A. Effects of Antiplasticization on the Thermal, Volumetric, and Transport Properties of Polyethersulfone. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 2627–2633, 2007.

VU-KHANH, T.; DENAULT, J. Effect of Molding Parameters on the Interfacial Strength in PEEK/Carbon Composites. *Journal of Reinforced Plastics Composites*, Vol. 12, p. 916–931, 1993.

VU-KHANH, T.; DENAULT, J. Processing-Structure-Property Relations in PEEK/Carbon Composites Made from Comingled Fabric and Prepreg. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 4, p. 363–376, 1991.

YUAN, Q; BATEMAN, S.A.; FRIEDRICH, K. Thermal and Mechanical Properties of PAN- and Pitch-Based Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites, Journal of Thermoplastic Composite Materials, vol. 21, p. 323-336, 2008.

ZWEIFEL, H.; MAIER, R. D.; SCHILLER, M. Plastics Additives Handbook 6th edition. edição Hanser Verlag, Mních, 2009.