

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ
Fransérgio de Alcântara Santana

**ESTUDO DO PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS
TERMOPLÁSTICOS A PARTIR DE PRÉ-
IMPREGNADOS PEEK/FIBRA DE CARBONO POR
MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE**

**STUDY PROCESSING OF THERMOPLASTIC
COMPOSITES USING PRE-IMPREGNATED PEEK /
CARBON FIBER BY THERMOFORMING**

Taubaté - SP

2010

Fransérgio de Alcântara Santana

**ESTUDO DO PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS
TERMOPLÁSTICOS A PARTIR DE PRÉ-
IMPREGNADOS PEEK/FIBRA DE CARBONO POR
MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE**

**STUDY PROCESSING OF THERMOPLASTIC
COMPOSITES USING PRE-IMPREGNATED PEEK /
CARBON FIBER BY THERMOFORMING**

Tese apresentada para obtenção do Certificado de Título de Mestre pelo Curso de Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Evandro Luís Nohara

Taubaté-SP

2010

Santana, Fransérgio de Alcântara
S232e Estudo do processamento de compósitos termoplásticos a partir de pré-impregnados peek/fibra de carbono por moldagem por compressão a quente./ Fransérgio de Alcântara Santana. – Taubaté: Unitau, 2010.

107 f. :il;30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Taubaté. Faculdade de Engenharia Mecânica. Curso de Engenharia Mecânica.

Orientador: Evandro Luís Nohara.

1. Prensagem a quente. 2. Matriz Termoplástica. 3. Material Compósito. I. Universidade de Taubaté. Departamento de Engenharia Mecânica. II. Título.

CDD(21) 620.11

FRANSÉRGIO DE ALCÂNTARA SANTANA

ESTUDO DO PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS A
PARTIR DE PRÉ-IMPREGNADOS PEEK/FIBRA DE CARBONO POR MOLDAGEM
POR COMPRESSÃO A QUENTE

Tese apresentada para obtenção do
Certificado de Título de Mestre pelo
Curso de Engenharia Mecânica do
Departamento de Engenharia
Mecânica da Universidade de
Taubaté.

Área de Concentração: Materiais e
Processos de Fabricação

Data: 03/09/2010

Resultado: APROVADO

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Evandro Luis Nohara – Orientador

UNITAU

Assinatura



Prof. Dr. Gilberto Walter Arenas Miranda

UNITAU

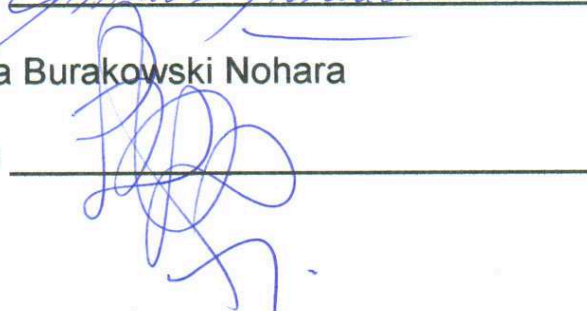
Assinatura



Dra. Liliana Burakowski Nohara

UNESP

Assinatura



De modo especial, à minha família e esposa, que com o apoio, foram os grandes responsáveis e incentivadores para que eu realizasse todos os meus feitos ao longo de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos.

À minha esposa, Luciane pelos momentos de compreensão infundáveis e incentivos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Evandro Luís Nohara pelas diretrizes seguras e permanente incentivo. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, a tese aqui apresentada seria praticamente impossível.

Aos meus pais Hamilton e Joana, que além de serem minha inspiração, sempre incentivaram meus estudos.

À minha irmã Josiane, pelos conselhos e palavras de carinho, e ao meu cunhado Rildo.

Às secretárias da seção de pós-graduação, em especial à Helena Barros Fiorio e à secretária Ruth Nobuko Nakabayashi pela dedicação e alegria no atendimento.

À empresa ALLTEC Indústria de Componentes em Materiais Compósitos Ltda., à Empresa Brasileira de Aeronáutica - EMBRAER, à empresa Hexcel, à Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial/DCTA.

*Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é
senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria
menor se lhe faltasse uma gota.*

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Os compósitos termoplásticos de alto desempenho vêm despertando grande interesse dos fabricantes aeronáuticos por apresentarem algumas vantagens importantes em relação aos tradicionais compósitos termorrígidos, como por exemplo: melhor resistência ao impacto; maior tolerância ao dano; baixa flamabilidade; possibilidades de reprocessamento; não necessitam da utilização de auto-claves para o seu processamento e acondicionamento térmico em baixas temperaturas do pré-impregnado (-18°C), pois são armazenados a temperatura ambiente e possuem vida indeterminada de armazenamento (*shelf-life*). O custo de desenvolvimento de técnicas de processamento e, principalmente, de certificação dos compósitos termoplásticos para uso em estruturas de responsabilidade estrutural primária, tem inibido no presente momento a maior aplicação destes materiais na indústria aeroespacial. O aprimoramento das técnicas atuais e aplicação de novas técnicas de processamento desenvolverão um papel fundamental para ultrapassagem destas barreiras atualmente impostas aos materiais termoplásticos de alto desempenho. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é estudar o processamento por moldagem por compressão a quente de um compósito termoplástico baseado em pré-impregnado de PEEK / fibra de carbono e sua caracterização pelas técnicas: calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS). Baseado nos resultados obtidos com as técnicas de DSC, TGA e MOLP foi determinado que a faixa de temperatura mais adequada para o processamento do PEEK encontra-se entre 380°C e 440°C , a partir do tecido pré-impregnado TowFlex® CPEEK-101. Por DMTA foi obtida a temperatura máxima de 115°C para uso destes compósitos submetidos a cargas estruturais intermitentes. Para o mesmo processo de fabricação e tecido pré-impregnado, utilizando-se pressão de moldagem de 10 MPa, com 16 camadas de tecido, resultou em laminados com valores médios de ILSS de 19,4 MPa, enquanto que usando pressão de moldagem de 5MPa, com 12 camadas de tecido, os valores médios obtidos de ILSS foram de 14,7MPa.

Palavras-Chave: compósito, PEEK, matriz termoplástica, prensagem a quente.

ABSTRACT

The high performance thermoplastic composites have attracted great interest from aerospace manufacturers for presenting some important advantages over traditional thermoset composites, for example, better impact resistance, greater damage tolerance, low flammability, possibilities reprocessing do not require the use of autoclaves for processing and packing heat at low temperatures of the prepreg (-18 ° C) as they are stored at room temperature and indefinite storage life (shelf life). The cost of developing processing techniques and especially the certification of thermoplastic composite structures for use in primary structural responsibility, has inhibited at present the largest application of these materials in the aerospace industry. The improvement of current techniques and novel processing techniques to develop a fundamental role exceeded those barriers currently imposed on high-performance thermoplastic materials, requiring greater efforts in research of these solutions. In this context, the objective of this study is the processing by hot compression molding of a thermoplastic-based composite prepreg of PEEK / carbon fiber and its characterization by techniques: differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), polarized light microscopy (MOLP), heat shock (in progress) and shear strength (ILSS). Based on the results obtained with the techniques of DSC, TGA and MOLP was determined that the temperature range suitable for processing of PEEK is between 380 ° C and 440 ° C, from the fabric prepreg TowFlex ® CPEEK-101. By DMTA was obtained by the maximum temperature of 115 degrees to use these composites subjected to intermittent structural loads. For the same manufacturing process and fabric prepreg using molding pressure of 10 MPa, with 16 layers of fabric, resulting in laminates with average values of ILSS of 19.4 MPa, while using pressure molding 5MPa with 12 layers of tissue, average values of ILSS of 14.7 MPa.

Keywords: composite, PEEK, thermoplastic matrix, thermoforming.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Pirâmide de polímeros classificados quanto ao grupo, cristalinidade, desempenho e custo.....	17
Figura 02	Radome fabricado com matriz polimérica de PBI, utilizado nas aeronaves Boeing 747.....	18
Figura 03	Exemplos de componentes fabricados com PEEK.....	20
Figura 04	Comparação das cadeias de polímeros termorrígidos e termoplásticos.....	28
Figura 05	Tecido pré-impregnado de fibras de carbono com matriz termoplástica.....	30
Figura 06	Utilização mundial de <i>prepregs</i> no setor industrial.....	31
Figura 07	Tipos de reforço utilizados em <i>prepregs</i> nos setores industriais.....	32
Figura 08	Principais matrizes utilizadas nos pré-impregnados.....	33
Figura 09	Diagrama esquemático ilustrando a fabricação de tecido pré-impregnado usando polímero termorrígido.....	34
Figura 10	Formas de tecelagem híbrida: a) fibras de polímero com fibras de reforço unidirecional e b) fibras de polímero com fibras de reforço em forma de tecido.....	35
Figura 11	Exemplo de processo de fabricação de pré-impregnados termoplásticos.....	35
Figura 12	Desenho esquemático do processo de recobrimento eletrostático em leito fluidizado para manufatura de pré-impregnados contínuos de fibra de reforço / matriz termoplástica.....	36
Figura 13	Aplicações de compósitos termoplásticos nas aeronaves Airbus.....	38
Figura 14	Vista geral das tecnologias de fabricação de compósitos termoplásticos.....	40
Figura 15	Laminação manual de um revestimento com pré-impregnado termoplástico utilizando aquecedor ultra-sônico.....	41
Figura 16	Propriedades de compressão dos termorrígidos e termoplásticos.....	43
Figura 17	Previsão de aumento da utilização de compósitos termoplásticos na aviação comercial.....	44
Figura 18	Estrutura de um polímero semicristalino.....	45
Figura 19	Representação tridimensional da morfologia cristalina – esferulitos....	46
Figura 20	Microscopia óptica de luz polarizada mostrando a estrutura esferulítica do PPS.....	47
Figura 21	Estruturas químicas dos polímeros termoplásticos que se destacaram no campo aeroespacial, a partir de 2000.....	48
Figura 22	a) Calotas que incorporam o sistema de monitoramento de freios e pneus do avião Boeing 777 e b) Trem de pouso principal do avião Boeing 777 300.....	52

Figura 23	Caça da Força Aérea norte-americana F-22 Raptor: fabricado com 1% em peso com compósitos termoplásticos.....	52
Figura 24	Fluxograma geral da seqüência de etapas do presente trabalho.....	59
Figura 25	Fotografia do tecido pré-impregnado de PEEK / fibra de carbono.....	60
Figura 26	Representação da arquitetura do tecido tipo <i>twill weave</i> do pré-impregnado PEEK / fibra de carbono.....	60
Figura 27	Microscópio Leica-DMLS, acoplado a uma platina de aquecimento Linkam THMS600.....	62
Figura 28	Equipamento DSC Perkin Elmer - Pyris I.....	62
Figura 29	Analizador Termogravimétrico Perkin Elmer – TGA 7.....	63
Figura 30	Analizador dinâmico-mecânico TA Instruments - 2980 TMA V1.7B....	63
Figura 31	Conjunto de moldes utilizados para a consolidação dos compósitos a partir do processo de moldagem por compressão a quente.....	64
Figura 32	Vista geral da prensa hidráulica adaptada com pratos equipados com aquecimento controlado.....	65
Figura 33	Detalhe dos moldes de aço carbono com aquecimento resistivo controlado.....	65
Figura 34	Máquina universal de ensaios preparada para o ensaio de ILSS.....	66
Figura 35	Representação da montagem do conjunto de lamínulas e polímero....	67
Figura 36	Validade de vários modos de falha possíveis em corpos-de-prova ensaiados pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos short beam.....	71
Figura 37	Diagrama de forças do método por três pontos, ASTM D2344-06.....	72
Figura 38	Curva DSC da amostra de PEEK, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio.....	73
Figura 39	Curvas DSC da amostra de PEEK, comparando os efeitos das atmosferas de ar sintético e nitrogênio, a taxa de aquecimento de 10°C/min.....	74
Figura 40	Curva TGA do tecido pré-impregnado de PEEK / fibra de carbono em atmosfera de ar sintético e nitrogênio.....	75
Figura 41	Curva TGA de variação de massa em razão do tempo de exposição do tecido pré-impregnado de PEEK / fibra de carbono, na isoterma de 440 °C em atmosfera de ar sintético.....	77
Figura 42	Curva TGA de variação de massa em razão do tempo de exposição do tecido pré-impregnado de PEEK / fibra de carbono, na isoterma de 550 °C em atmosfera de nitrogênio.....	78
Figura 43	Microscopia óptica de luz polarizada do polímero PEEK.....	79
Figura 44	a) MOLP do PEEK durante o resfriamento à temperatura de 320 °C; b) MOLP do PEEK durante o resfriamento à temperatura de 315 °C e c) MOLP do PEEK durante o resfriamento à temperatura de 310 °C...	80
Figura 45	Ciclo termo-mecânico utilizado na consolidação dos compósitos do Processamento (II).....	84

Figura 46	Modo de falha dos corpos-de-prova resultantes do Processamento (I) ensaiados pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos <i>short beam</i>	85
Figura 47	Representação da transferência observada de matriz para as bordas dos compósitos, processado por moldagem por compressão a quente em 10 MPa.....	88
Figura 48	Modo de falha dos corpos-de-prova resultantes do Processamento (II) ensaiados pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos <i>short beam</i>	89
Figura 49	Gráfico de DMTA dos compósitos resultantes do Processamento (I)...	92
Figura 50	Gráfico de DMTA dos compósitos resultantes do Processamento (II)..	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Pesquisa realizada por palavras-chave, no site do Escritório de Patentes da Europa, a partir dos registros envolvendo PEEK, efetuados em mais de 80 países, em todo o mundo.....	21
Tabela 02	Pesquisa realizada por palavras-chave, no site do Escritório de Patentes da Europa, a partir dos registros envolvendo compósitos, efetuados em mais de 80 países, em todo o mundo.....	24
Tabela 03	Comparação qualitativa dos atuais termoplásticos e termorrígidos como matrizes de compósitos.....	28
Tabela 04	Comparação das propriedades mecânicas obtidas em compósitos PEEK / fibra de carbono e Epóxi / fibra de carbono.....	37
Tabela 05	Principais propriedades dos polímeros PEEK, PEI, PPS e PEEK.....	49
Tabela 06	Efeitos do ciclo de processamento nas propriedades do PEEK.....	51
Tabela 07	Propriedades de compósitos com as matrizes termoplásticas PEEK e PEKK reforçadas com fibra de vidro unidirecional.....	57
Tabela 08	Resistência ambiental de algumas resinas termoplásticas.....	57
Tabela 09	Propriedades de compósitos termoplásticos reforçados com fibra de carbono.....	58
Tabela 10	Condições utilizadas para o processamento dos compósitos de PEEK/fibra de carbono por moldagem por compressão a quente.....	83
Tabela 11	Comparativo dos valores de massa e volume de matriz / reforço obtidos a partir da técnica de digestão ácida durante o primeiro processamento.....	86
Tabela 12	Comparativo dos valores de massa e volume de matriz / reforço obtidos a partir da técnica de digestão ácida durante o segundo processamento.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABS	- Copoli(acrilonitrila/butadieno/estireno)
AMR	- Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
CENIPA	- Centro de Investigação e Prevenção de Acidentes Aeronáuticos
CRFC	- <i>Carbon reinforced fiber carbon</i>
CSAI	- <i>Resistência a compressão após impacto</i>
DCTA	- Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DMTA	- Análise térmica dinâmico-mecânica
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
E'	- Módulo elástico
E''	- Módulo de dissipação viscosa
F-18	- avião de caça norte-americano, também conhecido como Hornet
F-22	- avião de caça-bombardeiro norte-americano, também conhecido como Raptor
GNV	- Gás natural veicular
HDT	- Temperatura de deflexão ao calor
IAE	- Instituto de Aeronáutica e Espaço
ICI	- <i>Imperial Chemical Industries</i>
ILSS	- Resistência ao cisalhamento interlaminar
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MOLP	- Microscopia óptica de luz polarizada
NASA	- <i>National Aeronautics and Space Administration</i>
OHCS	- Resistência a compressão em furos
PA	- poliamida
PAI	- poli(amida-imida)
PAN	- poliacrilonitrila
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)
POM	- poli(óxido de metileno)
PP	- polipropileno
PPA	- poliftalamida
PPE	- poli(éter fenileno)
PPS	- poli(sulfeto de fenileno)
PREPREG	- pré-impregnado
PS	- poliestireno
PSU	- polisulfona
PVC	- poli(cloreto de vinila)
Tan δ	- fator de perda ou tangente de perda
T _c	- temperatura de cristalização
T _g	- temperatura de transição vítrea
TGA	- análise termogravimétrica
T _m	- Temperatura de fusão
USAF	- Força Aérea Norte Americana

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Considerações iniciais.....	17
1.2	Objetivo.....	25
1.3	Organização da tese.....	25
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1	Polímeros termoplásticos <i>versus</i> termorrígidos.....	27
2.2	Pré-impregnados nas indústrias de compósitos.....	29
2.2.1	Pré-impregnados com polímeros termorrígidos.....	33
2.2.2	Pré-impregnados com polímeros termoplásticos.....	34
2.3	Matrizes termoplásticas em compósitos.....	36
2.3.1	Cristalinidade em polímeros termoplásticos.....	44
2.3.2	PEEK.....	49
2.4	Fibras de reforço.....	53
2.5	Processos de conformação.....	54
2.5.1	Principais tipos de processos de conformação.....	54
2.6	Análises térmicas.....	55
2.6.1	Calorimetria exploratória diferencial.....	55
2.6.2	Análise termogravimétrica.....	55
2.6.3	Análise térmica dinâmico-mecânica.....	55
2.7	Ensaio mecânicos.....	56
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1	Material pré-impregnado de PEEK / fibra de carbono.....	60
3.2	Equipamentos utilizados.....	61
3.2.1	Análise microscópica – microscopia óptica de luz polarizada.....	61
3.2.2	Calorimetria exploratória diferencial.....	62
3.2.3	Análise termogravimétrica.....	63
3.2.4	Análise térmica dinâmico-mecânica.....	63
3.2.5	Processamento dos compósitos.....	64
3.2.6	Resistência ao cisalhamento interlaminar.....	66
3.3	Métodos experimentais.....	66
3.3.1	Análise microscópica – microscopia óptica de luz polarizada.....	66

3.3.2	Técnicas de caracterização.....	67
3.3.2.1	Calorimetria exploratória diferencial.....	67
3.3.2.2	Análise termogravimétrica.....	68
3.3.2.3	Análise térmica dinâmico-mecânica.....	68
3.3.3	Processamento dos compósitos.....	69
3.3.4	Cálculo do volume de fibras e matriz.....	70
3.3.5	Propriedades mecânicas dos compósitos – ILSS.....	70
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
4.1	Análises térmicas.....	73
4.1.1	Calorimetria exploratória diferencial.....	73
4.1.2	Análise termogravimétrica.....	74
4.2	Microscopia óptica de luz polarizada.....	79
4.3	Condições de processamento.....	81
4.4	Resistência ao cisalhamento interlaminar e digestão ácida dos compósitos processados a 10 MPa.....	84
4.5	Resistência ao cisalhamento interlaminar e digestão ácida dos compósitos processados a 5 MPa.....	88
4.6	Análise térmica dinâmico-mecânica.....	91
5.	CONCLUSÕES.....	94
5.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	96
5.2	Produção técnico-científica gerada.....	96
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
	APÊNDICES.....	105

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Ainda pouco utilizados no Brasil atualmente, os polímeros termoplásticos de alto desempenho surgiram entre os anos 50 e 70 como resultado de um esforço para melhorar as propriedades dos polímeros de engenharia. Dotados de cadeias compostas de anéis aromáticos e/ou fortes interações intermoleculares, além de poucas ramificações, possuem elevada estabilidade da ordenação molecular. Esta característica aromática recorrente nos polímeros de uso especial lhes confere elevada resistência mecânica e térmica, grande inércia química, retardância à chama e alta estabilidade dimensional (REVISTA PLÁSTICO MODERNO, 2008). Enquadram-se na denominação de plásticos de alto desempenho os materiais que ocupam o topo da pirâmide dos polímeros, mostrada na Figura 01, compreendendo diversos polímeros, com destaque para a polibenzimidazila (PBI), as policetonas (poli(éter-cetona) - PEK, poli(éter-éter-cetona) - PEEK e poli(éter-cetona-cetona) - PEKK), as poliimidas (poliimida - PI e poli(éter-imida) – PEI), as sulfonas (polisulfona - PSU), as poliamidas aromáticas (poli(amida-imida) - PAI) e o poli(sulfeto de fenileno) - PPS (EVONIK INDUSTRIES, 2009).

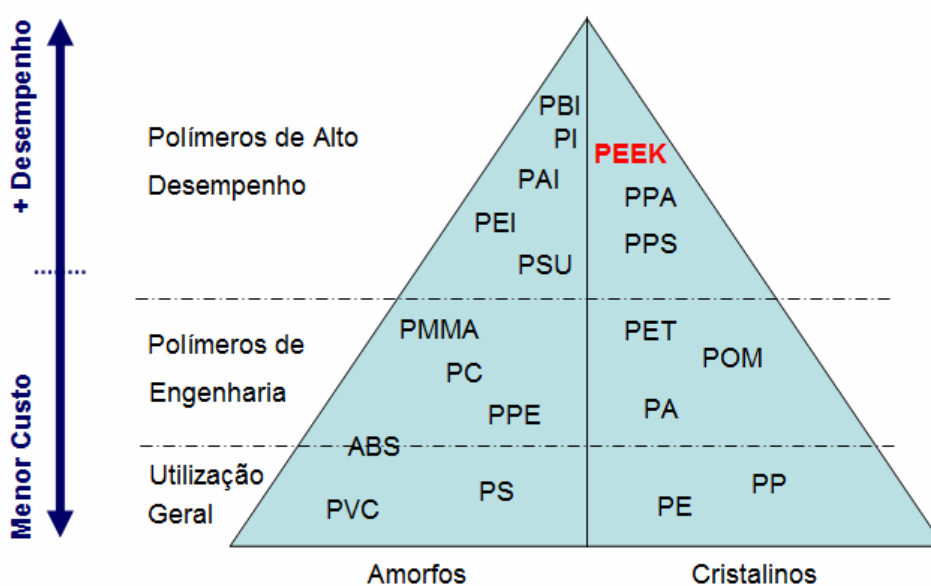


Figura 01 – Pirâmide de polímeros classificados quanto ao grupo, cristalinidade, desempenho e custo (EVONIK INDUSTRIES, 2009).

Vários polímeros de última geração estão sendo utilizados na obtenção de compósitos termoplásticos, destacando-se: poliamida (PA), poliimida (PI), poli(éter-éter-cetona) (PEEK), poli(éter-imida) (PEI), poli(sulfeto de fenileno) (PPS), polisulfona (PSU), entre outros, atendendo a requisitos de resistência mecânica na faixa de -60 a 200°C (REZENDE e BOTELHO, 2009). No topo da pirâmide está a polibenzimidazila (PBI) por apresentar excelentes propriedades, tais como: temperatura de transição vítrea (T_g) de 427°C, temperatura de deflexão ao calor - *Heat Deflection Temperature (HDT)* de 435°C, suporta temperaturas contínuas de operação ao redor de 430°C. A resistência à tração do PBI atinge 160 MPa a 23°C, com alongamento na ruptura de apenas 3%, e o módulo de elasticidade de 5,5 GPa a 23°C, com excelente resistência química à solventes, estabilidade térmica além de não inflamável. As aplicações da resina de PBI se concentram em ambientes que necessitam de alta resistência ao desgaste, como por exemplo em partes de aeronaves como radomes de aeronaves, mostrado na Figura 02, e na indústria de semicondutores. Atualmente, este é produzido exclusivamente pela empresa *PBI Performance Products*, que fabrica formulações de material virgem que podem ser utilizados na produção de semi-acabados para posterior usinagem ou moldados, mas o último processo de moldagem por compressão a quente, é protegido sob patente (REVISTA PLÁSTICO MODERNO, 2008).



Figura 02 – Radome fabricado com matriz polimérica de PBI, utilizado nas aeronaves Boeing 747 (PBI PERFORMANCE PRODUCTS, 2008).

No topo da pirâmide dos polímeros, próximo ao PBI, encontra-se o poli(éter-éter-cetona) (PEEK). Este polímero, criado em 1978 pela empresa Imperial Chemical Industries-ICI, assim como o PBI, possui excelentes propriedades como: temperatura de fusão de 340°C, T_g de 143°C e temperatura de deformação térmica, *HDT* de 315°C, sendo anti-chamas e suporta temperaturas contínuas de operação de até 260°C, com resistência à tração de 110 MPa a 23 °C. Sua resistência química é excelente em diversos ambientes, incluindo álcalis, hidrocarbonetos aromáticos e halogenados, álcoois, graxas e óleos. Um dos grandes atrativos para o PEEK, além da indústria aeronáutica, é a indústria de petróleo e gás devido à sua excelente resistência química e térmica. O PEEK é utilizado atualmente em aplicações como rotores de bombas, peças de trocadores de calor, componentes de pistões e transmissões automotivas, proteção para fios e cabos sujeitos a altíssimas temperaturas, equipamentos médico-hospitalares (próteses, instrumentos cirúrgicos e máquinas de hemodiálise), entre outras (REVISTA PLÁSTICO MODERNO, 2008).

Nas indústrias de bebidas, o PEEK tem substituído o aço inox em válvulas e carcaças responsáveis por colocar as tampas roscadas em garrafas, nas máquinas de envase de bebidas, conforme Figura 03-a, por apresentar maior resistência à abrasão e ao desgaste, menor variação dimensional durante os processos de esterilização, e redução de peso em relação ao aço inox. O PEEK vem sendo utilizado na fabricação de sede de válvulas reguladoras de pressão dos tanques cilíndricos de GNV, mostrado na Figura 03-b, por resistir melhor à fadiga termomecânica do que os metais, cuja operação normal está sujeita a variações de pressão do gás de até 25 MPa e temperatura na faixa de -40°C a 120°C. Bombas fabricadas com PEEK, para a geração de vácuo ou bombeamento de líquidos, mostradas nas Figuras 03-c e 03-e, respectivamente, vêm sendo aplicadas em indústrias químicas e farmacêuticas, por apresentarem maior resistência química a produtos corrosivos e reativos, e maior resistência a abrasão do que os metais em geral (VICTREX MANUFACTURING LIMITED, 2009). Na Figura 03-d é apresentado um sistema de acoplamento hidráulico cujo interior utiliza peça fabricada com PEEK injetado, patenteado pela empresa norte-americana PARKER HANNIFIN CORPORATION, sob o número de registro WO2006049956 (PARKER HANNIFIN CORPORATION, 2006). A peça de PEEK substitui as tradicionais peças de aço de seus acoplamentos rápidos, por uma única peça injetada que possibilita a redução

da quantidade de peças montadas, e assim, reduzir o custo de produção (VICTREX MANUFACTURING LIMITED, 2009).

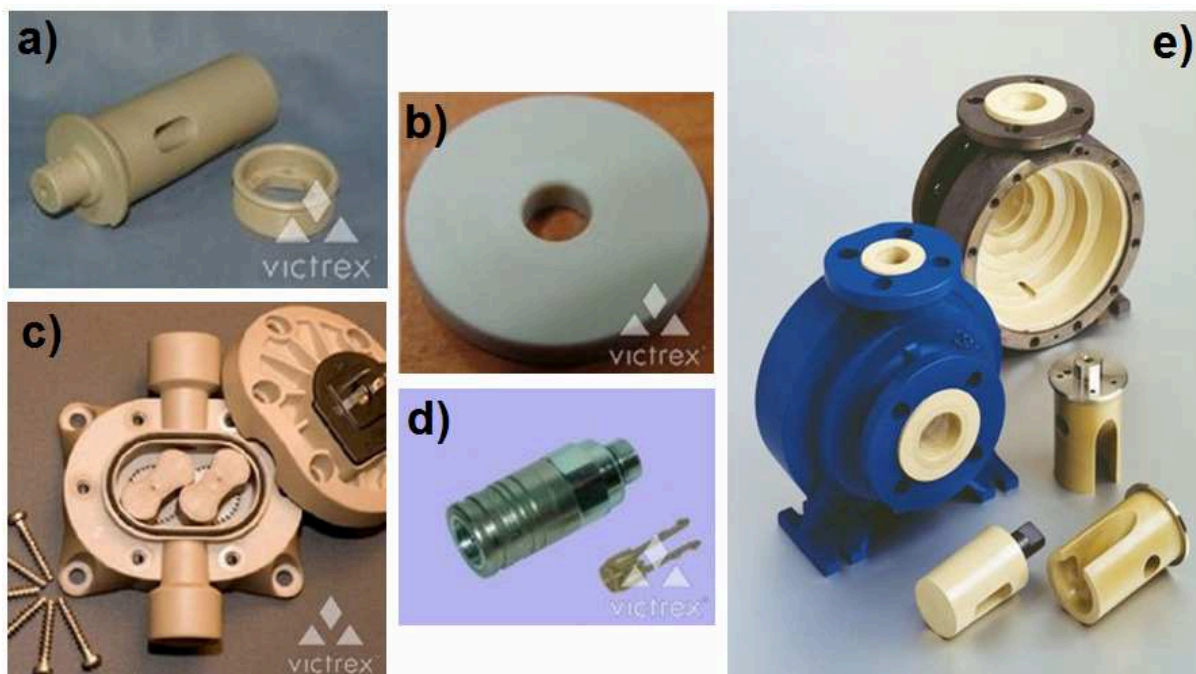


Figura 03 – Exemplos de componentes fabricados com PEEK: a) válvula e carcaça para envase de bebidas; b) sede de válvula dos reguladores de pressão dos tanques de GNV; c) bomba de lóbulo para geração de vácuo; d) sistema de acoplamento hidráulico e e) revestimento interno de bombas centrífugas (VICTREX MANUFACTURING LIMITED, 2009 e PARKER HANNIFIN CORPORATION, 2006)

A Tabela 01 apresenta o resultado da pesquisa por patentes registradas relacionadas ao PEEK, a partir da busca por palavras-chave no *site* do Escritório de Patentes da Europa, denominado “EPO - esp@cenet”. O banco de dados do *site* permite o acesso aos registros de patentes, em mais de 80 países do mundo inteiro. Pode-se notar que a Ásia, representada pelo Japão, China e Coréia do Sul, tem se destacado na maior quantidade efetuada de registros de patentes envolvendo o polímero PEEK. No período de 1956 a 2010 foram registrados mundialmente 1363 patentes envolvendo o polímero PEEK não aplicado em compósitos, sendo que 49,5% foram registrados no continente asiático, 26,7% nos Estados Unidos e 23,8% no continente europeu (EUROPEAN PATENT OFFICE, 2010).

A quantidade de patentes registradas cujas palavras-chave eram compósitos de PEEK, no período de 1982 a 2010, foi 179, portanto, 7,6 vezes inferior ao total da quantidade de patentes do PEEK não aplicado em compósitos, conforme Tabela 01. Este resultado demonstra que grande quantidade de empresas e instituições de

pesquisa têm buscado, desde 1956, soluções que envolvem a substituição de metais, em aplicações com exposição a ambientes abrasivos, com variações de temperatura na ordem de -40 a 120 °C ou agressivos quimicamente. Estas vantagens, aliadas à maior tolerância ao dano e resistência à fadiga dos termoplásticos em relação aos termorrígidos, resultaram na aplicação do PEEK também em materiais compósitos, sendo que o primeiro registro de patente de compósitos de PEEK foi em 1982. A Ásia correspondeu com 45,7% do total de patentes registradas, seguida pelos Estados Unidos com 30% e a Europa com 24,3%. No período de 1983 a 2010, a quantidade de patentes registradas com as palavras-chave: compósitos de PEEK / fibra de carbono e moldagem por compressão a quente de compósitos de PEEK foram 32 e 27 patentes, respectivamente, com destaque na maior quantidade de registros efetuados pela Ásia, seguida pelos Estados Unidos e Europa (EUROPEAN PATENT OFFICE, 2010).

Tabela 01 – Pesquisa realizada por palavras-chave, no *site* do Escritório de Patentes da Europa, a partir dos registros envolvendo PEEK, efetuados em mais de 80 países, em todo o mundo (EUROPEAN PATENT OFFICE, 2010).

Palavras-chave	Nº de Patentes	Período do registro	EUA	Europa	Ásia (Japão, China e Coréia do Sul)
PEEK	1363	1956 a 2010	26,7%	23,8%	49,5%
Compósitos de PEEK	179	1982 a 2010	30,0%	24,3%	45,7%
Compósitos de PEEK / fibra de carbono	32	1983 a 2010	21,9%	12,5%	65,6%
Moldagem por compressão a quente de compósitos de PEEK	27	1983 a 2010	40,7%	14,9%	44,4%

Existe um grande interesse das indústrias aeronáuticas na utilização de compósitos com matrizes termoplásticas. Isto se deve, em parte, à potencialidade de se reduzir custos de fabricação pela simplificação do processo produtivo, pois as matrizes termoplásticas não necessitam ser processadas em autoclaves e não há necessidade do acondicionamento refrigerado dos tecidos de reforço impregnados com a matriz polimérica. Além disso, as peças produzidas podem ser reprocessadas e reparadas mais facilmente em relação aos termorrígidos devido às características dos termoplásticos serem fusíveis, enquanto que os termorrígidos são infusíveis. Por

esse motivo, é possível a união de peças termoplásticas pelas técnicas conhecidas de união (OFFRINGA, 2006).

A aplicação de compósitos de matrizes termoplásticas no setor aeroespacial apresenta uma grande vantagem em relação aos termorrígidos, no quesito de segurança estrutural ao longo da vida útil da aeronave, por apresentarem maior resistência à fadiga e tenacidade à fratura, propiciando também a preservação da integridade estrutural após uma eventual ocorrência de impacto, diminuindo a probabilidade de uma falha catastrófica (NING *et al.*, 2006).

Para as indústrias é uma grande vantagem, a maior facilidade de reprocessamento dos compósitos termoplásticos, diminuindo assim os custos despendidos com peças refugadas. Os polímeros termorrígidos não permitem a reversão do processo de cura durante ou após a cura, devido à irreversibilidade de suas ligações intramoleculares cruzadas. Para diminuir a velocidade da formação das ligações cruzadas, as matrizes e pré-impregnados termorrígidos devem ser acondicionados em câmaras refrigeradas. (BERSEE, 2006).

Na Tabela 02 é apresentada a pesquisa realizada no *site* de patentes do Escritório Europeu, envolvendo as palavras-chave: compósitos, termorrígidos, termoplásticos, fibra de carbono, pré-impregnados e moldagem por compressão a quente. Foram registradas no mundo 871 patentes, no período de 1966 a 2010, envolvendo todas as palavras-chave: compósitos de matriz termorrígida / fibra de carbono. Deste total de patentes, 61,3% foram registradas pelos Estados Unidos, seguidos pela Ásia com 31,8% e Europa com 6,9%. Já a pesquisa realizada por patentes registradas contendo todas as palavras-chave: compósitos de matriz termoplástica / fibra de carbono resultou em 454 patentes registradas no mundo todo, no período de 1946 a 2010. Deste total de patentes, 72,1% foram registradas na Ásia (Japão, China e Coréia do Sul), seguida pela Europa com 17,3% e Estados Unidos com 10,6%. Estes resultados apontam que as empresas e institutos de pesquisa dos Estados Unidos têm registrado desde 1966, mais patentes para compósitos termorrígidos do que compósitos termoplásticos. No período de 1952 a 2010, a quantidade de patentes registradas com as palavras-chave: pré-impregnados de matriz termoplástica / fibra de carbono e moldagem por compressão a quente de compósitos termoplásticos / fibra de carbono foram 100 e 111 patentes, respectivamente, com destaque na maior quantidade de registros efetuados pela a

Ásia, seguida pela Europa e Estados Unidos (EUROPEAN PATENT OFFICE, 2010). (EUROPEAN PATENT OFFICE, 2010).

Nos Estados Unidos, a grande maioria das matrizes de materiais compósitos é baseada em termorrígidos, influenciadas por grandes investimentos feitos pela Força Aérea Norte Americana, USAF, a partir de 1960, para o desenvolvimento de aeronaves utilizadas em missões de superioridade aérea (PRODUCT DESIGN & DEVELOPMENT, 2010). Para melhorar as propriedades mecânicas de resistência ao impacto e tenacidade à fratura dos compósitos termorrígidos usados pelos Estados Unidos, empresas como o grupo HEXCEL, têm investido em pesquisas para adicionar polímeros termoplásticos junto aos compósitos termorrígidos (EUROPEAN PATENT OFFICE, 2010).

A patente US5248711A, registrada em 1993, pela empresa HEXCEL CORPORATION, promove o aumento da tenacidade dos compósitos termorrígidos pela mistura e solubilização de micro partículas de polímeros termoplásticos nas matrizes termorrígidas, realizada em temperaturas abaixo da temperatura de gel da resina, sem alterar as condições de processamento (HEXCEL CORPORATION, 1993). Até agosto de 2010, o grupo HEXCEL registrou 19 patentes relacionadas à adição de termoplásticos em compósitos termorrígidos (EUROPEAN PATENT OFFICE, 2010). Em abril de 2010, a empresa HEXCEL REINFORCEMENTS registrou a patente WO2010046609A1, de um novo material intermediário para ser combinado às resinas termorrígidas, para a produção de peças em compósito, utilizando fibras de carbono unidirecionais com densidade entre 100 a 280 g/m², combinadas a um filme termoplástico com espessura entre 3 a 35 µm. A patente aborda também um método para a fabricação de compósitos utilizando o material da invenção (HEXCEL REINFORCEMENTS, 2010).

Tabela 02 – Pesquisa realizada por palavras-chave, no *site* do Escritório de Patentes da Europa, a partir dos registros envolvendo compósitos, efetuados em mais de 80 países, em todo o mundo (EUROPEAN PATENT OFFICE, 2010).

Palavras-chave	Nº de Patentes	Período do registro	EUA	Europa	Ásia (Japão, China e Coréia do Sul)
Compósitos de matriz termorrígida / fibra de carbono	871	1966 a 2010	61,3%	6,9%	31,8%
Compósitos de matriz termoplástica / fibra de carbono	454	1946 a 2010	10,6%	17,3%	72,1%
Pré-impregnados de matriz termoplástica / fibra de carbono	100	1978 a 2010	2,0%	5,2%	92,8%
Moldagem por compressão a quente de compósitos termoplásticos / fibra de carbono	111	1952 a 2010	14,7%	16,5%	68,8%

A aplicação de compósitos com matrizes termoplásticas em indústrias aeronáuticas está restrita a peças com responsabilidade estrutural secundária devido à necessidade de certificações aeronáuticas do uso destes materiais em aplicação estrutural primária. No entanto, a atratividade dos polímeros termoplásticos pelas indústrias devido à alta tenacidade à fratura e tolerância ao dano superiores em relação aos termorrígidos, além do desenvolvimento de novas tecnologias de processamento, faz com que o número de aplicações aumente gradativamente. Em curto e médio prazo é projetada a possibilidade de aplicações em peças de responsabilidade primária de aeronaves como: leme da deriva vertical, bordos de ataque e fuga da asa. Já em longo prazo, quando a aplicação dos materiais termoplásticos forem certificados pelos órgãos homologadores aeronáuticos para uso em peças de responsabilidade estrutural primária em aeronaves, poderão ser utilizados na fabricação de peças como longarinas de asa, cavernas e reforçadores longitudinais de fuselagem (OFFRINGA, 2006).

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar o processamento de materiais compósitos baseados na matriz polimérica de PEEK reforçado com fibras de carbono pelo processo de moldagem por compressão a quente, a partir de pré-impregnados de fibra de carbono/PEEK, caracterização pelas técnicas calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS).

1.3 Organização da Tese

Baseado nos objetivos apresentados no item 1.2, o conteúdo desta tese é composto, além da Introdução, de mais quatro capítulos a seguir apresentados.

Capítulo 2 - Referências Bibliográficas: reúne a revisão da literatura sobre os polímeros (termoplásticos e termorrígidos), materiais compósitos (matrizes termoplásticas em compósitos, fibras de reforço e pré-impregnados), processos de conformação (moldagem por compressão a quente) e ensaios mecânicos (ILSS).

Capítulo 3 - Materiais e Métodos: reúne a descrição dos materiais utilizados, como: tecido pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono; equipamentos de análises térmicas DSC, TGA, DMTA e microscópica MOLP; prensa hidráulica com aquecimentos superior e inferior nos pratos da prensa e molde de aço para compactação dos compósitos. Também são apresentados os métodos experimentais utilizados, como: calorimetria exploratória diferencial, análise termogravimétrica, análise térmica dinâmico-mecânica, microscopia óptica de luz polarizada, moldagem por compressão a quente, além dos ensaios de resistência ao cisalhamento interlaminar e digestão ácida.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão: reúne os resultados obtidos por microscopia óptica (MOLP), análises térmicas (DSC, TGA e DMTA), definição dos parâmetros de processamento, resistência ao cisalhamento interlaminar e volume de fibras e matriz dos compósitos obtidos.

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.

Apêndices: apresentam duas estratégias para busca de patentes no *site* do Escritório de Patentes da Europa “ep.espacenet.com” via “*Advanced Search*”.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Termoplásticos *versus* Termorrígidos

Os polímeros termoplásticos e termorrígidos são as duas subdivisões dos polímeros, que são classificados quanto ao comportamento físico em relação à variação de temperatura. Os termoplásticos amolecem e fundem quando são aquecidos e endurecem quando resfriados – processos que são reversíveis e que podem ser repetidos. Em uma escala molecular, na medida em que a temperatura é elevada, a energia da ligação intermolecular entre as cadeias do polímero são vencidas (devido ao maior movimento das moléculas), de tal maneira que o movimento relativo de cadeias adjacentes é facilitado quando se aplica uma tensão. A degradação irreversível ocorre quando a temperatura de um polímero termoplástico fundido é suficiente para ocorrer quebra das ligações intramoleculares e reação do polímero com o oxigênio do ar atmosférico (CALLISTER, 2008).

Os termorrígidos são polímeros em rede que tornam-se permanentemente rígidos durante a sua formação e não fundem com um aquecimento subsequente. Os polímeros em rede possuem ligações cruzadas covalentes entre as cadeias moleculares adjacentes. O grau de formação de ligações cruzadas é geralmente elevado, tal que entre 10 e 50% das unidades repetidas na cadeia possuem ligações cruzadas. O aquecimento em temperaturas elevadas, dependente do tipo de polímero, pode provocar o rompimento dessas ligações cruzadas e conseqüentemente a degradação do polímero (CALLISTER, 2008).

Conforme esquematizado na Figura 04, durante o processamento dos polímeros termorrígidos são formadas ligações cruzadas que resultam em um sólido rígido. Enquanto que os polímeros termoplásticos lineares e ramificados não formam ligações cruzadas, podendo assim, serem reprocessados. No entanto, existe um limite de vezes que os polímeros termoplásticos podem ser reprocessados, pois a temperatura utilizada normalmente envolve a fusão do polímero, o que provoca a queda gradativa das propriedades, levando até a formação de ligações cruzadas (CAMPBELL, 2006).

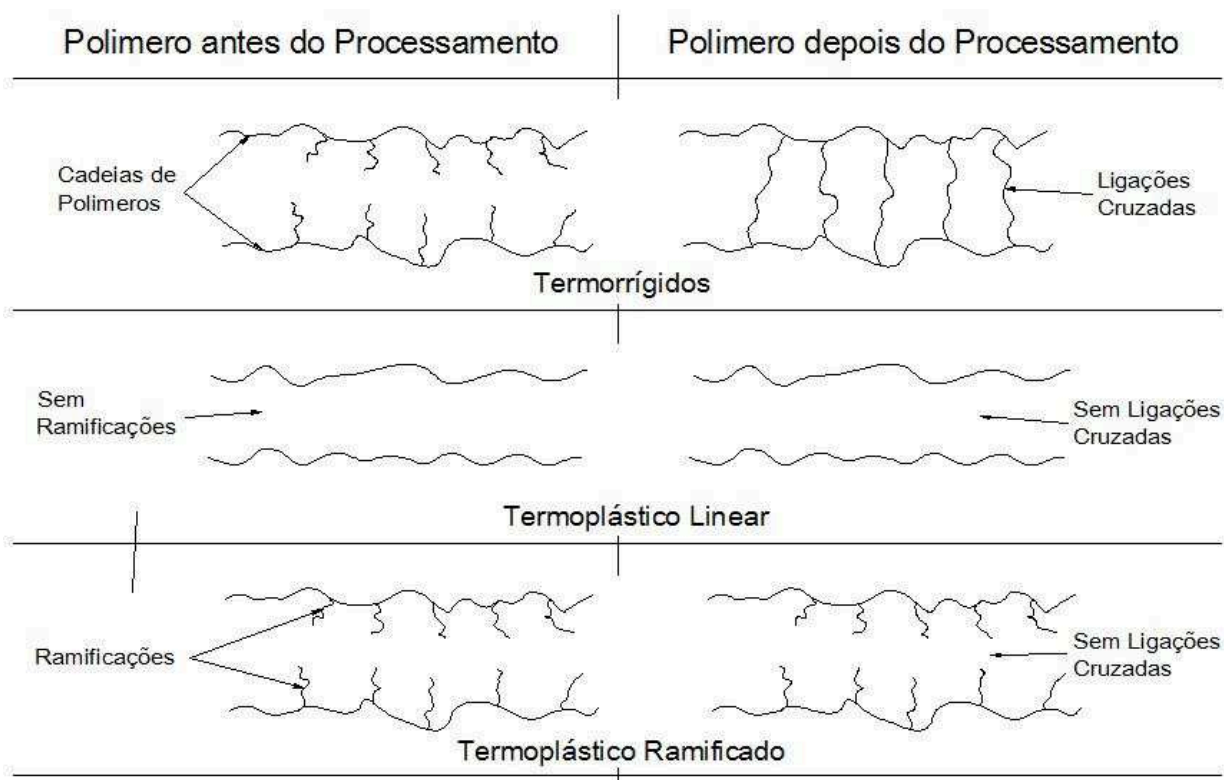


Figura 04 – Comparação entre as cadeias de polímeros termorrígidos e termoplásticos (CAMPBELL, 2006).

A Tabela 03 apresenta uma comparação qualitativa de algumas propriedades de termoplásticos e termorrígidos em aplicação como matriz de materiais compósitos (HANSMANN, 2003).

Tabela 03 – Comparação qualitativa dos termoplásticos e termorrígidos como matrizes de compósitos (HANSMANN, 2003).

<i>Características</i>	<i>Termoplásticos</i>	<i>Termorrígidos</i>
Propriedades de tração (limite de ruptura e escoamento)	Excelente	Excelente
Propriedades de rigidez	Excelente	Excelente
Propriedades de compressão (limite de escoamento na compressão)	Bom	Excelente
Resistência à Compressão após impacto	Bom a excelente	Moderado a excelente
Resistência de juntas parafusadas	Moderado	Bom

Resistência à fadiga	Excelente	Moderado
Tolerância ao dano	Excelente	Moderado
Durabilidade	Excelente	Bom a excelente
Manutenebilidade	Moderado a pobre	Bom
Temperatura de serviço	Bom	Bom
Propriedades dielétricas	Bom a excelente	Moderado a bom
Não emissão de fumaça	Bom a excelente	Moderado a bom
Temperaturas de processamento, °C	até 427	até 315
Pressões de processamento, MPa	1,38 - 2,07	0,59 - 0,69
Características de laminação (lay-up)	Seco, planificado, difícil	Adesivo, superfícies complexas, fácil
Remoção de ar e voláteis, fusão, ou pré-aquecimento para aumentar adesividade	Camada a camada se peça não for plana	Geralmente a cada 3 ou mais camadas
Opções de união durante o processamento	Fusão	Cura, Colagem
Opções de união após o processamento	Fixação, colagem, fusão	Fixação, colagem
Taxa de resíduos na fabricação	Baixo	Baixo
Facilidade de pré-impregnação	Moderado a pobre	Bom a excelente
Pré-impregnado livre de voláteis	Excelente	Excelente
Prazo de validade do pré-impregnado	Excelente	Bom
Saúde / Segurança	Excelente	Excelente

2.2 Pré-impregnados nas indústrias de materiais compósitos

Os primeiros materiais pré-impregnados surgiram a partir do processo de entelamento de aeronaves. Esse entelamento era realizado usualmente com tecidos de poliéster e um verniz impermeabilizante. O método permitia assim a impermeabilização das superfícies da aeronave. Posteriormente, a indústria eletro-

eletrônica deu novo impulso à tecnologia de pré-impregnados, pois utilizavam circuitos impressos que eram manufaturados com pré-impregnados baseados em tecidos de fibra de vidro e matriz epóxi (PARDINI e PERES, 1996).

Os pré-impregnados, ou *prepregs*, mostrados na Figura 05, são definidos como fibras contínuas de reforço impregnadas com matriz polimérica, que no caso dos polímeros termorrígidos está parcialmente curada, e no caso dos polímeros termoplásticos solidificada. O material pré-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), e durante a fabricação das peças em compósito, é realizada a colocação do *prepreg* diretamente no molde, e subsequente consolidação sem a necessidade da adição de resina durante o processamento (CALLISTER, 2008).

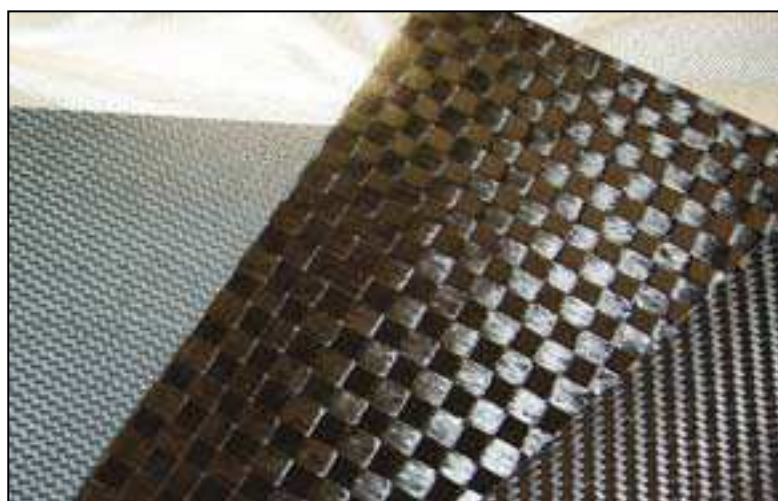


Figura 05 - Tecido pré-impregnado de fibras de carbono com matriz termoplástica (HEXCEL CORPORATION, 2010).

Conforme mostrado na Figura 06, atualmente, a utilização de tecidos pré-impregnados (*prepregs*) na manufatura de artefatos em compósitos estruturais está distribuída, em nível mundial, nos seguintes ramos da indústria: aeronáutico comercial 60%, defesa e espaço 20%, recreativo 10% e indústrias em geral 10% (REZENDE e BOTELHO, 2009).



Figura 06 – Utilização mundial de *prepregs* no setor industrial.

A Figura 07 apresenta a relação dos tipos de reforços utilizados nos pré-impregnados. Pode ser verificado que os setores aeronáutico/defesa/espço utilizam 60% de pré-impregnados unidirecionais (*tapes*) e 40% de tecidos bidirecionais (tecidos), o setor recreativo 80% de reforços unidirecionais e 20% de tecidos bidirecionais e os demais setores 10% de tecidos e reforços unidirecionais e 90% de reforços tipo não tecidos (*non-woven reinforcements*) (REZENDE e BOTELHO, 2009).

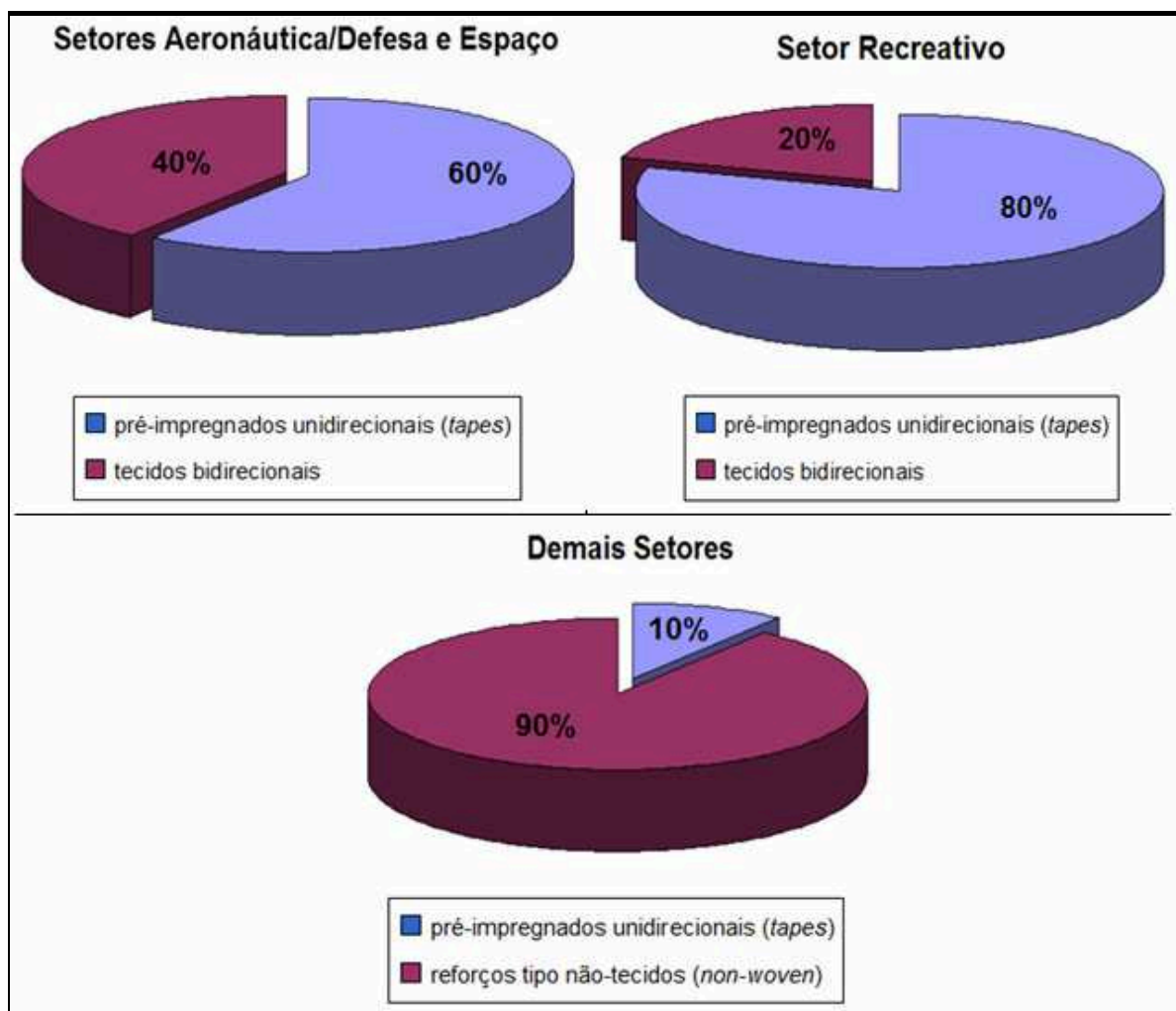


Figura 07– Tipos de reforço utilizados em *prepregs* nos setores industriais.

Com relação às matrizes poliméricas utilizadas na impregnação dos reforços, 40% são do tipo epóxi, 20% relativas a sistemas para uso em mais altas temperaturas (bismaleimidas e termoplásticos de alto desempenho) e 40 % demais tipos de resinas, conforme Figura 08 (REZENDE e BOTELHO, 2009).

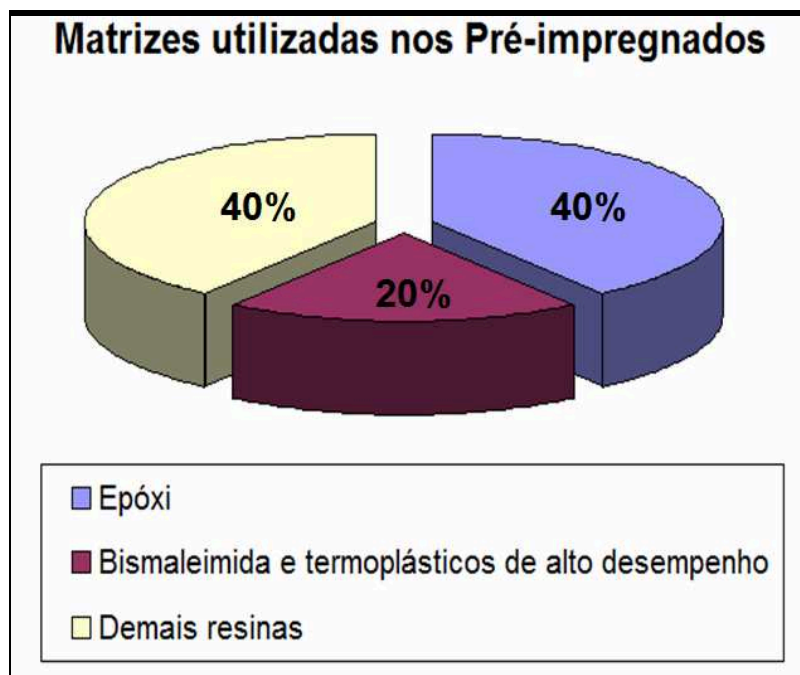


Figura 08 – Principais matrizes utilizadas nos pré-impregnados.

2.2.1 Pré-impregnados com polímero termorrígido

Existem vários processos de fabricação de pré-impregnados que podem ser combinados entre si. Dentre esses processos destacam-se os métodos em que o polímero está em solução ou fundido, podendo também ser com polímero em emulsão, polimerização superficial, filme polimérico, pó seco e tecelagem híbrida. A impregnação pode ser realizada em equipamentos especiais, como representado pela Figura 09, onde os pré-impregnados de matriz termorrígida com fibras unidirecionais são processados de maneira que a aplicação da formulação se processe no filme protetor (papel de desmoldagem), e posteriormente as fibras entram em contato com o mesmo, utilizando-se um papel de suporte, e compactados por cilindros de calandragem aquecidos (PARDINI e PERES, 1996).

É necessário um rígido controle da espessura do filme de formulação depositado no papel de desmoldagem. O pré-impregnado é então envolvido com um filme polimérico desmoldante e armazenado a baixas temperaturas, usualmente - 5°C, para posterior utilização. Existe também o processo de imersão, que é geralmente utilizado para a impregnação de tecidos, devido à dificuldade de penetração da formulação em regiões de cruzamento de fibras. Por esse motivo,

tanto a viscosidade quanto a tensão superficial da formulação (resina termorrígida / aditivo / endurecedor), medida através do ângulo de contato, são fatores importantes a serem ajustados para uma boa molhabilidade do reforço (PARDINI e PERES, 1996).

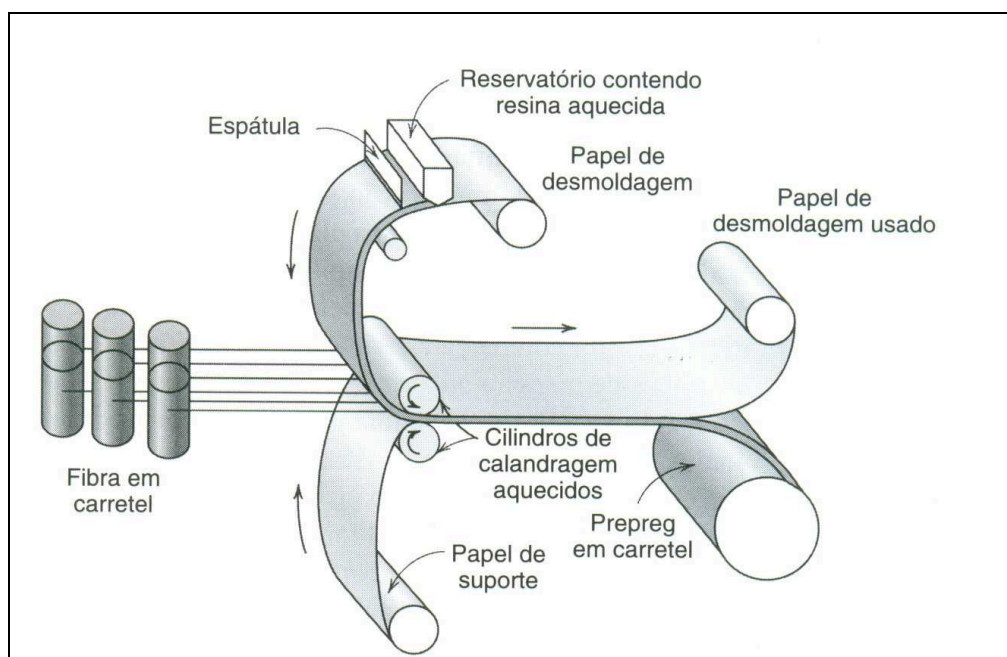


Figura 09 - Diagrama esquemático ilustrando a fabricação de tecido pré-impregnado usando polímero termorrígido (CALLISTER, 2008).

2.2.2 Pré-impregnados com polímero termoplástico

Os métodos de obtenção de pré-impregnados com matrizes termoplásticas são diferentes dos obtidos com matrizes termorrígidas, nas quais são utilizados basicamente os métodos de tecelagem híbrida, conforme mostrado na Figura 10, e deposição do polímero na forma de pó. A Figura 11 mostra um exemplo de processo de fabricação de pré-impregnados utilizando polímeros termoplásticos. Um dos métodos mais atraentes para fabricação de pré-impregnados com matrizes termoplásticas é o de deposição eletrostática. Nesse método, polímeros em pó, presentes em uma câmara, são carregados eletrostaticamente e fluidizados onde se aderem às mechas de filamentos de reforço. O polímero depositado é então fundido sobre as mechas por aquecimento, usualmente sob a ação de rolos de pressão, aderindo de forma permanente às fibras. A Figura 12 mostra um desenho

esquemático do processo de deposição eletrostática de polímeros na forma de pó para obtenção de pré-impregnados com matriz termoplástica (PARDINI e PERES, 1996).

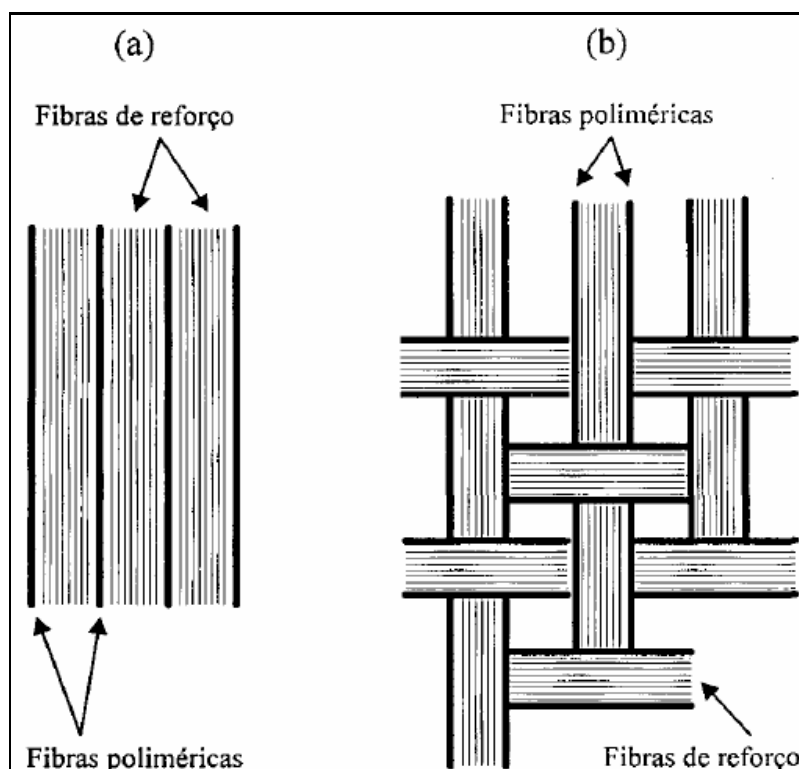


Figura 10 – Formas de tecelagem híbrida: a) fibras de polímero com fibras de reforço unidirecional e b) fibras de polímero com fibras de reforço em forma de tecido (PARDINI e PERES, 1996).

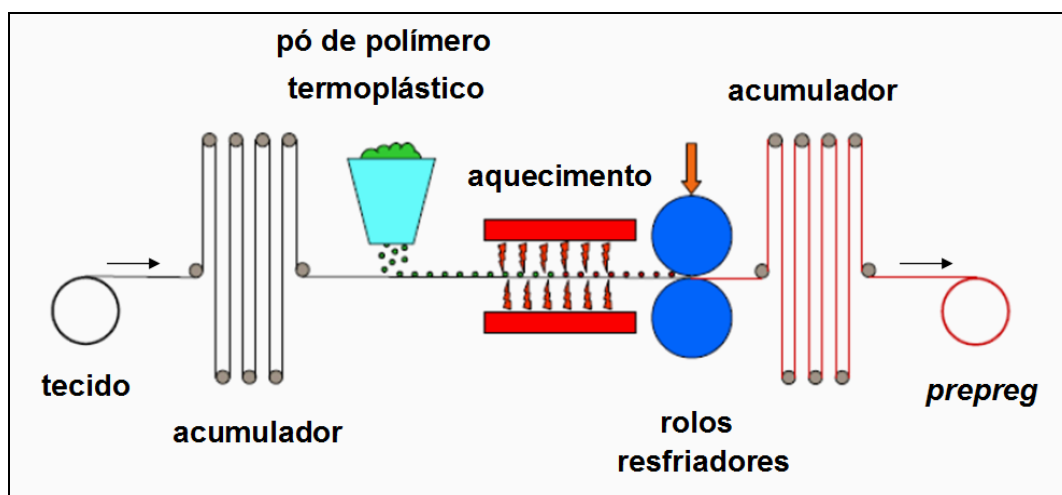


Figura 11 – Exemplo de processo de fabricação de pré-impregnados termoplásticos (PARDINI e PERES, 1996).

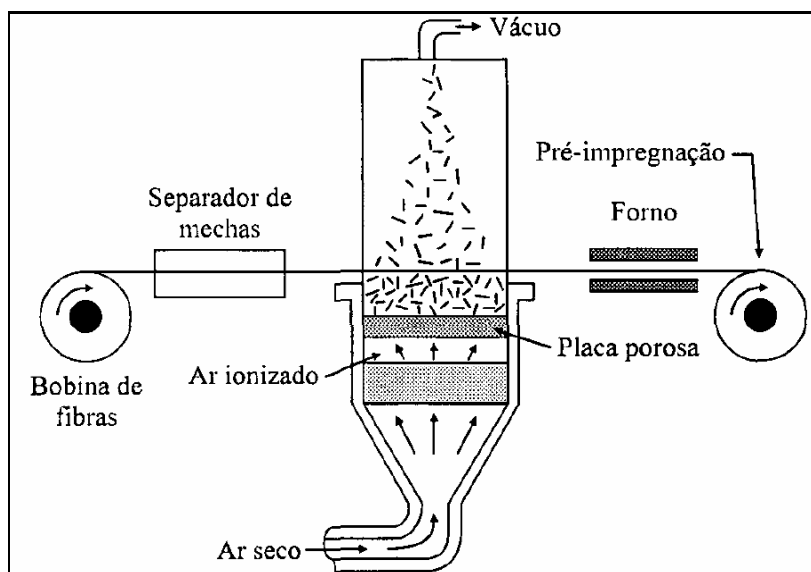


Figura 12 – Desenho esquemático do processo de recobrimento eletrostático em leito fluidizado para fabricação de pré-impregnados contínuos de fibra de reforço / matriz termoplástica (PARDINI e PERES, 1996).

A utilização dos tecidos pré-impregnados apresenta as seguintes vantagens em relação aos demais métodos de fabricação de peças de compósitos (SILVA, 2005):

- maior facilidade de manuseio;
- tempo de utilização e armazenagem que chega a vários meses, dependendo da temperatura de armazenagem (matrizes termorrígidas), e no caso de matrizes poliméricas termoplásticas, pode prolongar-se indefinidamente;
- proporção controlada de matriz e reforço;
- toxicidade reduzida;
- maior controle de qualidade e desempenho dos compósitos processados.

2.3 Matrizes termoplásticas em compósitos

O uso de compósitos termoplásticos reforçados com fibras contínuas tem sido bastante ampliado no setor aeroespacial, devido, principalmente, ao aumento da tenacidade à fratura, valores maiores de resistências ao impacto, baixa flamabilidade, baixa absorção de umidade, temperatura de operação elevada e maior facilidade de retrabalhos e reprocessamento, exibindo propriedades mecânicas iguais ou superiores às apresentadas pelos compósitos termorrígidos

(REZENDE e BOTELHO, 2009). Como exemplo, a Tabela 04 compara as propriedades de dois compósitos de alto desempenho, um de matriz termoplástica (PEEK/ Fibra de Carbono) e outro de matriz termorrígida (Epóxi / Fibra de Carbono). Ambos apresentam o mesmo tipo e o teor volumétrico de fibras de reforço. Embora os dois materiais apresentem propriedades mecânicas similares de resistência e módulo de flexão, resistência à compressão e ao cisalhamento, o compósito de matriz termoplástica apresenta tenacidade à fratura (representada pelo valor da energia de fratura G_{IC}) doze vezes superior à termorrígida (SILVA, 2005).

Tabela 04 – Comparação das propriedades mecânicas obtidas em compósitos PEEK / fibra de carbono e Epóxi / fibra de carbono (LEE, 1991).

Propriedade	Unidade	PEEK / fibra de carbono	Epóxi / fibra de carbono
Fração volumétrica de fibras	%	62	62
Resistência à tração	GPa	2,44	1,86
Resistência à flexão	GPa	1,50	1,66
Módulo de flexão	GPa	131	131
Resistência à compressão	GPa	1,0	1,3
Energia de fratura - G_{IC}	J/m ²	3230	260
Resistência ao cisalhamento	MPa	117	110

No setor aeronáutico, o uso de compósitos 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 e BOTELHO, 2009). Os compósitos termoplásticos vêm sendo utilizados na obtenção de componentes aeronáuticos, como: bordos de ataque de asa, longarinas transversais de piso e painéis de acesso em asas das aeronaves fabricadas pela Airbus, mostrado na Figura 13 (BERSEE, 2006). Cerca de 80% dos impactos ocorrem nas superfícies frontais, tais como: radome, pára-brisa, motores, bordo de ataque de asas e empenagens e bordos de ataque de asa, sendo essa parte a mais suscetível ao impacto de pássaros, por estarem localizados nas superfícies frontais da aeronave. Por exemplo, a colisão de um pássaro de 2kg com uma aeronave cuja velocidade seja 300 km/h, gera um impacto de 7 toneladas-força, o que pode causar danos à aeronave (CENIPA, 2010). Devido às excelentes propriedades de tenacidade à fratura e resistência ao impacto dos compósitos termoplásticos, as indústrias aeronáuticas, como exemplo a Airbus, vêm certificando gradativamente estes materiais em sua nova geração de aeronaves.



Figura 13 – Aplicações de compósitos termoplásticos nas aeronaves Airbus: a) bordo de ataque de asa da aeronave A-380, fabricado com PEI/carbono; b) bordo de ataque de asa da aeronave A-380 pronto para ser instalado; c) longarina transversal de piso da aeronave A-380, fabricado com PEKK/carbono; d) painel de acesso de asa da aeronave A-340, fabricado com PPS/carbono e e) detalhe do reforçador integrado ao painel (BERSEE, 2006).

A aplicação das matrizes termoplásticas em compósitos estruturais começou a ser estudada com mais atenção na década de 80. Isto teve início devido às estruturas de compósitos feitos de resinas termorrígidas de primeira geração apresentarem danos causados facilmente por impactos em baixas velocidades, sendo que algumas estruturas de aviões de caça foram seriamente delaminadas por tais impactos. Uma séria preocupação se deu devido à delaminação poder ser causada sem deixar evidências visuais na área impactada, e um subsequente carregamento estrutural poder aumentar a delaminação e propagação de trincas (HANSMANN, 2003).

Em décadas anteriores as pesquisas em materiais compósitos haviam se concentrado em elevadas propriedades específicas, ou seja, elevada resistência aliada ao baixo peso estrutural. Já na década de 80, uma nova atenção se voltou para que as estruturas atingissem um nível aceitável de tolerância ao dano e

durabilidade. A NASA e o Departamento de Defesa dos Estados Unidos da América impulsionaram um programa de pesquisas em várias empresas. De um modo geral, estes esforços procuravam identificar polímeros termoplásticos adequados para desenvolver produtos em compósitos, caracterizar suas propriedades e criar técnicas de processamento voltadas à aplicação aeronáutica. Devido às primeiras necessidades terem sido focadas para aviões de caça, os termoplásticos foram selecionados por possuir propriedades atrativas em temperaturas elevadas, pois na década de 80 os aviões caças em desenvolvimento eram projetados para atingir velocidades que variavam entre Mach 2,0 a 2,2. Nestas velocidades o atrito aerodinâmico pode causar nos revestimentos da aeronave um aquecimento adiabático por estagnação do ar em temperaturas de 132 a 171°C. Nestes casos, para um material ser aceitável, este deve manter bons níveis de propriedades mecânicas e ser resistente aos danos causados por impacto a essas temperaturas (HANSMANN, 2003).

Dois processos tecnológicos estão sendo estudados no âmbito de Indústria-universidades, 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 (BERSEE, 2006). O primeiro processo, conhecido como moldagem por compressão a quente, ou termoformagem, consiste em laminar os pré-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, conforme mostrado na Figura 14 (REZENDE e BOTELHO, 2009).

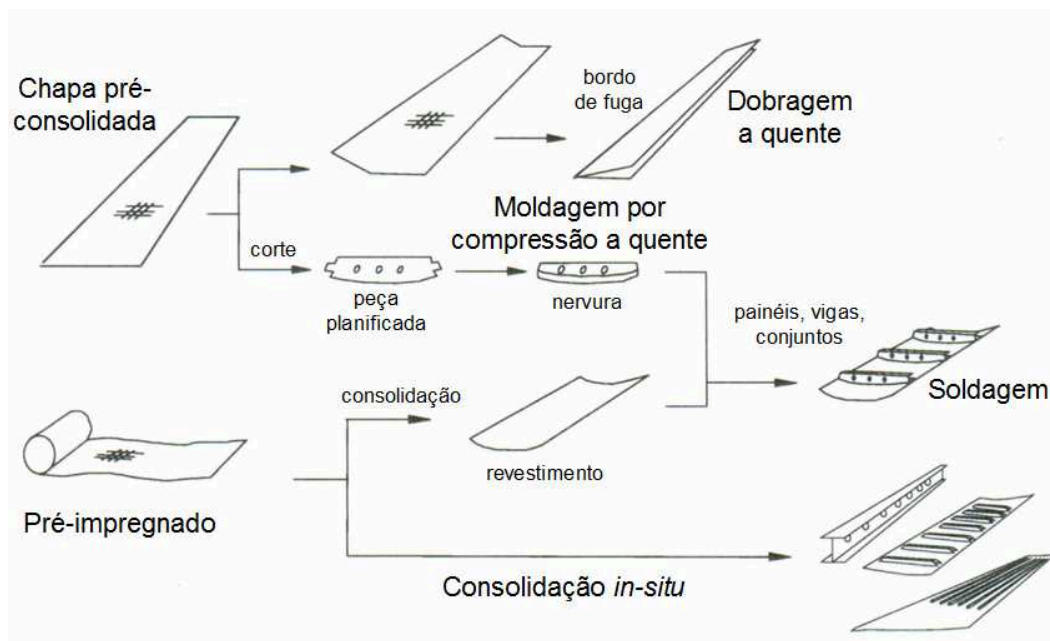


Figura 14 – Vista geral das tecnologias de fabricação de compósitos termoplásticos (BERSEE, 2006).

A necessidade de processamento em temperaturas elevadas, que podem chegar a 400°C, juntamente com a falta de adesividade dos pré-impregnados termoplásticos, tem exigido técnicas de processamento diferentes daquelas usadas para compósitos termorrígidos. Uma técnica de baixo custo tem sido a laminação e a consolidação por aquecimento de uma placa plana, seguido por uma termoformagem até o formato da peça desejada. Dependendo do tamanho ou formato da peça, é empregada uma técnica de pré-aquecimento ultra-sônico das camadas durante a laminação para compensar a falta de adesividade que poderia permitir que camadas deslizassem para fora do contorno esperado da peça, conforme Figura 15 (BERSEE, 2006).



Figura 15 – Laminação manual de um revestimento com pré-impregnado termoplástico utilizando aquecedor ultra-sônico (BERSEE, 2006).

A preparação para o processamento em autoclave de compósitos termoplásticos de alto desempenho tais como PPS, PEKK e PEEK são complexos, pois os materiais auxiliares como bolsa de vácuo, mangueiras, bicos de vácuo, entre outros, devem possuir resistência em elevadas temperaturas (HANSMANN, 2003). Quanto mais alto for a pressão de compactação e temperatura necessária para a consolidação dos compósitos, maior será o custo de aquisição da autoclave, além de maiores custos de gastos recorrentes para o processamento. A indústria francesa Éire Composites, por exemplo, utiliza uma autoclave de dimensões de 1,5m de diâmetro e 3,0m de profundidade, com pressão de consolidação de até 2 MPa e limite de temperatura de 400°C para a fabricação de compósitos para componentes aeroespaciais em PEEK / fibra de carbono, PEKK / fibra de carbono e PPS / fibra de vidro ou de carbono, em atmosferas de nitrogênio (ÉIRE COMPOSITES, 2010).

O processamento do PEEK em autoclave é realizado na temperatura nominal de 380°C e seu ciclo de processamento é longo devido ao tempo necessário para aquecimento e resfriamento da autoclave. Esses fatores fizeram com que o custo de fabricação de compósitos termoplásticos, utilizando os ferramentais dos termorrígidos, se tornasse elevado. Tais desvantagens de custo fizeram algumas

empresas deixar a comercialização de determinados compósitos termoplásticos no início da década de 90. Desta forma, a partir deste período, o desenvolvimento de novas técnicas vem sendo estudadas para diminuição dos custos de fabricação (HANSMANN, 2003).

A durabilidade e os requisitos de tolerância ao dano criaram um esforço para o aumento da aplicação dos termoplásticos em aeronaves. No entanto, a entrada no mercado dos termoplásticos impulsionou o desenvolvimento de uma segunda geração de resinas termorrígidas mais tenazes no final da década de 1980 (KUETERMAN, 1985). Conforme mostra a Figura 16, as resinas termorrígidas atuais (3ª geração) melhoraram em 30% os valores do teste de resistência à compressão após impacto (CSAI) em relação aos termorrígidos de primeira geração. O teste CSAI, desenvolvido no início da década 80, simula os efeitos de um dano causado por um evento de impacto localizado causado em corpo-de-prova, seguido de um carregamento de compressão no plano até a falha. Os valores de resistência à compressão em furos (OHCS) das resinas termorrígidas atuais também obtiveram melhora de 8% em relação às de primeira geração. O ensaio de resistência à compressão em furos simula os efeitos da concentração de tensão causados pelos prendedores na fixação de peças em compósito. Os valores de resistência à compressão para os compósitos de PEI e PEEK são o dobro em relação aos termorrígidos da primeira geração (HEXCEL CORPORATION e CYTEC INDUSTRIES, 2010).

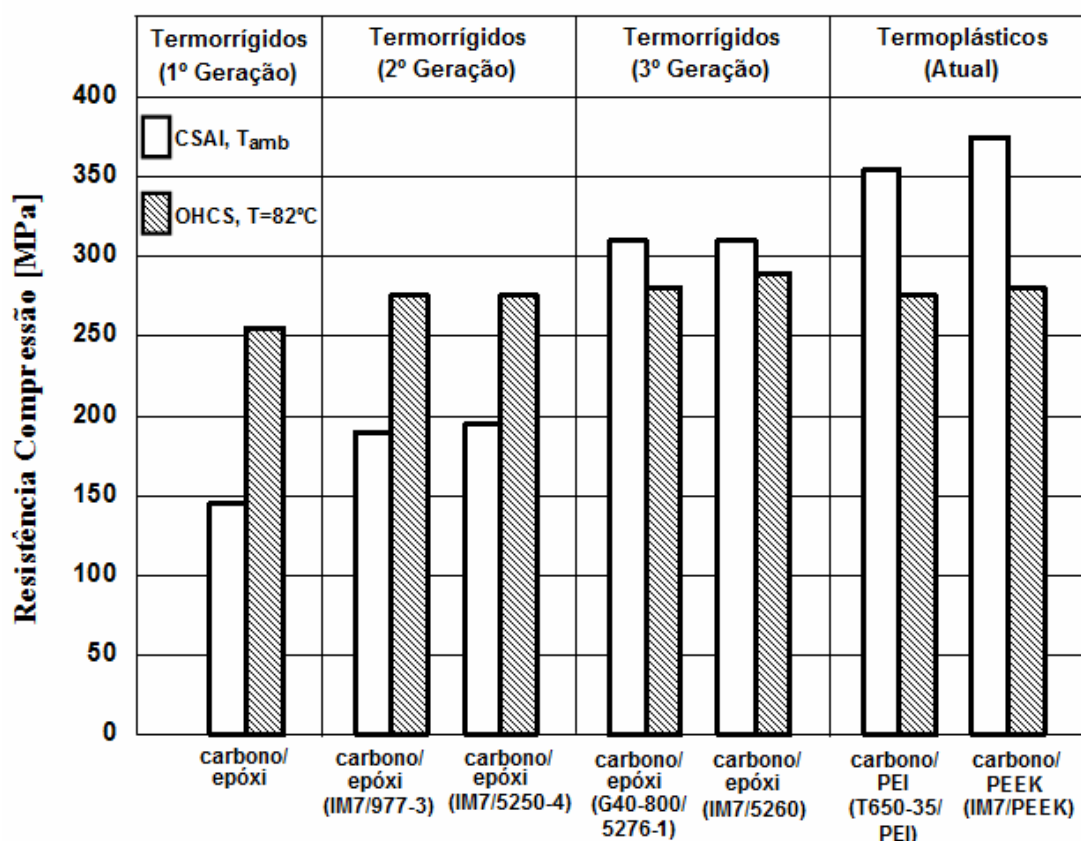


Figura 16 – Propriedades de compressão de alguns compósitos termorrígidos e termoplásticos (HEXCEL CORPORATION e CYTEC INDUSTRIES, 2010).

Influenciado pelas exigências na aviação militar para o desenvolvimento em menor tempo dos novos programas de aviões de caça norte-americanos F-22 e F-18, as indústrias optaram por prover melhorias pela criação de uma segunda geração de resinas termorrígidas. Como conseqüências disso, as aplicações de compósitos termoplásticos na aviação militar foram bastante limitadas durante a década de 90. A terceira geração de termorrígidos têm atingido o mesmo patamar de valores de OHCS do PEI e PEEK, enquanto que os valores de CSAI ainda são 10% inferiores, conforme mostrado na Figura 16. Nas aplicações militares, esta última geração de termorrígidos tem respondido às exigências de durabilidade e tolerância ao dano enquanto preservaram muitas opções de processamento de baixo custo oferecidas anteriormente para os termorrígidos. Apesar desta rivalidade potencial, os termoplásticos têm ganhado maiores aplicações conforme as suas vantajosas características têm se tornado mais conhecidas pela evolução dos métodos de processamento a custos menores (BOYD, 1999).

Muitos avanços têm ocorrido na aviação em busca da redução de peso estrutural e custos de fabricação utilizando materiais compósitos, em geral. Num primeiro momento, as resinas termorrígidas foram mais desenvolvidas e certificadas para uso nesta categoria de aeronaves por causa de seu emprego pioneiro na aviação militar. Em busca de maior confiança estrutural (maior tolerância ao dano e resistência a impacto) e menores custos de fabricação (redução de tempo, reprocessamento e facilidades no reparo), as matrizes termoplásticas têm despertado maior atenção das indústrias da aviação comercial. Por isto, atualmente, os centros de pesquisas de indústrias e universidades vêm desenvolvendo e certificando de forma crescente estes materiais. Aliado ao desenvolvimento de novas abordagens de fabricação que apresentem custos de processamento favoráveis é previsto um aumento da utilização destes materiais nas aeronaves comerciais, em função da região empregada, conforme Figura 17 (BERSEE, 2006).

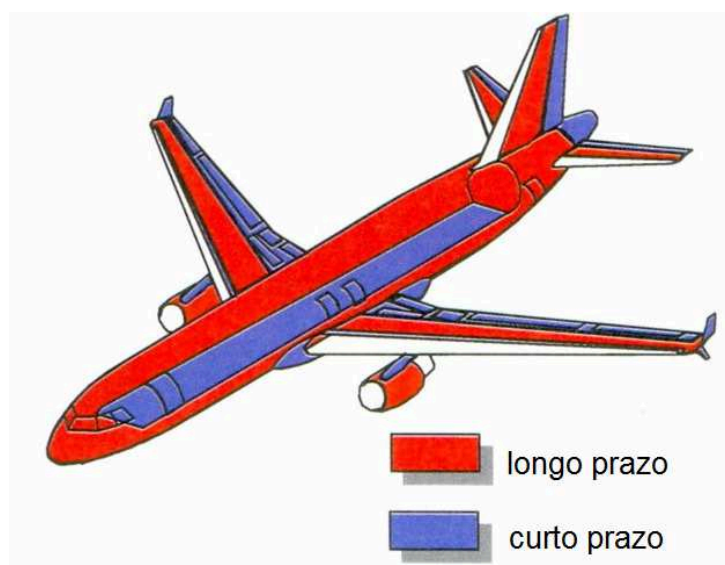


Figura 17 – Previsão de aumento da utilização de compósitos termoplásticos na aviação comercial (BERSEE, 2006).

2.3.1 Cristalinidade em Polímeros Termoplásticos

Os materiais termoplásticos são divididos em categorias baseadas nas suas diferenças de ordenamento das cadeias termoplásticas, tais como: semicristalino e amorfo. Os termoplásticos semicristalinos têm domínio de estruturas moleculares altamente ordenadas (cristalitos), com pontos de fusão bem definidos. O

desenvolvimento cristalino é um fenômeno termodinâmico e de transporte, controlado pelo equilíbrio na mobilidade e energia livre das moléculas. A taxa de resfriamento pode influenciar o conteúdo cristalino e a distribuição (HANSMANN, 2003). Os polímeros semicristalinos são compostos de regiões cristalinas e amorfas, conforme demonstrado pela Figura 18 (CALLISTER, 2008).

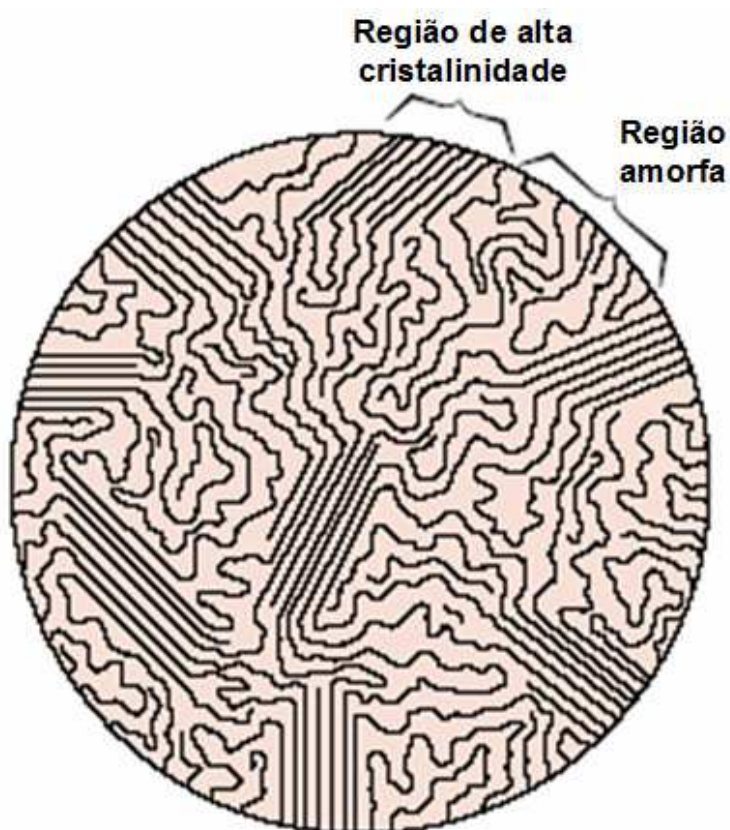


Figura 18 – Estrutura de um polímero semicristalino (CALLISTER, 2001).

O conhecimento da cristalinidade é relevante, pois as propriedades mecânicas dos polímeros semicristalinos é função da porcentagem de cristalinidade. As regiões cristalinas da matriz polimérica possuem maior rigidez devido ao empacotamento das cadeias poliméricas e maiores níveis de interação intermolecular, quando comparadas com as regiões amorfas do mesmo polímero (JAMES, BRADDON e FRASER, 2010). Quando moldados por compressão a quente, os polímeros semicristalinos diferem dos amorfos porque sua estrutura cristalina pode mudar dependendo do ciclo térmico utilizado durante a moldagem e, portanto, o grau de cristalinidade pode ser controlado pela taxa de resfriamento (MIL-HDBK-17-3F, 2002).

O grau de cristalinidade de um polímero depende da taxa de resfriamento durante a solidificação, assim como da configuração da cadeia. Durante a cristalização, com o resfriamento a partir da temperatura de fusão, as cadeias, que estão em uma configuração amorfa, devem adquirir uma configuração ordenada. Para que isso ocorra, deve ser dado um tempo suficiente para que as cadeias se movam e se alinhem (CALLISTER, 2008). A dependência da cristalinidade com a taxa de resfriamento pode ser explicada do ponto de vista do movimento molecular: a mobilidade das cadeias dos polímeros é desencorajada em altas taxas de resfriamento, limitando a habilidade das cadeias se ordenarem no crescimento dos cristais (GAO e KIM, 2000).

Durante o resfriamento a partir da fusão, e após o início da nucleação, o crescimento dos cristais na maioria dos polímeros é mais rápido em uma determinada direção. Por convenção, esta direção é denominada de eixo b. Os outros dois eixos (a, c) crescem na mesma velocidade, mas não têm direção definida, sendo ortogonais ao eixo b. Desta forma, os cristais estão livres para girar em torno do eixo b, e crescem em cadeias helicoidais sendo irradiados a partir de um ponto de nucleação. Esse crescimento leva à formação de estruturas chamadas esferulitos, conforme mostra Figura 19 (JAMES, BRADDON e FRASER, 2010).

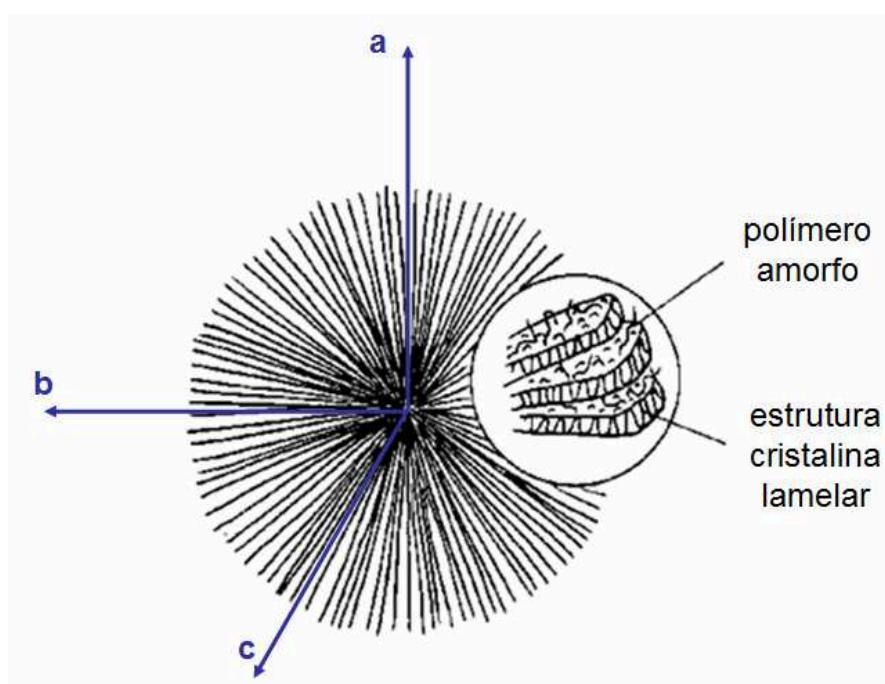


Figura 19 – Representação tridimensional da morfologia cristalina – esferulitos (JAMES, BRADDON e FRASER, 2010).

Muitos polímeros que são cristalizados a partir de uma massa fundida são semicristalinos e formam a estrutura esferulítica. Cada esferulito pode crescer até alcançar uma forma aproximadamente esférica. O esferulito consiste em um agregado de cristalitos com cadeias dobradas em formato de fita (lamelas), com aproximadamente 10nm de espessura, que se estendem radialmente para fora a partir de um único sítio de nucleação localizado no seu centro (CALLISTER, 2008). Na Figura 20 é apresentada uma imagem de microscopia óptica de luz polarizada do PPS mostrando a sua estrutura esferulítica, obtida a partir do resfriamento controlado do polímero a partir do estado fundido.

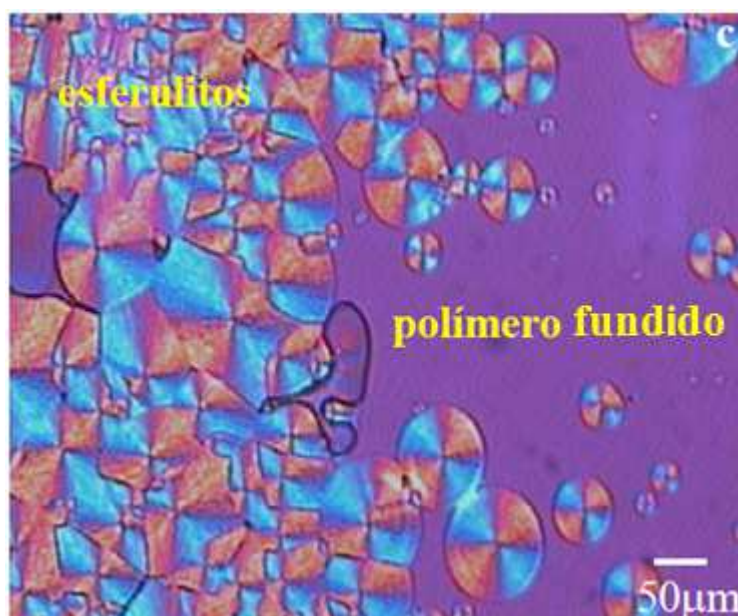


Figura 20 – Microscopia óptica de luz polarizada mostrando a estrutura esferulítica do PPS (NOHARA, 2005).

No início do ano 2000, alguns polímeros termoplásticos se destacaram no campo aeroespacial, por possuírem elevada tenacidade à fratura e alta temperatura de serviço, tais como: PEEK, PEI, PPS e PEKK. A estrutura química destes polímeros termoplásticos é mostrada na Figura 21. Devido à mobilidade das cadeias, os termoplásticos têm a habilidade de rearranjarem-se quando submetidos a uma intensa tensão local, sendo assim, possuem a capacidade de dissipar energia localmente devido ao cisalhamento entre as cadeias, conferindo-lhes maior tenacidade (COGSWELL, 1992).

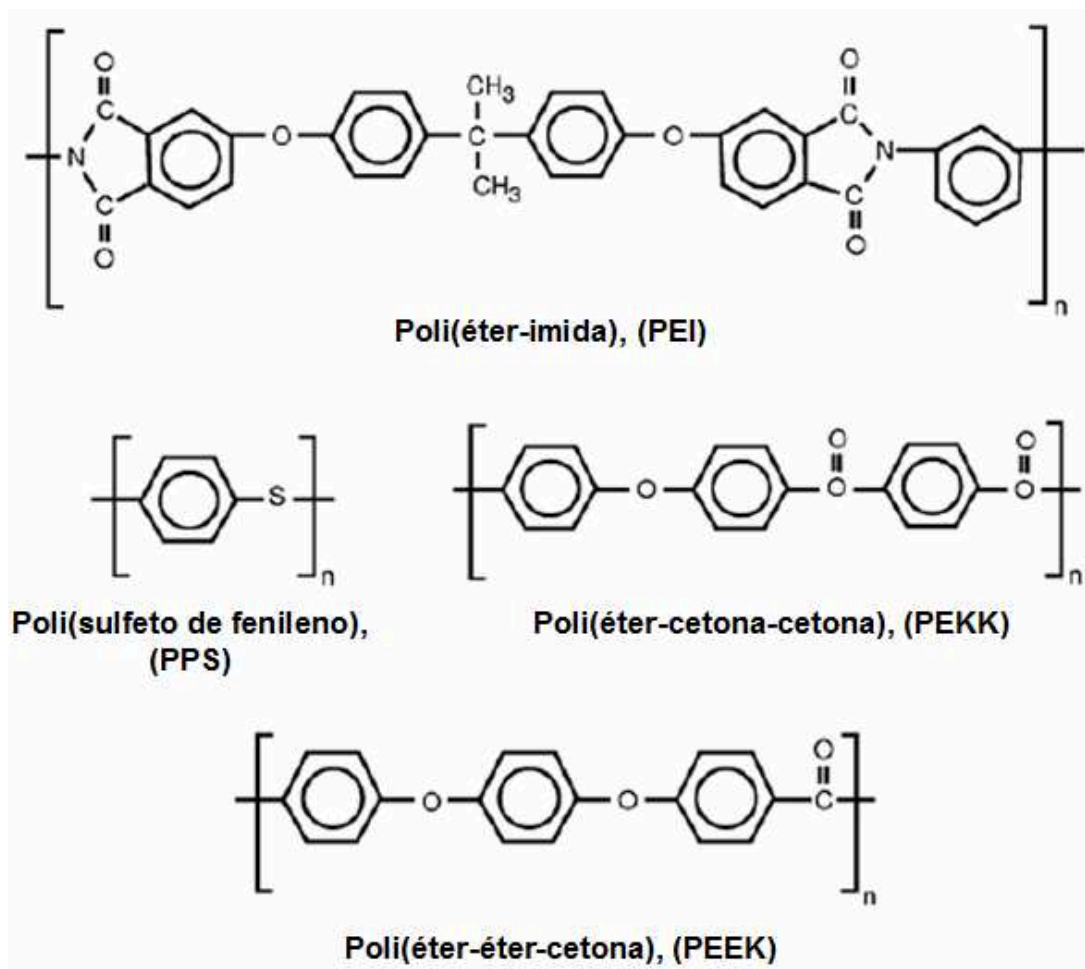


Figura 21 – Estruturas químicas dos polímeros termoplásticos que se destacaram no campo aeroespacial, a partir de 2000 (HANSMANN, 2003).

Na Tabela 05 são comparadas algumas propriedades dos polímeros termoplásticos PEEK, PEI, PPS e PEKK.

Tabela 05 – Principais propriedades dos polímeros PEEK, PEI, PPS e PEKK (MAZUR *et al.*, 2008).

Propriedades		PEEK	PEI	PPS	PEKK
Físicas	Massa específica (g/cm ³)	1,31	1,35	1,43	1,28
	Absorção de água (%)	0,13	0,24	0,03	<0,20
	Dureza shore (D)	85,0	85,5	85,5	86,0
Mecânicas	Resistência à tração (MPa)	90	100	69	90
	Módulo de elasticidade (GPa)	3,6	3,6	3,7	3,4
	Elongação (rompimento) (%)	39,2	44,9	41,0	80,0
Térmicas	Temp. transição vítrea (°C)	143	220	88	156
	Temp. fusão (°C)	340	-	280	305-375
	Temp. processamento (°C)	382-399	316-360	329-343	327-360
	Temp. máxima de serviço (°C)	220	200	140	250
Morfológicas		semicristalino	amorfo	semicristalino	semicristalino

2.3.2 PEEK

O polímero poli(éter-éter-cetona) (*Polyether ether ketone - 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 por volta de mil horas em até 250°C em aplicações de baixa tensão e também 120°C para aplicações estruturais aeroespaciais, alta resistência química e excelentes propriedades mecânicas. Essas características fazem do PEEK um material

bastante atrativo para uso como matriz polimérica em compósitos reforçados com fibras de carbono (CHAWLA, 1998; WEI, CHEN e YU, 2003; VICTREX PEEK, 2010).

O primeiro polímero da família poli(éter-cetona) aromática foi produzido pela empresa inglesa *Imperial Chemical Industries* - ICI na década de 70, como resultado de pesquisas da estrutura básica dos polímeros baseados nos mesmos princípios da polisulfona. A família aromática linear do poli(éter-cetona) consiste de variações nos monômeros repetitivos de éter e cetona. O primeiro polímero da família, produzido em laboratório, em 1977, foi o poli(éter-éter-cetona) B (atualmente conhecido apenas como PEEK). A ICI vendeu o negócio do PEEK em 1993, para a empresa inglesa Victrex, que permaneceu por duas décadas como única fabricante e fornecedora de PEEK no mundo (ZEUS INDUSTRIAL PRODUCTS, 2005).

Atualmente a Victrex detém 90% do mercado mundial de PEEK comercializando 3 mil toneladas / ano com capacidade anual de 4,25 mil toneladas, sendo que o mercado mundial de PEEK tem recebido um acréscimo de 100 a 150 toneladas nos últimos anos. Seus principais concorrentes atualmente são a Solvay Advanced Polymers e a Evonik Industries. O polímero é vendido atualmente a 100 dólares por kg, mas possui excelentes propriedades, como tenacidade à fratura e resistência ao impacto, que o posicionam como o segundo polímero situado no topo da pirâmide dos polímeros, de acordo com AZEVEDO e RETO (2009).

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. Numerosos trabalhos têm sido feitos para investigar a estrutura cristalina, a morfologia, a estabilidade térmica e a cinética de cristalização do PEEK (LU, CEBE e CAPEL, 1996; MEHMET-ALKAN e HAY, 1992; JENKINS, HAY e TERRILL, 2003; e IVANOV, LEGRAS e JONAS, 2000).

O nível de cristalinidade obtida no PEEK depende da história térmica de processamento. O resfriamento rápido deste polímero pode produzir uma estrutura cristalina amorfa, no entanto, o polímero pode ser posteriormente tratado termicamente para atingir o nível de cristalinidade desejada. O PEEK cristaliza em aproximadamente 6 segundos quando resfriado bruscamente de 400 °C até 220 °C. A cristalização deste polímero acima de 300 °C deve ser evitada porque ocasiona a formação de cristalinidade a níveis excessivos, dependente do tempo, que resulta na restrição das regiões amorfas presentes entre as lamelas, comprometendo a tenacidade do material. O nível de cristalinidade ideal para o polímero PEEK se

encontra entre 25 a 40% (COGSWELL, 1992). A Tabela 06 relaciona o ciclo térmico de processamento, o efeito na morfologia cristalina e o efeito nas propriedades mecânicas do PEEK.

Tabela 06 - Efeitos do ciclo de processamento nas propriedades do PEEK (BELAND, 1990).

Ciclo Térmico do Processo	Efeito na Morfologia	Efeito nas propriedades do compósito de PEEK
Resfriamento rápido (<i>quenching</i>)	Baixo grau de cristalinidade	Aumento da tenacidade à fratura. Decréscimo do módulo e da resistência à compressão.
Resfriamento lento até temperaturas abaixo da zona térmica de cristalização	Esferulitos grandes	Diminuição da tenacidade à fratura
Resfriamento rápido até a zona térmica de cristalização	Esferulitos pequenos	Aumento da tenacidade à fratura

Como exemplo de aplicação no setor aeronáutico, o PEEK foi certificado para utilização no sistema de monitoramento de pressão do pneu do trem de pouso do Boeing 777, pela empresa Crane Aerospace & Electronics, mostrado na Figura 22. Selecionado para as calotas, de responsabilidade estrutural secundária, que incorporam o sistema de monitoramento, o polímero suporta temperaturas muito elevadas sem perder a característica de resistência mecânica e química. Em elevadas altitudes, a temperatura pode chegar a -54°C e no momento da frenagem 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 em 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 e RETO, 2009).



Figura 22 – a) Calotas que incorporam o sistema de monitoramento de freios e pneus do avião Boeing 777 e b) Trem de pouso principal do avião Boeing 777-300 (VICTREX PEEK, 2010).

A partir dos trabalhos de desenvolvimento do projeto do avião de caça F-22 *Raptor*, mostrado na Figura 23, no início dos anos 2000, que utilizou o montante de 1% do peso estrutural fabricado em compósitos termoplásticos, o PEEK tem se destacado entre os demais termoplásticos e tornou-se um dos polímeros mais conhecidos e utilizados. Foram caracterizados neste material uma variedade de requisitos aeroespaciais de propriedades mecânicas e os efeitos de vários agentes ambientais, incluindo solventes, ácidos, fluidos hidráulicos e combustíveis, e os resultados apresentaram favorabilidade do PEEK, assim como o PEI (AIR FORCE TECHNOLOGY, 2010).



Figura 23 – Caça da Força Aérea norte-americana F-22 Raptor: fabricado com 1% em peso com compósitos termoplásticos (AIR FORCE TECHNOLOGY, 2010).

2.4 Fibras de Reforço

As fibras de reforço compostas de carbono são rígidas, freqüentemente com módulo de elasticidade superiores aos aços, podendo atingir módulo de 200 GPa. Devido ao pequeno diâmetro das fibras de carbono, de aproximadamente 7 μm , sua rigidez se torna pronunciada somente quando agrupadas em cabos, e embutidos com polímeros. São as fibras de reforço que determinam a rigidez e a resistência dos materiais compósitos. Para se obter um bom desempenho em aplicações estruturais, as fibras são agrupadas para atingir um alto volume de empacotamento. Em teoria, o empacotamento em forma hexagonal poderia alcançar 91% de volume de fibras. No entanto, na prática, a maioria dos compósitos estruturais comerciais utiliza entre 60 a 65% de volume de fibras. A alta compactação das fibras acarreta o máximo desempenho do reforço ao longo do eixo da fibra. No entanto, na direção radial ocorre o mínimo reforço efetivo. Esta anisotropia de propriedades da fibra possibilita ao projetista arranjar o reforço no material compósito de acordo com as direções de carga previstos para a peça a ser construída (COGSWELL, 1992).

As principais combinações entre fibra e matriz são grafite/epóxi, boro/epóxi, carbono/epóxi, kevlar/epóxi, vidro/epóxi, boro/alumínio, grafite/alumínio, sílica/alumínio, urânio/tungstênio, aço/tungstênio, sílica/titânio, boro/ titânio e vidro/poliéster. As matrizes em epóxi são compatíveis com todos os tipos de fibras e são as mais comumente utilizadas em compósitos de alto desempenho, e entre as fibras, o destaque é para as de carbono e aramida (Kevlar ®) (MAGAGNIN FILHO, 2000).

O desenvolvimento de fibras de carbono, boro, quartzo ofereceram aos projetistas a oportunidade de flexibilizar os projetos estruturais, atendendo às necessidades de desempenho em voo de aeronaves e veículos de reentrada. Em paralelo, os compósitos carbono/carbono (compósitos de Carbono Reforçados com Fibras de Carbono - CRFC) e tecidos de fibras de quartzo foram desenvolvidos e submetidos a severas condições térmicas e de erosão, em cones dianteiros de foguetes, em partes externas de veículos submetidos à reentrada na atmosfera terrestre e em aviões supersônicos (REZENDE e BOTELHO, 2009).

Os principais critérios para seleção de fibras para uso em compósitos estruturais termoplásticos comumente são: possuir fibras longas e contínuas, devido

à maior relação comprimento / diâmetro (L/d) das fibras, que proporciona maior distribuição das cargas aos reforços do compósito; alta rigidez com módulo de elasticidade acima de 50 GPa; exibir resistência a solventes e serem resistentes a temperaturas de processamento capazes de atingir acima de 400 °C (COGSWELL, 1992).

2.5 Processos de Conformação

A laminação de peças e painéis em compósitos termoplásticos é conceitualmente similar à laminação com compósitos termorrígidos no qual as camadas são cortadas no formato e aplicadas individualmente. Além desta similaridade, os processos se diferem devido à falta de adesividade (*tack*), inerente aos pré-impregnados termoplásticos (HANSMANN, 2003).

2.5.1 Principais Tipos de Processos de Conformação

Para peças de determinados tamanhos contendo curvas e contornos, a primeira camada de material compósito é fixada à ferramenta com uma fita adesiva nas extremidades ou por qualquer outro método adequado. Desta forma, cada camada subsequente deve ser aquecida para aumentar a adesividade, e sobrepor a anterior na posição adequada. O processo de pré-aquecimento tem a mesma função do processo de soldagem pontual que aplica uma baixa pressão após aquecer a ponta do soldador até uma temperatura adequada, acima da T_g do polímero, utilizando-se um soldador metálico com a ponta em forma achatada (cego). Para alguns termoplásticos a ponta pode ser aquecida até 500°C. Este processo ocasiona a fusão local da resina na camada abaixo (HANSMANN, 2003).

A colagem por fusão permite que componentes estruturais sejam montados sem o uso de prendedores mecânicos, entretanto, os componentes a serem unidos devem ser aquecidos e fundidos juntos. Podem ser utilizados métodos de aquecimento por resistência de fitas ou fios localizados na interface a ser soldada, ou por aquecimento por indução envolvendo as fibras reforçadoras. Embora estes métodos produzam boa adesão, caso as peças sejam totalmente aquecidas, podem ser necessárias ferramentas especiais para se prevenir distorções dimensionais (HANSMANN, 2003).

2.6 Técnicas de caracterização

2.6.1 Calorimetria exploratória diferencial

O DSC é uma técnica de análise térmica que registra o calor necessário para manter uma diferença de temperatura igual a zero entre uma substância e um material de referência, quando estes são submetidos a programas de temperatura idênticos, em um ambiente aquecido ou resfriado e a uma razão controlada. O fluxo de calor fornece uma medida da quantidade de energia absorvida ou envolvida numa transformação física ou química tal como: a transição vítrea, fusão ou cristalização (MEI e CHUNG, 2000). A partir do conhecimento das temperaturas de fusão e cristalização de um polímero, é possível determinar o ciclo/programa a ser aplicado para a fabricação do material compósito (NOHARA, 2005).

2.6.2 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas permitem medir a variação da massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo, podendo ser submetido a diferentes atmosferas. Com estes dados, é possível determinar a temperatura de início da degradação térmica de uma determinada substância. O equipamento consiste em uma balança de precisão acoplada a um forno que permite programar aumento de temperatura de forma linear com o tempo. A amostra é colocada em uma pequena plataforma acoplada à balança. Os dados de massa gerados são captados pela saída serial do microcomputador. Um forno elétrico envolve a plataforma, de maneira que a temperatura da amostra possa ser controlada em função da potência do forno. Os resultados são apresentados de modo que a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo (ROJAS *et al*, 2004).

2.6.3 Análise térmica dinâmico-mecânica

A análise térmica dinâmico-mecânica permite obter informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa (LUCAS, SOARES e MONTEIRO,

2001). A análise de DMTA é usada para caracterizar o polímero por meio da detecção dos processos de relaxação e obter informação a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do fator de perda ou atrito interno ($\tan\delta = E''/E'$), relacionadas a um movimento significativo das cadeias moleculares, isto é, a uma relaxação primária (CANEVAROLO, 2007). Os movimentos mais discretos das cadeias moleculares são conhecidos como relaxações secundárias, que ocorrem principalmente abaixo da T_g e requerem menor energia de ativação para ocorrerem (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

De acordo com a literatura (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001; SARASUA e POUGET, 1998), a magnitude dos picos das curvas DMTA em compósitos reforçados por fibras são proporcionais à quantidade do componente viscoelástico presente no compósito (matriz). Portanto, materiais mais rígidos irão apresentar valores de $\tan\delta$ menores e, do mesmo modo, materiais mais flexíveis irão apresentar $\tan\delta$ maiores.

A curva de DMTA também oferece métodos diretos na medição da temperatura de transição vítrea (T_g). O efeito do deslocamento da T_g é influenciado pelas condições de interface entre a fase em transição e fase externa envolvente desta mesma fase. Se a interface entre as duas fases provocar o impedimento de movimentação molecular, os valores de T_g se deslocam para valores maiores (CANEVAROLO, 2007).

Na literatura, ainda não há consenso sobre qual das curvas geradas pelo gráfico de DMTA utilizar e de que forma determinar a temperatura de uma transição, encontrando-se até cinco métodos possíveis: 1-) a temperatura do início da queda em E' ; 2-) a temperatura do início do aumento em E'' ; 3-) a temperatura do pico nas curvas de E'' ; 4-) a temperatura de início do aumento em $\tan\delta$ e 5-) a temperatura do pico das curvas de $\tan\delta$ (CANEVAROLO, 2007).

2.7 Ensaio mecânicos e ambientais

As resinas termoplásticas podem ser combinadas com um grande número de diferentes tipos de reforço na forma de fibras e tecidos. As fibras de carbono e de vidro são geralmente as opções que mais se destacam. O PEEK por ser um polímero de alto desempenho que apresenta custos de processamento e matéria-prima mais elevados, quando comparados aos termorrígidos, e requer o

processamento a elevadas temperaturas, em torno de 400°C, o fazem não-atrativo na combinação com tecido de fibra de vidro. A Tabela 07 mostra os valores de propriedades de PEEK e PEKK combinadas com reforço de fibra de vidro unidirecional.

Tabela 07 – Propriedades de compósitos com as matrizes termoplásticas PEEK e PEKK reforçadas com fibra de vidro unidirecional (CYTEC INDUSTRIES, 2009).

Propriedades	PEEK / fibra de vidro unidirecional	PEKK / fibra de vidro unidirecional
Fração volumétrica de fibras, %	60	60
Resistência à tração (0°), MPa	1170	1675
Módulo de tração (0°), GPa	55	52
Resistência à compressão (0°), MPa	1100	1220
Módulo de compressão (0°), GPa	55	---

Na Tabela 08 são apresentados a resistência dos polímeros termoplásticos em exposição a diferentes ambientes. Na Tabela 09 são comparadas as propriedades de compósitos com matriz de PEEK, PEKK e PEI reforçados com fibra de carbono unidirecional.

Tabela 08 – Resistência ambiental de alguns polímeros termoplásticos (CYTEC INDUSTRIES, 2009; TENCATE ADVANCED COMPOSITES, 2010).

Agente Ambiental	PEI	PPS	PEKK	PEEK
Água ou umidade	Bom	Excelente	Excelente	Excelente
Combustível JP-4, JP-5	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Fluido hidráulico (Skydrol)	Muito pobre	Excelente	Excelente	Excelente
Cloreto de metileno	Pobre	Bom	Excelente	Bom
Metil etil cetona	Pobre	Excelente	Excelente	Excelente
Etileno glicol	Bom	Excelente	Excelente	Excelente

Tabela 09 – Propriedades de compósitos termoplásticos reforçados com fibra de carbono unidirecional (CYTEC INDUSTRIES, 2009; HEXCEL CORPORATION, 2010).

Propriedades	fibra de carbono AS4 / PEKK	fibra de carbono T650-35 / PEI	fibra de carbono AS4 / PEEK	fibra de carbono IM7 / PEEK
Volume de fibra, %	60	58	61	61
Resistência à tração (0°), MPa	1965	2050	2070	2896
Módulo de tração (0°), GPa	127	139	138	169
Resistência à compressão (0°), MPa	1068	1720	1283	1206
Módulo de compressão (0°), GPa	121	133,5	124	---
Resistência à flexão (0°), MPa	1930	1630	2000	2084
Módulo Rigidez Flexional (0°), GPa	128	123,4	124	157
Resistência ao cisalhamento no plano (±45), MPa	131	91	186	179
Módulo de cisalhamento no plano (±45), MPa	6,8	5	5,7	5,5
Resistência a tração em furo aberto, MPa	335	---	386	476
Resistência a compressão em furo aberto, MPa	325	321	324	324
Resistência a compressão após impacto, MPa	274	352	338	370
Resistência à tração (0 ₂ , ±45) _{2s} , MPa	---	1200	---	---
Módulo de tração (0 ₂ , ±45) _{2s} , MPa	---	78	---	---
Resistência à compressão (0 ₂ , ±45) _{2s} , MPa	---	1070	---	---
Resistência ao cisalhamento Interlaminar (<i>short-beam</i>), MPa	98	101	---	---

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para facilitar a compreensão do texto é apresentado o fluxograma de execução das etapas realizadas no presente trabalho, esquematizado na Figura 24.

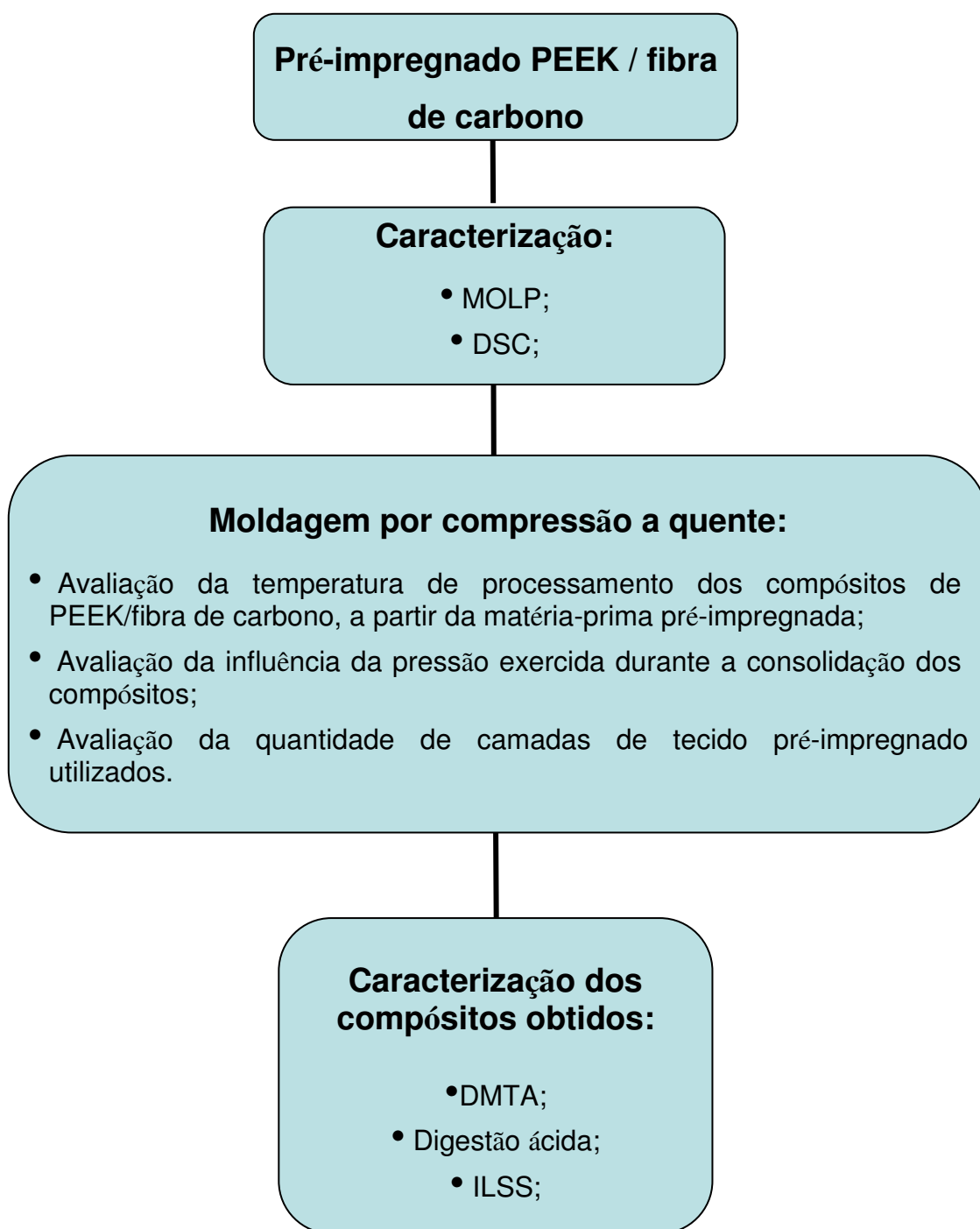


Figura 24 - Fluxograma geral da seqüência de etapas do presente trabalho.

3.1 Material pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono

Foi utilizado neste trabalho o tecido pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono, de nome comercial TowFlex® CPEEK-101, fornecido pela empresa norte-americana Hexcel. Sua descrição comercial é TFF – CPEEK-101; AS4 507 : 2x2 / PEEK; 40%; 24in; P/N 213046, lote nº 856. O tecido é composto por cabos constituídos de 12000 filamentos de 7,1 µm de diâmetro cada. O rolo do pré-impregnado possui uma largura de 61 cm (24 polegadas) e a relação de matriz:reforço do tecido pré-impregnado como recebido é de 40:60 (v/v). A fotografia da Figura 25 traz a imagem do tecido pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono, conforme recebido do fabricante, utilizado como matéria-prima no processamento dos compósitos termoplásticos.

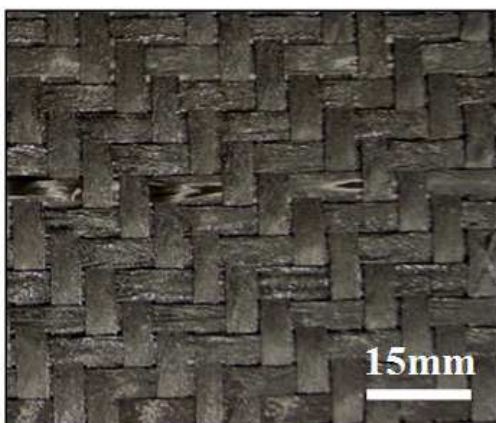


Figura 25 – Fotografia do tecido pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono.

A fibra de carbono do tecido pré-impregnado é do tipo HexTow® AS4 que corresponde a fibras contínuas com resistência a tração a 0° de 2,21 MPa e módulo de elasticidade de 141 GPa, baseadas em poliacrilonitrila (PAN), recomendada pelo fabricante para confecção de tecidos, pré-impregnados, processos de enrolamento por filamento e pultrusão.

Conforme ilustrado pela Figura 26, o tecido pré-impregnado é composto por fibras de carbono na configuração *twill weave*, em disposição 2 x 2, onde o urdume (ilustrado na direção x) e a trama (ilustrada na direção y) se alternam na posição de dois cabos por cima e em seguida dois cabos por baixo, consecutivamente.

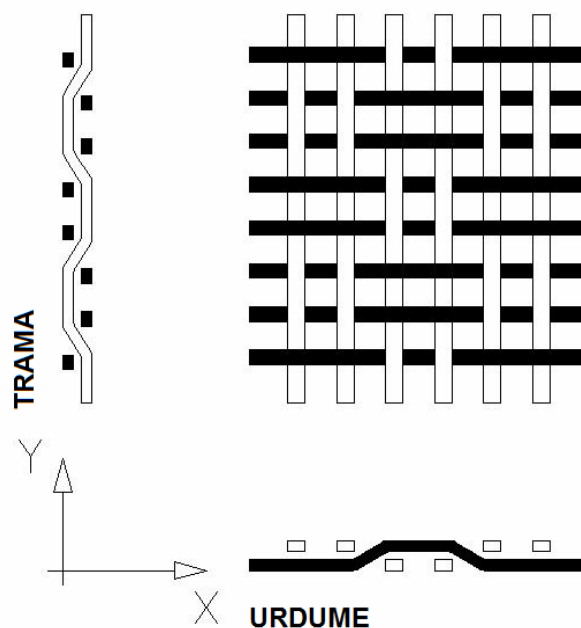


Figura 26 – Representação da arquitetura do tecido tipo *twill weave* do pré-impregnado PEEK/ fibra de carbono.

3.2 Equipamentos utilizados

Neste item são descritos os equipamentos utilizados para a realização das análises de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), e os equipamentos utilizados para o processamento, envolvendo o molde para consolidação dos compósitos e a prensa hidráulica com aquecimento resistivo dos pratos superior e inferior.

3.2.1 Análise microscópica - Microscopia óptica de luz polarizada

A morfologia da amostra de PEEK foi monitorada por meio de um microscópio óptico de luz polarizada LEICA - DMLS, acoplado a uma platina de aquecimento Linkam THMS600, mostrado na Figura 27, com razões de aquecimento e resfriamento controladas com precisão de 0,1°C. As análises de MOLP foram realizadas no Laboratório de Materiais Compósitos da Divisão de Materiais (AMR) do IAE.

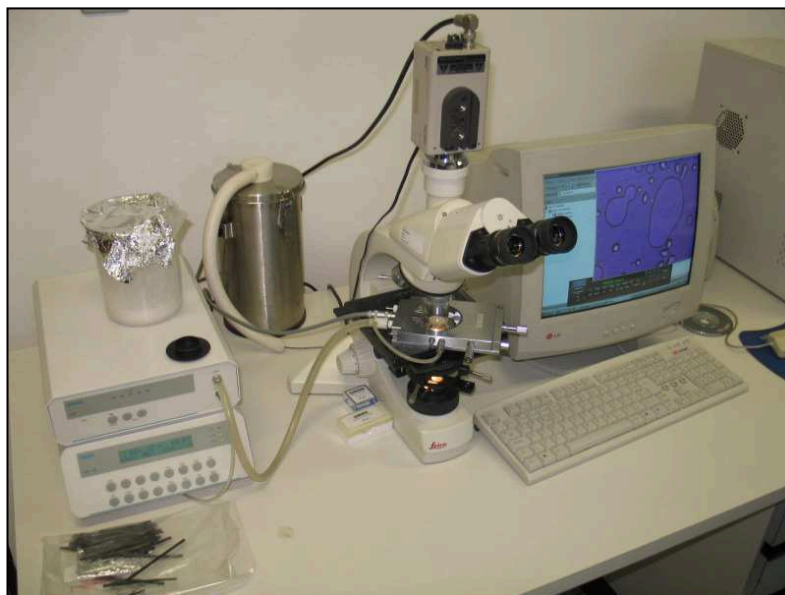


Figura 27 - Microscópio Leica-DMLS, acoplado a uma platina de aquecimento Linkam THMS600.

3.2.2 Calorimetria exploratória diferencial

Para as análises de DSC foi utilizado o equipamento DSC Perkin Elmer – Pyris I, apresentado pela Figura 28, que foi calibrado com índio, para ser operado sob fluxo constante de N_2 (20mL/min), na faixa de temperatura entre 25 e 600°C. As análises de DSC foram realizadas no Laboratório de Materiais Compósitos da Divisão de Materiais (AMR) do IAE.



Figura 28 – Equipamento DSC Perkin Elmer - Pyris I.

3.2.3 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se o analisador térmico Perkin Elmer – TGA 7, pertencente ao Laboratório de Materiais Compósitos da Divisão de Materiais (AMR) do IAE, conforme Figura 29.



Figura 29 – Analisador Termogravimétrico Perkin Elmer – TGA 7.

3.2.4 Análise térmica dinâmico-mecânica

As análises de DMTA foram realizadas em um analisador térmico dinâmico-mecânico TA Instruments - 2980 TMA V1.7B, conforme ilustrado na Figura 30, pertencente ao Laboratório de Materiais Compósitos da Divisão de Materiais (AMR) do IAE.



Figura 30 - Analisador dinâmico-mecânico TA Instruments - 2980 TMA V1.7B.

3.2.5 Processamento dos compósitos

Para o processamento dos compósitos via moldagem por compressão a quente foi utilizado um conjunto de moldes com dimensão 250 x 250mm (largura x comprimento), fabricados em aço carbono, mostrados na Figura 30. Nas Figuras 31-a e 31-b são apresentadas a parte inferior e superior do conjunto de moldes que possuem quatro alojamentos de dimensões 50x50x5mm (largura x comprimento x profundidade). Os moldes de aço utilizados na consolidação dos compósitos foram projetados para produzir corpos-de-prova com espessura de 3 mm, devido ao vão resultante entre os moldes “macho” e “fêmea”, mostrado na Figura 30-c.

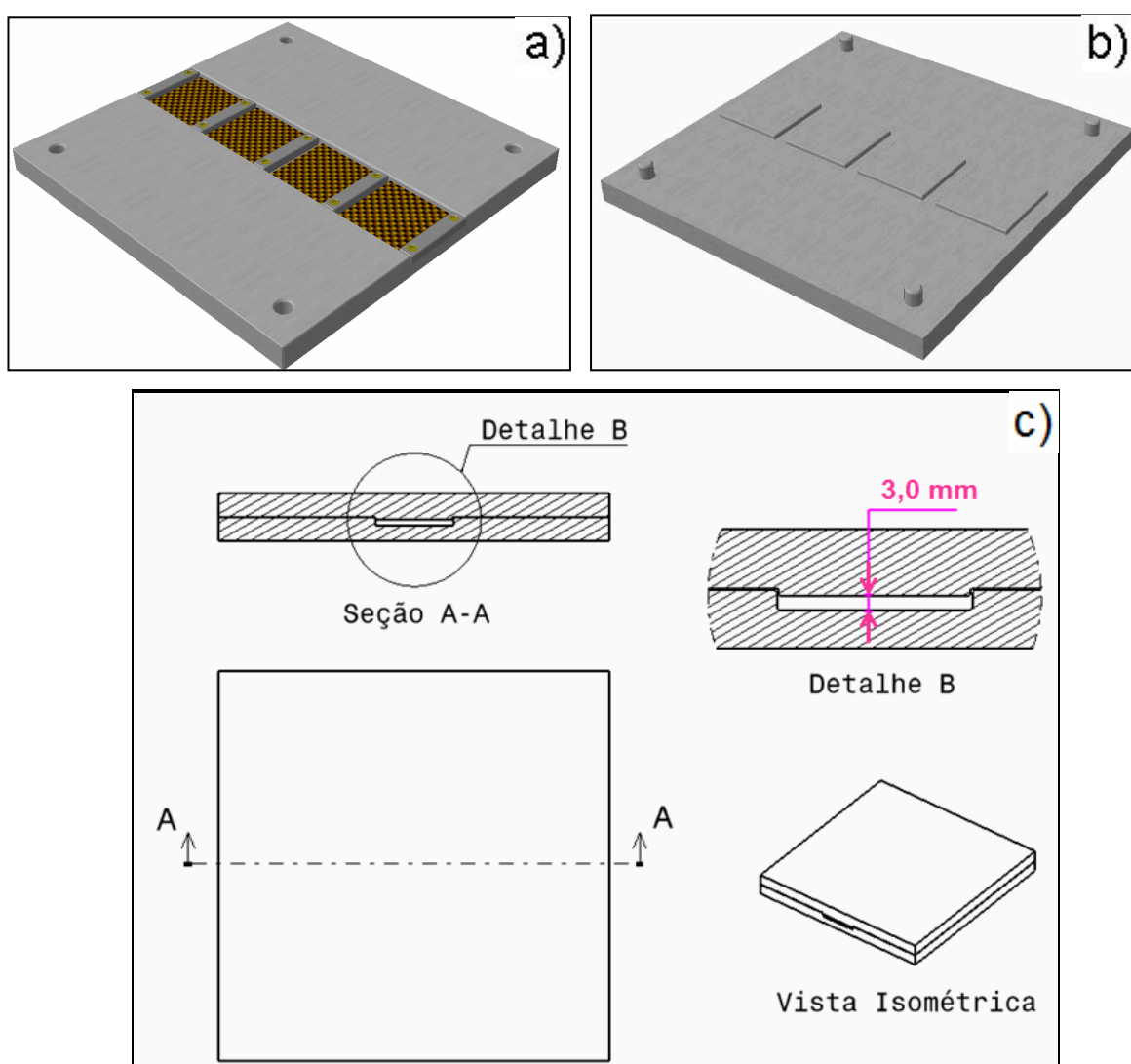


Figura 31 – Conjunto de moldes utilizados para a consolidação dos compósitos a partir do processo de moldagem por compressão a quente: a) parte inferior - fêmea (com compósito consolidado); b) parte superior – macho e c) detalhe do conjunto de moldes montados projetado para obter corpos-de-prova com espessura de 3mm.

A moldagem por compressão a quente foi realizada utilizando uma prensa hidráulica, pertencente à empresa ALLTEC Indústria de Componentes em Materiais Compósitos Ltda., com capacidade de 60 toneladas, ilustrada pela Figura 32. A prensa hidráulica foi adaptada com pratos superior e inferior de aço carbono, ambos dotados com aquecimento resistivo com controle eletrônico, isolados termicamente com uma manta térmica, conforme Figura 33.



Figura 32 - Vista geral da prensa hidráulica adaptada com pratos equipados com aquecimento controlado.



Figura 33 - Detalhe dos pratos de aço carbono com aquecimento resistivo controlado (setas amarelas).

3.2.6 Resistência ao cisalhamento interlaminar

O método de cisalhamento em três pontos é um método de simples realização, requer uma pequena quantidade de material e fornece valores comparativos confiáveis de resistência ao cisalhamento interlaminar. Por esse motivo, este método foi adotado para a avaliação dos compósitos obtidos.

O ensaio de ILSS foi realizado de acordo com a norma ASTM D 2344-06 (*Standard test method for apparent interlaminar shear strength of parallel fiber composites by short-beam method*) em uma máquina de ensaios mecânicos universal PANAMBRA, modelo VERSAT 2000, a mesma ilustrada pela Figura 34, à velocidade de 1mm/min com uma célula de carga de 5 toneladas, acoplada a um computador que processa graficamente as curvas de carga *versus* deslocamento.

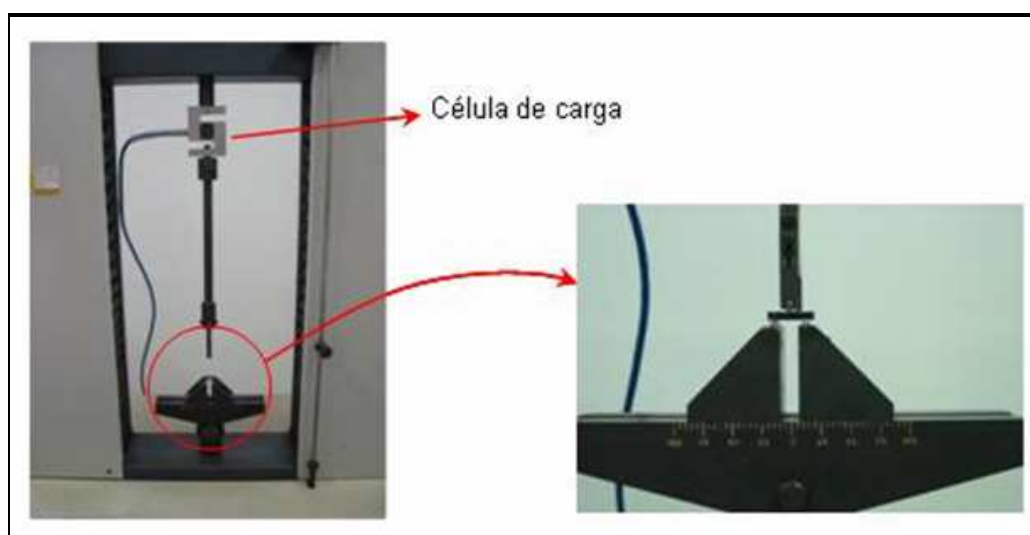


Figura 34 - Máquina universal de ensaios preparada para o ensaio de ILSS.

3.3 Métodos experimentais

3.3.1 Análise microscópica - Microscopia óptica de luz polarizada

As análises de MOLP foram realizadas com o objetivo de estudar a morfologia do polímero quando submetido ao mesmo ciclo de aquecimento e resfriamento aplicado nas análises de DSC.

Para as análises foram produzidos filmes finos, conforme ilustrado na Figura 35, pelo aquecimento de uma pequena quantidade do polímero entre duas lamínulas de vidro na faixa de temperatura entre 25 e 400°C, visando reproduzir as condições utilizadas no ensaio de DSC à taxa de aquecimento de 10 °C/min.

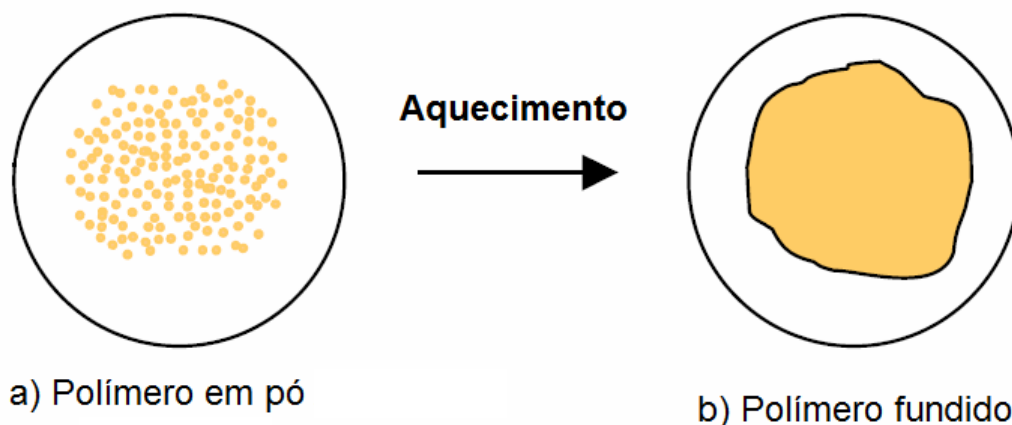


Figura 35 - Representação da montagem do conjunto de lamínulas e polímero: a) conjunto de lamínulas + polímero em pó e b) conjunto de lamínulas + polímero fundido.

3.3.2 Técnicas de caracterização

3.3.2.1 Calorimetria exploratória diferencial

As análises de DSC foram realizadas com objetivo de se obter as temperaturas de T_g , de T_m e T_c da matriz de PEEK do tecido pré-impregnado usado neste trabalho. As amostras do tecido pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono 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 previamente calibrado com índio e zinco e operado sob dois fluxos constantes de ar ou nitrogênio (20mL/min) e duas taxas de varredura de 10 °C/min e 100 °C/min. De acordo com a ASTM D 3418-03 para determinação das temperaturas de transição de 1º ordem, tais como a T_m e T_c , é recomendado utilizar taxa de aquecimento de 10°C/min. Como a transição vítrea é mais pronunciada a taxas de aquecimento mais rápida, foi realizado neste trabalho, aquecimentos a taxa de 100 °C/min. As amostras de PEEK / fibra de carbono tinham

massa aproximada de 15 mg e foram encapsuladas dentro de uma panelinha de alumínio.

A norma recomenda que sejam feitos dois ciclos de aquecimento iguais de forma a se desprezar o primeiro ciclo de aquecimento da amostra com o intuito de se eliminar a história térmica prévia. Este primeiro ciclo de aquecimento deve ser realizado aquecendo-se a amostra a taxa de 10°C/min até a temperatura de 30°C acima da T_m . A curva DSC a ser considerada, portanto, será a do segundo aquecimento.

3.3.2.2 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas para determinar a temperatura em que o polímero da matriz de PEEK inicia a perda de massa. Em conjunto com os resultados de DSC e MOLP, é possível determinar o comportamento térmico da matriz polimérica e qual a faixa de temperatura esta pode ser processada.

As amostras do tecido pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono foram submetidas ao analisador termogravimétrico Perkin Elmer – TGA 7, com varredura realizada na faixa de temperatura entre 25 e 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosferas de nitrogênio e ar sintético (20 mL/min).

3.3.2.3 Análise térmica dinâmico-mecânica

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi realizada nos compósitos de PEEK/fibra de carbono, conforme a norma ASTM D 7028-07, com o objetivo de se determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) usando-se um analisador térmico dinâmico-mecânico sob um modo de oscilação em flexão. O valor da T_g é freqüentemente utilizado para indicar a temperatura máxima limite no qual o material compósito pode ser utilizado em serviço. Os materiais compósitos representam um sistema polifásico, pois são formados por segmentos imiscíveis entre si, de duas fases distintas (matriz e reforço). Neste caso, cada componente integrante do sistema, separado em sua própria fase, contribui para o comportamento geral agindo de maneira individualizada e, normalmente de forma independente dos demais componentes (CANEVAROLO, 2007).

Segundo a norma ASTM D 7028-07, durante a ocorrência da transição vítrea (T_g) o módulo de armazenamento (E') do material compósito é significativamente reduzido e desta forma, a norma recomenda que a T_g seja determinada pela intersecção de duas linhas tangentes da curva do módulo de armazenamento (E'). A primeira linha tangente é gerada a partir da temperatura antes do início da queda de E' enquanto que a segunda linha tangente é gerada a partir do ponto de inflexão até a metade da queda acentuada do módulo de armazenamento (E').

A análise de DMTA foi realizada com temperatura entre 0 e 300 °C, sob uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Os corpos de prova com dimensões aproximadas de 17,5 x 10,5 x 3,3 mm (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. Conforme especificado na norma ASTM D 7028-07 (*Standard test for glass transition temperature of polymer matrix composites by Dynamic Mechanical Analysis*), foram utilizados nas análises três corpos-de-prova.

3.3.3 Processamento dos compósitos

A temperatura de processamento dos compósitos via moldagem por compressão a quente foi determinada pelos resultados das análises térmicas obtidas por DSC, TGA e MOLP. Foi adotado a pressão de compactação de 10 MPa para o primeiro ciclo de processamento dos compósitos, com base na experiência relatada por VIGO e KINZIG (1992) no processamento de compósitos de PEEK / fibra de carbono.

Antes da realização do processamento dos compósitos, os moldes de aço foram previamente tratados com desmoldante de alta temperatura, produzidos a partir da mistura de vaselina e grafite em pó. A prensa utilizada não possuía instrumentação para o controle da taxa de aquecimento e resfriamento, sendo que no momento em que são ligadas as resistências, as mesmas funcionam na potência máxima. O resfriamento dos compósitos ocorreu de forma natural até a temperatura ambiente após o desligamento das resistências elétricas.

3.3.4 Cálculo do volume de fibras e matriz

O cálculo do conteúdo de fibras e matriz de materiais compósitos é descrita pela norma ASTM D 3171-84 (*Standard test method for fiber content of resin-matrix composites by matrix digestion*). Os valores obtidos de volume de fibras, matriz e vazios de um compósito são utilizados para avaliar a qualidade do material, sendo que o volume de um componente x (fibras ou matriz) no compósito é dado como:

$$V_x = \frac{\text{Volume do componente x no compósito, (cm}^3\text{)}}{\text{Volume do compósito, (cm}^3\text{)}}$$

$$V_x = \frac{\frac{\text{massa do componente x no compósito, (g)}}{\text{massa específica do componente x no compósito, (g/cm}^3\text{)}}}{\frac{\text{massa do compósito, (g)}}{\text{massa específica do compósito, (g/cm}^3\text{)}}} = \frac{m_x}{\rho_x} \cdot \frac{\rho_{\text{compósito}}}{m_{\text{compósito}}}$$

$$V_x, \% = \frac{m_x}{m_{\text{compósito}}} \cdot \frac{\rho_{\text{compósito}}}{\rho_x} \cdot 100\% \quad (1)$$

A massa da matriz é determinada pela diferença da massa inicial do compósito ($m_{\text{compósito}}$) e a massa de fibras (m_{fibras}) obtida após a digestão ácida. Por meio da Equação (1), conhecendo as densidades (ρ), são obtidos os volumes de fibra e matriz. A soma das frações volumétricas da matriz, fibra e vazios é igual a 1, assim o volume de vazios é dado por: $V_{\text{vazios}} + V_{\text{compósito}} + V_{\text{fibras}} = 100\%$ (ASTM D 3171-84).

3.3.5 Propriedades mecânicas dos compósitos – Resistência ao cisalhamento interlaminar – *short beam* (ILSS)

A determinação da propriedade de cisalhamento interlaminar é uma tarefa difícil, devido à natureza anisotrópica dos compósitos e de sua resposta não linear

sob esforços cisalhantes. Este ensaio deve fornecer uma região de cisalhamento puro e uniforme, ser reprodutível, não necessitar de um equipamento especial de ensaios e fornecer uma resposta de tensão/deformação confiável. Para o resultado ser significativo, o modo de falha deve ser cisalhante ou apresentar uma deformação plástica com evidência de falha por delaminação (ASTM D 2344-06). O modo de falha resultante desse ensaio deve apresentar uma das notações ilustradas pela Figura 36 (BOTELHO *et al.*, 2001).

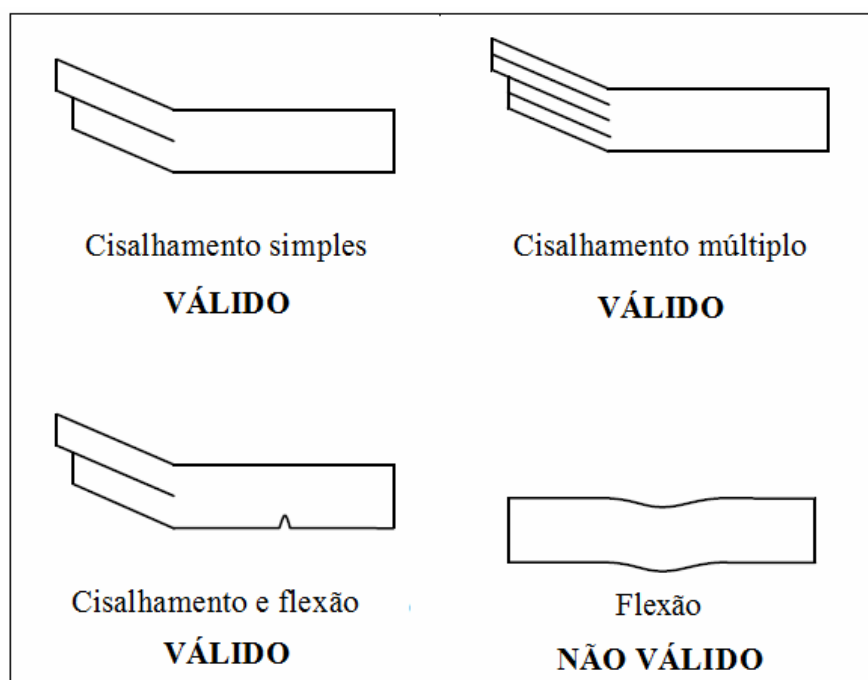


Figura 36 – Validade de vários modos de falha possíveis em corpos-de-prova ensaiados pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos *short beam* (BOTELHO *et al.*, 2001).

O método por três pontos descrito na norma ASTM D2344-06, mostrado na Figura 37, recomenda para os materiais compósitos reforçados com fibras, que os corpos-de-prova obedeçam a razão de comprimento/espessura igual a 6, largura/espessura igual a 2 e razão de vão/espessura igual a 4 com tolerância de $\pm 0,3$ mm. A amostragem mínima recomendada é de cinco corpos-de-prova para cada teste a ser realizado. O processamento (I) resultou em apenas quatro corpos-de-prova devido a espessura obtida ter sido superior ao planejado de 3 mm.

Os corpos-de-prova resultantes do Processamento (I) tiveram espessura média de $4,60 \pm 0,04$ mm que resultaram em quatro corpos-de-prova com dimensões de 27,60 x 9,20 x 4,60 mm (comprimento x largura x espessura). Já os corpos-de-

prova resultantes do Processamento (II) tiveram espessura média de $3,3 \pm 0,1$ mm que resultaram em cinco corpos-de-prova com dimensões de $20,1 \times 6,7 \times 3,3$ mm (comprimento x largura x espessura).

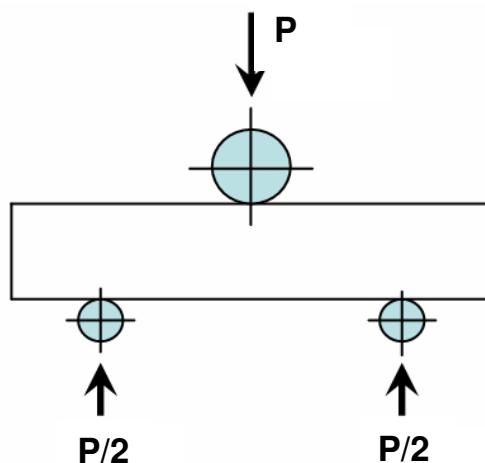


Figura 37 - Diagrama de forças do método por três pontos, ASTM D2344-06.

Os valores de ILSS foram calculados pela Equação (2):

$$R = 0,75 \cdot C_{\text{máx.}} / l \cdot e \quad (2)$$

em que: R = resistência ao cisalhamento interlaminar, em MPa;

$C_{\text{máx.}}$ = carga máxima de ruptura, em N;

l = largura do corpo-de-prova, em mm;

e = espessura do corpo-de-prova, em mm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análises Térmicas

4.1.1 Calorimetria exploratória diferencial

Na Figura 38 é apresentada a análise de DSC (segunda curva de aquecimento, em vermelho), realizada na amostra do tecido pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono com o intuito de determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e cristalização (T_c) (curva em azul) da matriz de PEEK, resfriada a partir da fusão. Pode ser observada na curva do segundo aquecimento (em vermelho), uma inflexão em 128,4 °C, indicativo da T_g do polímero, e temperatura de fusão de 341,3 °C, concordante com a temperatura publicada na literatura (MAZUR *et al.*, 2008). O início da cristalização do polímero (curva de resfriamento - em azul) se dá em 293,5 °C. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio, por se tratar de um gás inerte que não influencia no resultado das temperaturas de transições (CANEVAROLO, 2007).

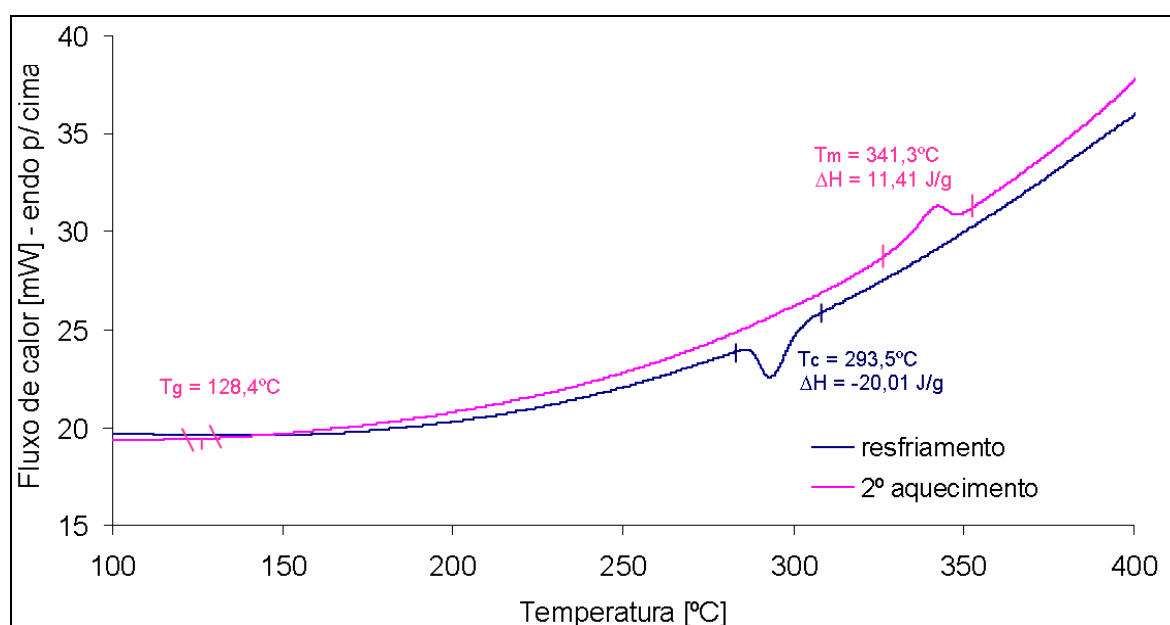


Figura 38 - Curva DSC da amostra de PEEK, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio.

Na Figura 39 é apresentada a curva DSC da amostra de PEEK, em atmosfera de ar sintético e nitrogênio (Figura 38) com taxa de aquecimento de 10°C/min. As

temperaturas de fusão (T_m) obtidas foram de 341,3°C e 342,6°C, para as amostras em exposição em nitrogênio e ar sintético, respectivamente, ou seja, uma diferença de 1,3°C. As entalpias de fusão (ΔH) registradas foram de 11,4 J.g⁻¹ e 19,3 J.g⁻¹, para as amostras em exposição em nitrogênio e ar sintético, respectivamente. As diferenças entre os resultados obtidos em atmosfera de ar sintético e nitrogênio se devem a reações de oxidação que ocorrem na amostra, na presença do ar sintético, o que causa influência na curva de DSC da amostra (CANEVAROLO, 2007). Embora a norma estabeleça que o ensaio de DSC seja realizado somente em atmosfera de nitrogênio, para fins de padronização internacional, o ensaio realizado em ar atmosférico teve o objetivo de avaliar os efeitos do oxigênio que estarão presentes durante o processamento.

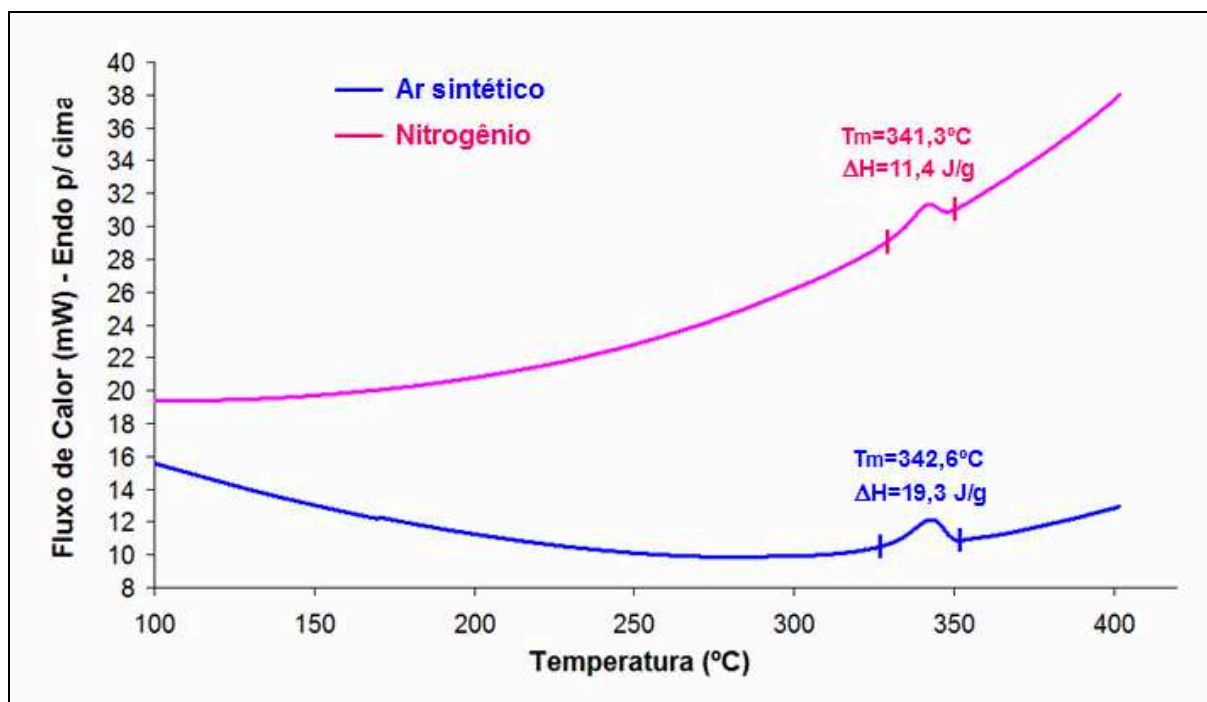


Figura 39 - Curvas DSC da amostra de PEEK em atmosfera de ar sintético e nitrogênio com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.1.2 Análise termogravimétrica

Na Figura 40 é apresentada a curva TGA da amostra do tecido pré-impregnado de PEEK/fibra de carbono com o intuito de se conhecer a temperatura de estabilidade térmica do polímero. Nesta Figura pode-se verificar que a

temperatura inicial da decomposição térmica da amostra ocorreu em 440°C (ponto a), quando exposta em ar sintético, enquanto que a temperatura inicial de decomposição térmica da amostra, quando exposta em atmosfera de nitrogênio, foi de 500°C (ponto b). O início da decomposição térmica da amostra em ar sintético foi menor em relação ao nitrogênio, uma vez que devido à presença do oxigênio do ar sintético, há início do processo de oxidação, fazendo com que ocorra a diminuição de sua massa.

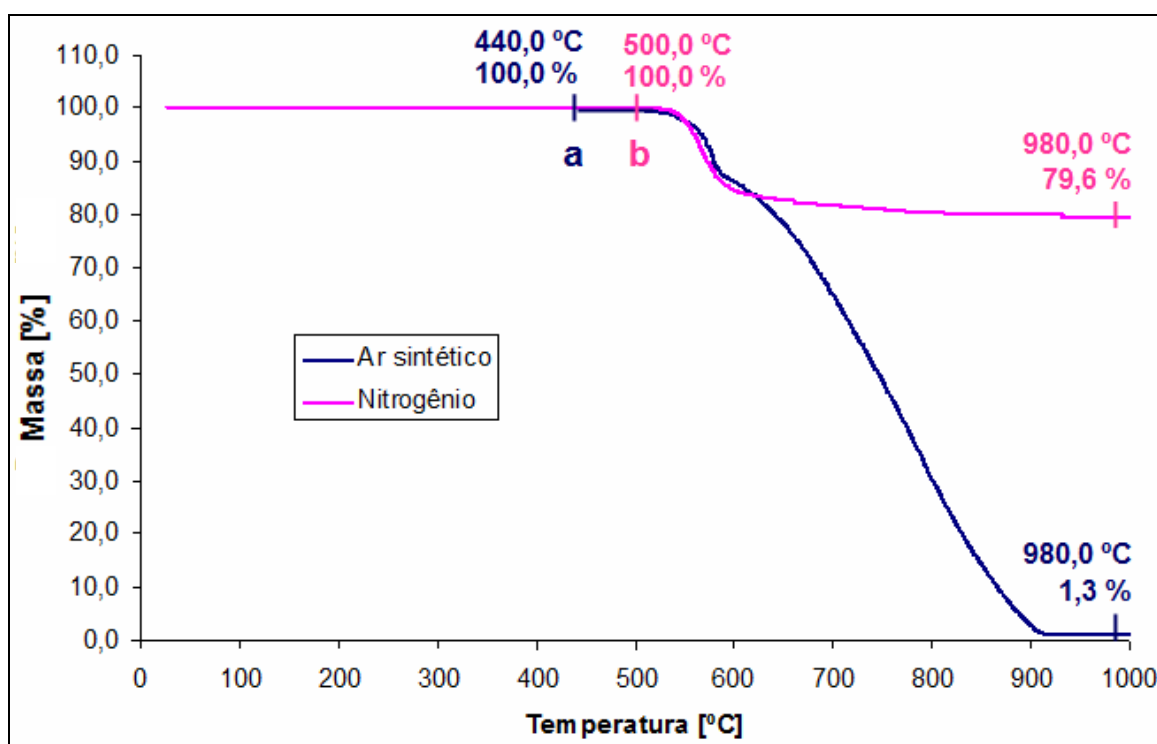


Figura 40 - Curva TGA do tecido pré-impregnado de PEEK / fibra de carbono em atmosfera de ar sintético e nitrogênio.

Na temperatura de 980°C (Figura 40 – atmosfera de nitrogênio), observou-se uma perda de massa de 20,4% (referente à degradação do polímero presente no *preg*) e perda de massa de mais de 98% (referente à degradação do polímero mais a fibra de carbono), quando exposto em atmosfera com ar sintético. A maior perda de massa em atmosfera de ar sintético na temperatura de 980°C deveu-se à reação química do oxigênio com a amostra, envolvendo basicamente a reação química do elemento químico carbono da amostra com o oxigênio, formando dióxido de carbono.

Para se obter mais informações a respeito da degradação térmica do tecido pré-impregnado de PEEK / fibra de carbono, com base nas temperaturas de início de degradação térmica, obtidas na curva TGA da Figura 40, foram realizados dois ensaios de TGA de perda de massa em relação ao tempo de exposição do *prepreg*, nas isotérmicas de 440 e 550 °C, e expostos em atmosfera de ar sintético e nitrogênio, respectivamente. A isotérmica adotada de 550 °C é superior em 50 °C em relação à temperatura encontrada do início da degradação térmica do *prepreg* em nitrogênio, 500 °C, mas os resultados obtidos podem ser considerados mais conservativos, para o tempo do início da degradação térmica do material, pois em isotérmicas inferiores, o tempo do início da degradação tende a ser superior.

Na Figura 41 é apresentada a curva TGA da variação de massa em relação ao tempo de exposição do tecido pré-impregnado de PEEK / fibra de carbono, na isoterma de 440 °C em atmosfera de ar sintético. Durante o tempo de exposição de 42 minutos da amostra de *prepreg* em 440 °C, o material apresentou perda de massa de 0,1%. Após 345 minutos, o *prepreg* manteve 95,8% da massa, enquanto que após 400 minutos, o material apresentou menos de 1,1% de massa. Portanto, pode-se verificar por TGA que o *prepreg* de PEEK / fibra de carbono utilizado mantém sua massa constante em até 42 minutos, quando exposto em ar, à temperatura de 440 °C.

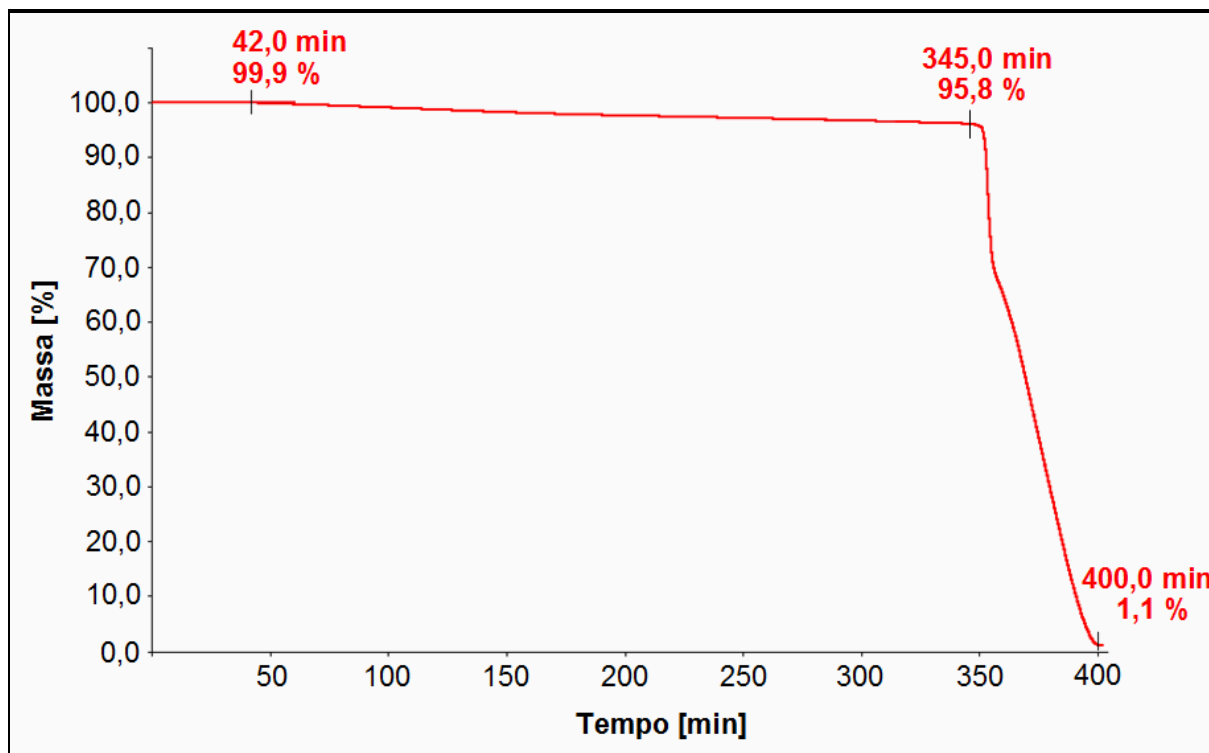


Figura 41 - Curva TGA de variação de massa em razão do tempo de exposição do tecido pré-impregnado de PEEK / fibra de carbono, na isoterma de 440 °C em atmosfera de ar sintético.

Na Figura 42 é apresentada a curva TGA da variação de massa em relação ao tempo de exposição do tecido pré-impregnado de PEEK / fibra de carbono, na isoterma de 550 °C em atmosfera de nitrogênio. Durante o tempo de exposição de 52 minutos da amostra de *prepreg* em 550 °C, o material apresentou perda de massa de 0,5%. Após 353 minutos, o *prepreg* manteve 57,0% da massa, enquanto que após 402 minutos, o material apresentou 49,9% de massa. Portanto, pode-se verificar por TGA que o *prepreg* de PEEK / fibra de carbono utilizado manteve sua massa constante em até 52 minutos, quando exposto em nitrogênio, à temperatura de 550 °C.

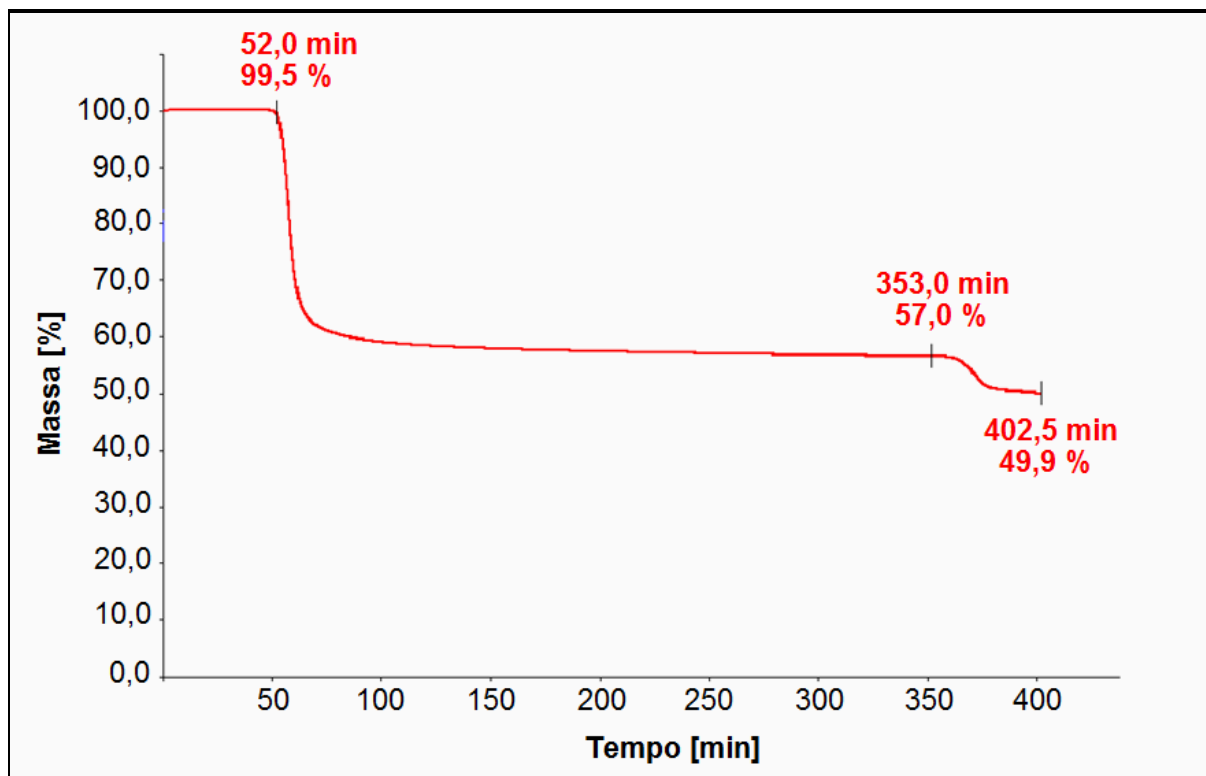


Figura 42 - Curva TGA de variação de massa em razão do tempo de exposição do tecido pré-impregnado de PEEK / fibra de carbono, na isoterma de 550 °C em atmosfera de nitrogênio.

Os resultados apresentados na Figura 40 sugerem que as temperaturas adequadas de processamento não devem ultrapassar 440°C em ar atmosférico e 500°C em atmosfera com nitrogênio, para que não ocorra a degradação do material. Conforme CANEVAROLO (2007), a partir destas temperaturas, além do processo de oxidação, ocorrem processos de desidratação, vaporização, dessorção, redução, entre outros.

De acordo com LEGRAS e JONAS (1990), a estabilidade térmica do PEEK não pode ser obtida apenas por TGA, pois a emissão de voláteis produzidos durante o processo de degradação, o qual é difícil de observar por TGA, pode ser observada antecipadamente em relação ao TGA, pela redução da entalpia de cristalização medida por DSC.

4.2 Microscopia óptica de luz polarizada

As Figuras 43-a e 43-b mostram as micrografias do polímero PEEK extraído do pré-impregnado, obtidas por MOLP nas temperaturas de 360°C e 380°C, com taxas de aquecimento e resfriamento igual a 10°C/min. Na Figura 43-a é possível visualizar as marcas das fibras de carbono (linhas verticais) impressas no polímero, uma vez que foi retirado do pré-impregnado, bem como regiões na cor azul e rosa, típicas de regiões cristalinas vistas por meio de filtros polarizados. A partir das observações do polímero no MOLP, foi possível determinar visualmente que o início da fusão do polímero ocorreu em aproximadamente 360°C (Figura 43-a). A temperatura de fusão do polímero determinada pela técnica DSC é igual a 341,3°C (Figura 38 - DSC), 18,7°C inferior em relação à observada no MOLP (360°C). Isso é devido à limitação de uma técnica baseada na inspeção visual, uma vez que o filme de polímero entre as lamínulas de vidro apresenta certa espessura e por esse motivo há uma inércia térmica do conjunto lamínula + filme polimérico, até que seja observado um filme fundido no microscópio.

A Figura 43-b apresenta o polímero no estado totalmente fundido (390°C), com a presença de alguns fragmentos de fibra de carbono, uma vez que o polímero foi retirado do pré-impregnado por raspagem. O polímero no estado fundido apresenta-se no estado amorfo, e quando visto por meio de filtro polarizado apresenta a cor típica magenta (Figura 43-b).

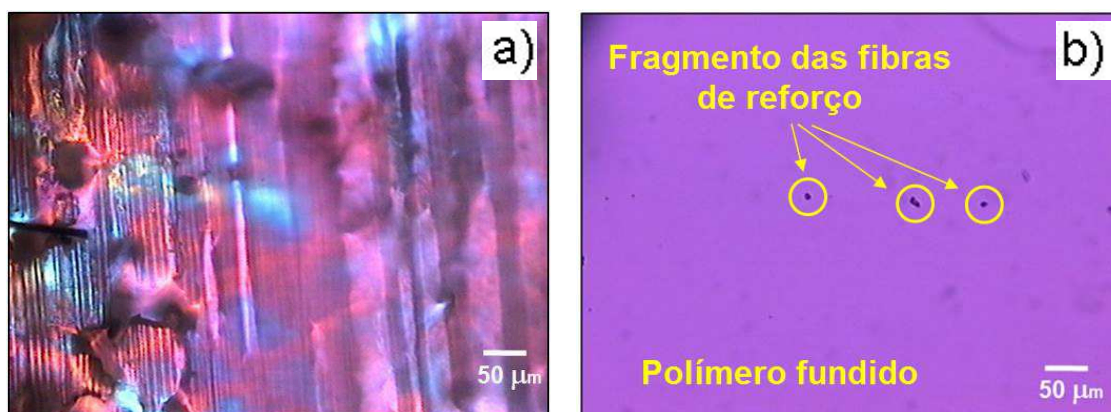


Figura 43 - Microscopia óptica de luz polarizada do polímero PEEK: a) Início da fusão mais evidente apresentado no microscópio óptico – 360°C; b) Polímero totalmente fundido – 380°C.

A importância da realização da seqüência das micrografias mostradas na Figura 44 está baseada na determinação das condições de processamento do

material compósito. Segundo o estudo realizado via DSC e MOLP com taxas de aquecimento de 10°C/min, o polímero inicia a sua fusão na temperatura de 341,3°C (DSC – Figura 38), com visualização via MOLP da fusão em 360°C. Uma vez que nessas temperaturas houve o início da fusão, as moléculas do polímero ainda estão com baixa mobilidade, o que pode não promover uma percolação adequada do polímero entre as fibras de reforço em um processo de moldagem por compressão a quente. Por isso, esses resultados serão considerados na execução do processamento dos compósitos.

As Figuras 44-a, 44-b e 44-c mostram as imagens do processo de resfriamento da amostra com taxa de 10°C/min, obtida via DSC, nas temperaturas de 320°C, 315°C e 310°C, respectivamente.

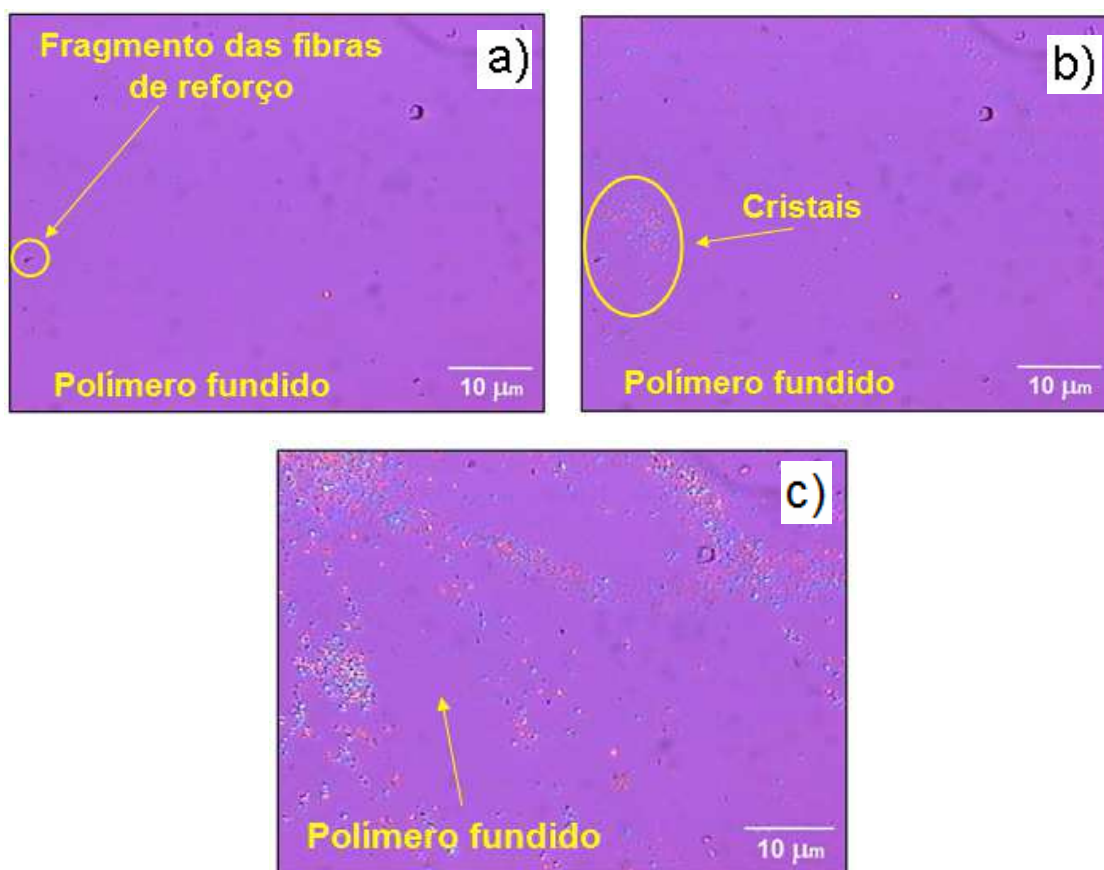


Figura 44 – Micrografias obtidas via MOLP do resfriamento do PEEK com taxa de 10°C/min nas temperaturas de a) 320 °C; b) 315 °C e c) 310 °C.

A Figura 44-a apresenta o surgimento do primeiro cristal da amostra de PEEK em 320°C, quando a amostra é resfriada a partir da fusão. Desta forma, a temperatura de início de cristalização (T_c) mais evidente, visualizada por MOLP, foi a 320 °C. Ao contrário do processo de fusão, onde a temperatura detectada pela

técnica DSC é inferior em relação à MOLP, observada nas Figuras 38 e 43, respectivamente, no processo de resfriamento da amostra ocorre o fenômeno inverso. A temperatura de início de cristalização obtida via DSC é igual a 293,5°C (Figura 38) e a obtida via MOLP (Figura 44-a) é igual a 320°C. Esta diferença se deve aos pequenos cristais formados durante o processo de resfriamento, detectados via microscopia óptica, mas como estão em uma quantidade pequena, não provocam alteração significativa no calor específico da amostra em um nível detectável pelo aparelho de DSC.

4.3 Condições de processamento

O tecido pré-impregnado TowFlex® CPEEK-101, produzido pela empresa Hexcel, não é mais fornecido atualmente, assim como não são disponibilizados atualmente os parâmetros de processamento como: temperatura, tempo de permanência no forno em alta temperatura, taxas de aquecimento e resfriamento, valores de referência para ensaios de resistência dos compósitos obtidos, entre outros (HEXCEL CORPORATION, 2009).

Desta forma, as análises térmicas de MOLP, DSC e TGA foram importantes para a determinação da temperatura de processamento do material pré-impregnado utilizado neste trabalho. O resultado de DSC indicou a temperatura de fusão do PEEK em 342,6 °C, a taxa de aquecimento de 10 °C/min, com a amostra exposta em ar sintético. Para complementar a análise de DSC, foi realizada a análise de MOLP que registrou uma aparente fusão completa do PEEK a partir de 380 °C, a taxa de aquecimento de 10 °C/min e amostra exposta em ar atmosférico. A análise de TGA realizada apontou que o início da decomposição térmica do PEEK, exposto em ar sintético, se inicia em 440 °C. Baseado nestas informações coletadas, foi adotada a temperatura de 400°C como sendo a adequada para a realização do processamento, pois está compreendida acima de 380°C (aparente fusão completa do PEEK obtido do *prepreg* – Figura 43) e abaixo de 440°C (aparente temperatura de início da decomposição térmica do PEEK, em ar atmosférico – Figura 40). Foi verificado pela curva de TGA (Figura 41 - variação de massa do *prepreg* na isoterma de 440°C), que a matriz do *prepreg* não poderia sofrer degradação térmica durante a moldagem por compressão a quente, realizada a temperatura em 400°C por 60

minutos, visto que o ensaio de TGA demonstrou que a redução de massa é desprezível abaixo de 60 minutos, mesmo em 440°C, ou seja, temperatura superior a utilizada no processamento. A temperatura obtida para o processamento do PEEK está de acordo com VIGO e KINZIG (1992), que relatam que o PEEK requer processamento na temperatura de 400°C e com pressão de 10MPa para a adequada consolidação.

Durante a realização do Processamento (I) à pressão de 10 MPa, a prensa de aquecimento utilizada apresentou perda de pressão medida na ordem de 1MPa/min, devido à falha da retenção de óleo do compartimento hidráulico da prensa. Desta forma, o processamento teve prosseguimento adotando-se a compensação da perda de pressão até 10MPa, quando esta atingia 5MPa. A compensação de pressão foi interrompida durante o resfriamento quando a temperatura atingiu 320°C, para assegurar que não fosse aplicado esforço mecânico sobre o compósito quando o polímero apresentasse o início da formação de fase sólida, como observado na Figura 44-a, com o intuito dos cristais não causarem dano ou rompimento nas fibras de reforço durante a consolidação, bem como formação de trincas na matriz polimérica, pois a temperatura de início de cristalização do PEEK, a partir da fusão, foi identificada na literatura (NOHARA, 2005) como sendo 300°C, com taxa de resfriamento de 10°C/min.

No processamento subsequente, Processamento (II), com o problema da perda de pressão já solucionada, foi utilizada a pressão de consolidação de 5 MPa (estável). Como o compósito obtido no Processamento (I) teve espessura média de 4,6mm, utilizando 16 camadas de *prepreg*, no segundo processamento utilizou-se 12 camadas de *prepreg*, com o objetivo de obter laminados de espessura de 3,0mm.

A Tabela 10 apresenta as condições utilizadas para o dois processamentos efetuados dos compósitos de PEEK / fibra de carbono, a partir de tecido *prepreg*. A temperatura utilizada para ambos os processamentos foi de 400 °C, a pressão utilizada no primeiro processamento foi de 10 MPa, com perda de pressão em até 5 MPa, devido à problemas de vedação da prensa e, após a manutenção da prensa para a realização do segundo processamento, foi utilizada a pressão de 5 MPa para a consolidação dos compósitos. A quantidade de camadas de *prepreg* utilizados para o primeiro e o segundo processamento foi 16 e 12, respectivamente. Na Tabela 10 são mostradas as taxas de aquecimento medidas no intervalo entre a temperatura ambiente até 400°C, dividida em intervalos de 100°C, e a taxa de

resfriamento aproximada dos compósitos a partir de 400°C até a temperatura ambiente.

Tabela 10 – Condições utilizadas para o processamento dos compósitos de PEEK/fibra de carbono por moldagem por compressão a quente.

Parâmetros	Processamento (I)	Processamento (II)
Temperatura, °C	400	400
Pressão, MPa	5 (mín.) / 10 (máx.)	5 (constante)
Quantidade de camadas	16	12
Taxa de aquecimento, °C/min		
até 100°C	3,9	6,5
100 a 200°C	2,7	4,0
200 a 300°C	1,9	2,2
300 a 400°C	1,1	1,4
Taxa de resfriamento, °C/min	1,4	1,6

O ciclo termo-mecânico utilizado no processamento do compósito (II) é apresentado na Figura 45. Este ciclo é análogo ao ciclo termo-mecânico para o processamento do compósito (I), com exceção da perda de pressão ocorrida devido à falha mecânica da prensa. O molde foi aquecido a partir da temperatura ambiente (ponto a) até a temperatura de 100 °C (ponto b) a taxa medida de 6,5 °C/min. A partir de 100 até 200 °C (ponto c), a taxa medida foi de 4 °C/min. Entre a faixa de temperatura de 200 a 300 °C (ponto d), a taxa de aquecimento medida foi de 2,2 °C/min, enquanto que de 300 a 400 °C (ponto e), a taxa medida foi de aproximadamente 1,4 °C/min. Os compósitos permaneceram durante 30 minutos em 400°C, sem aplicação de pressão, entre os pontos (e) e (f), com o intuito da matriz polimérica fundida se espalhar e “molhar” todo o reforço. Em seguida, entre os pontos (f) e (g), foi aplicada pressão de 5 MPa, mantendo-se a temperatura de 400°C por mais 30 minutos, para promover uma adequada compactação nos compósitos. No total, as amostras permaneceram durante 60 minutos a temperatura de 400 °C. O aquecimento resistivo dos pratos da prensa foi desligado no ponto (g), para promover o resfriamento natural dos compósitos até atingir a temperatura ambiente, ponto (h), a taxa de resfriamento de 1,6 °C/min.

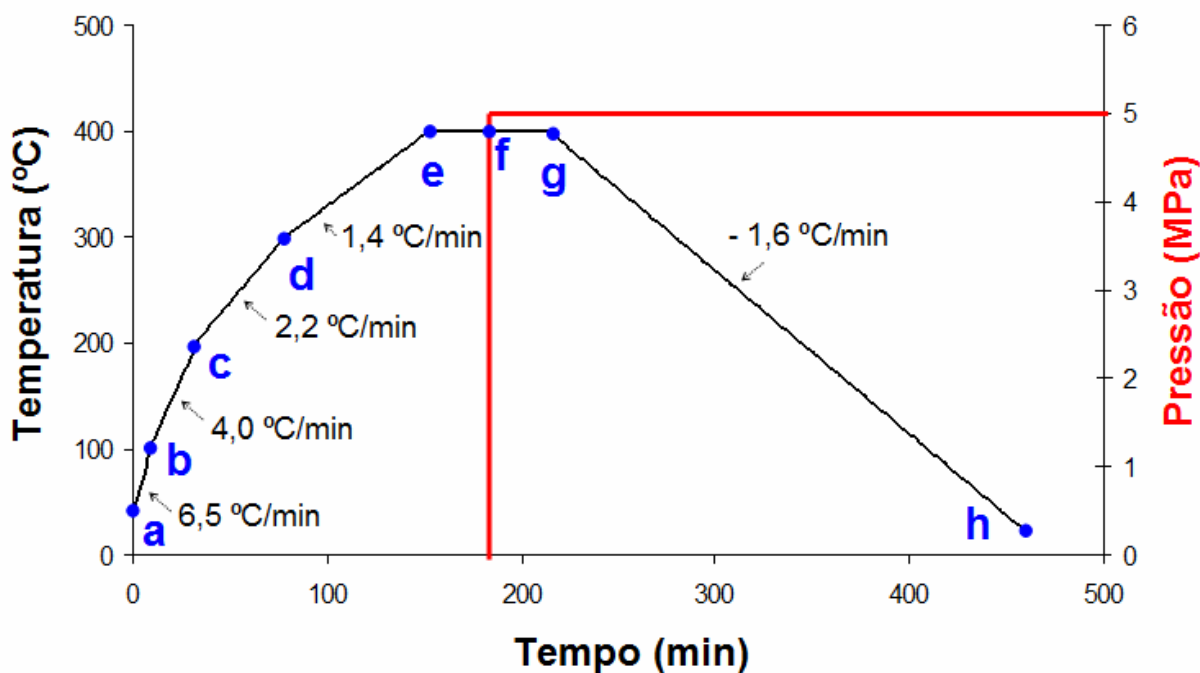


Figura 45 - Ciclo termo-mecânico utilizado na consolidação dos compósitos do Processamento (II).

4.4 Resistência ao cisalhamento interlaminar e digestão ácida dos compósitos processados a 10 MPa

Os compósitos obtidos pelo Processamento (I) foram submetidos a ensaios de resistência ao cisalhamento interlaminar de três pontos “short beam” e digestão ácida, a fim de se obter um comparativo entre a resistência média alcançada pelos corpos-de-prova do processamento (I), processados em 10 MPa, com a porcentagem dos volumes de fibras, matrizes e vazios, medidos pela técnica da digestão ácida.

Os compósitos obtidos do primeiro processamento apresentaram falha por cisalhamento e flexão nos ensaios de ILSS, como mostra a Figura 46. Conforme pode ser visto na extremidade esquerda dos corpos-de-prova, estes falharam por cisalhamento e flexão, pois apresentaram uma aparente deformação plástica no centro com delaminações de camadas do compósito na extremidade, o que valida os resultados obtidos de ILSS, de acordo com a norma ASTM D 2344-06.

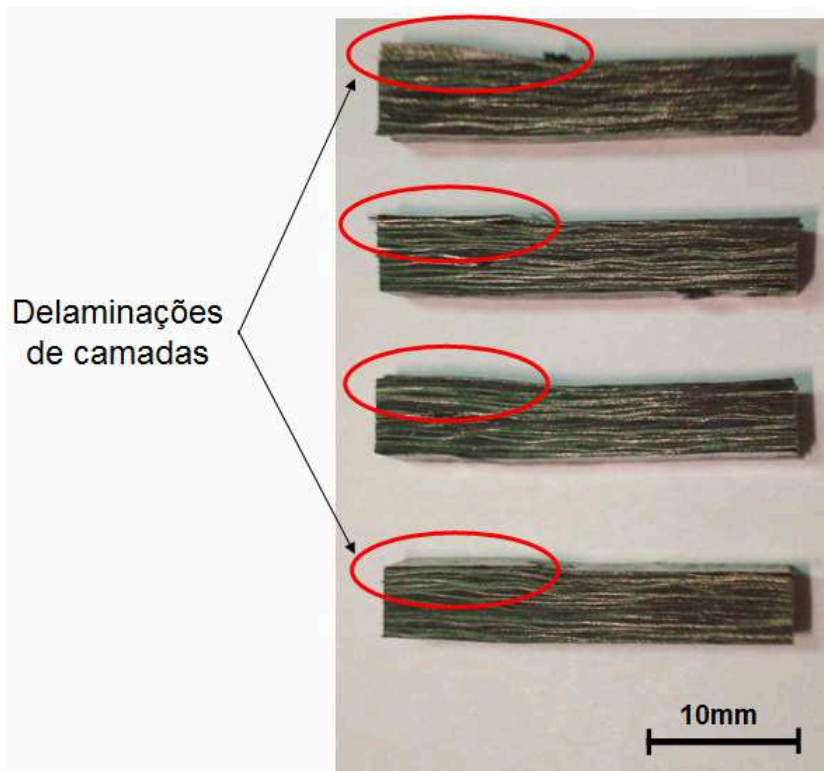


Figura 46 – Modo de falha dos corpos-de-prova resultantes do Processamento (I) ensaiados pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos *short beam*.

O resultado médio obtido da resistência ao cisalhamento interlaminar dos corpos-de-prova do primeiro processamento, Processamento (I), foi de $19,4 \pm 5,4$ MPa. Este valor obtido de resistência ao cisalhamento interlaminar não se aproximou do valor de resistência esperado para compósitos de PEEK / fibra de carbono. De acordo com a literatura, estes compósitos podem atingir valores de resistência ao cisalhamento interlaminar de 117 MPa (LEE, 1991) e, de acordo com DENAULT e VU-KHANH (1993), em seu trabalho envolvendo processamento por moldagem por compressão a quente a partir de *prepregs* de PEEK/fibra de carbono, quando ocorre uma suficiente distribuição e molhagem das fibras pela resina durante o processamento, o mínimo valor de ILSS não é inferior a 42MPa. O referido autor utilizou um tecido pré-impregnado unidirecional, com fibras de carbono AS4, impregnados com polímero de PEEK, na configuração $[0,90]_S$, fornecido pela empresa “Cytex Industries Inc.”.

Os ensaios de digestão ácida realizados nos compósitos do primeiro processamento apresentaram porcentagem em massa de fibras igual a 71,58 %, enquanto que a porcentagem em massa de matriz calculada foi de 28,42 %. A partir

do conhecimento da massa específica do compósito do Processamento (I) ($\rho_{\text{compósito}} = 1,57 \text{ g/cm}^3$), massa específica da matriz polimérica ($\rho_{\text{matriz}} = 1,31 \text{ g/cm}^3$) (MAZUR *et al.*, 2008) e da massa específica das fibras de carbono ($\rho_{\text{fibras}} = 1,79 \text{ g/cm}^3$) (HEXCEL CORPORATION, 2010), determinou-se a percentagem volumétrica de fibras de 62,92 % e matriz de 34,13 %, mostrados na Tabela 09, a partir da Equação (1). As percentagens de massa de fibras e matrizes, obtidas a partir do tecido pré-impregnado e dos compósitos processados, podem ser comparadas entre si, de forma direta. Na Tabela 11 é mostrado que a percentagem de massa de fibras do compósito (I) aumentou em 9,5 % em relação ao tecido pré-impregnado utilizado, enquanto que a percentagem de massa de matriz do compósito (I) reduziu em 9,5 %, em relação ao tecido pré-impregnado. A proporção de fibras de reforço / matriz obtida no tecido pré-impregnado, de 62,08 / 37,92, respectivamente, está próximo do valor especificado pelo fabricante, que é 60 / 40. A mesma proporção de fibras de reforço / matriz, considerada no compósito (I), foi de 71,58 / 28,42, respectivamente, que difere em 9,5 %, em relação ao tecido pré-impregnado. A soma das frações volumétricas da matriz, fibras e vazios é igual a 100%, portanto, com os resultados do volume de fibras e matriz obtidos, chega-se à percentagem do volume de vazios do lote do Processamento (I), de 2,95%.

Tabela 11 – Comparativo dos valores de massa e volume de matriz / reforço obtidos a partir da técnica de digestão ácida durante o primeiro processamento.

Descrição	Tecido Pré-impregnado	Compósito I (5 a 10 MPa)
Esp. x Larg. x Comp. [cm]	-	0,30 x 1,04 x 4,98
Massa inicial (fibra + matriz) [g]	2,99	2,44
Massa fibras (após digestão) [g]	1,86	1,75
% massa de fibras	62,08	71,58
% massa de matriz	37,92	28,42
Volume compósito [cm ³]	-	1,55
Massa matriz [g]	1,13	0,69
Massa específica compósito [g/cm ³]	-	1,57
Massa específica fibras de carbono [g/cm ³]	1,79	1,79
% Volume de Fibras	-	62,92
Massa específica da matriz [g/cm ³]	1,31	1,31
% Volume de Matriz	-	34,13
% Volume de Vazios	-	2,95

O valor obtido do volume de vazios do compósito (I), de 2,95 %, está próximo do valor aceitável para aplicações rigorosas de qualidade e desempenho com os materiais compósitos, pois um nível de 2% de vazios é tipicamente considerado aceitável (STRONG, 1989). Entretanto, o nível aceitável de vazios pode ser diferente dependendo do material, aplicação e tipo de carregamento e os tipos de descontinuidades aceitáveis dependem da aplicação do produto. Em alguns casos, a aceitação é embasada em normas estabelecidas pelo fabricante e/ou pelo usuário do compósito (ALMEIDA e NOGUEIRA NETO, 1994). O limite máximo aceitável do volume de vazios, para aplicações de compósitos em peças como gargantas de tuberias e proteções térmicas de reentrada atmosférica de foguetes, é de 5% (PARDINI e GONÇALVES, 2009).

A diminuição de 9,5 % da porcentagem de massa da matriz, observada nos resultados da digestão ácida, também foi notada visualmente pelo aparente excesso de polímero solidificado nas bordas do Compósito (I), processado a 10 MPa. Cascas rígidas do polímero de PEEK solidificadas nas bordas do compósito se destacavam da camada escura quebradiça do desmoldante carbonizado, feito à base de vaselina e grafite, aplicado previamente ao processamento na interface entre o molde e o tecido pré-impregnado. Na Figura 47 é apresentada uma representação da transferência observada de matriz polimérica para as bordas dos compósitos processados em 10 MPa. A resina presente no tecido pré-impregnado, na proporção de reforço / matriz de 60 / 40, respectivamente, era aparentemente expelida da região central do *prepreg* para as extremidades, possivelmente devido a um excesso de pressão utilizada. Este resultado observado, conduziu a realização do segundo processamento em 5 MPa, de forma a se avaliar os efeitos da pressão nos resultados de ILSS, a serem correlacionados com os dados da digestão ácida.

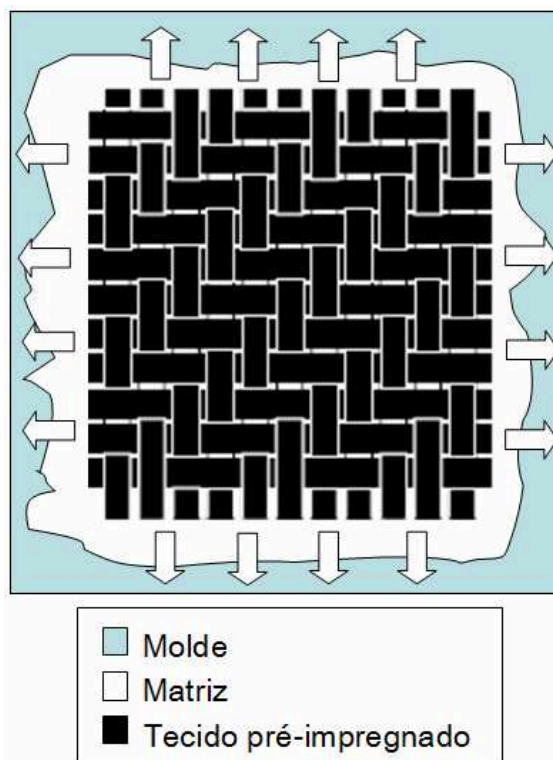


Figura 47 – Representação da transferência observada de matriz para as bordas dos compósitos, processado por moldagem por compressão a quente em 10 MPa.

4.5 Resistência ao cisalhamento interlaminar e digestão ácida dos compósitos processados a 5 MPa

Os compósitos obtidos pelo Processamento (II) foram submetidos a ensaios de resistência ao cisalhamento interlaminar de três pontos “short beam” e digestão ácida, a fim de se obter um comparativo entre a resistência média alcançada pelos corpos-de-prova do processamento (II), processados em 5 MPa, com a porcentagem dos volumes de fibras, matrizes e vazios, medidos pela técnica da digestão ácida.

Os compósitos obtidos do segundo processamento apresentaram falha por cisalhamento e flexão nos ensaios de ILSS, como mostra a Figura 48. Conforme pode ser visto na extremidade esquerda dos corpos-de-prova, estes falharam por cisalhamento e flexão, pois apresentaram uma aparente deformação plástica no centro com delaminações de camadas do compósito na extremidade, o que valida os resultados obtidos de ILSS, de acordo com a norma ASTM D 2344-06.

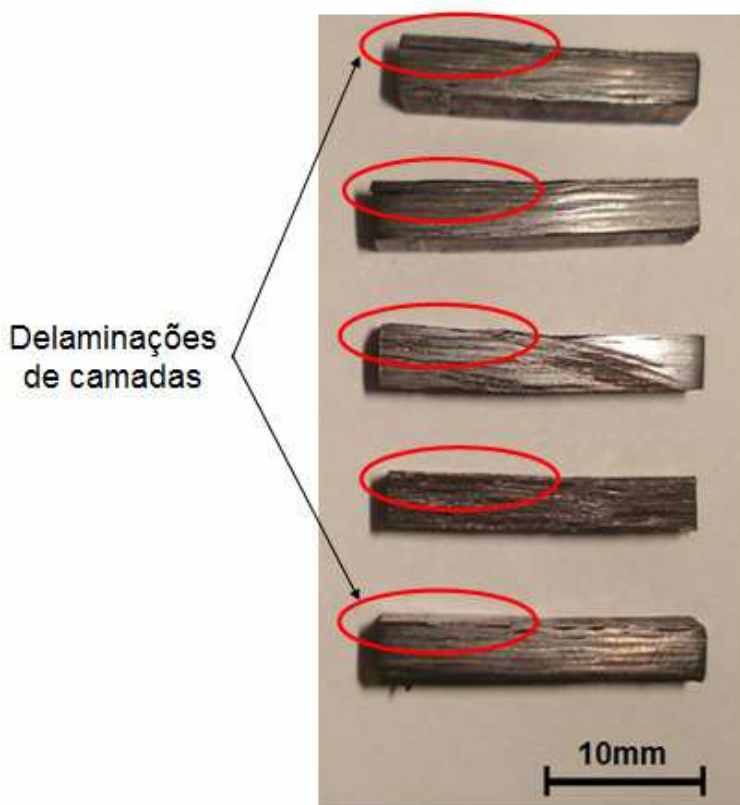


Figura 48 – Modo de falha dos corpos-de-prova resultantes do Processamento (II) ensaiados pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos *short beam*.

O resultado médio obtido da resistência ao cisalhamento interlaminar dos corpos-de-prova do segundo processamento, Processamento (II), foi de $14,7 \pm 2,4$ MPa. Este valor obtido de resistência ao cisalhamento interlaminar foi inferior ao obtido pelo primeiro processamento, de $19,4 \pm 5,4$ MPa, e também não se aproximou do valor de resistência esperado para compósitos de PEEK / fibra de carbono, citados na literatura entre 42 e 117 MPa (LEE, 1991; DENAULT e VU-KHANH, 1993).

Os ensaios de digestão ácida realizados nos compósitos do segundo processamento apresentaram porcentagem em massa de fibras igual a 71,51 %, enquanto que a porcentagem em massa de matriz calculada foi de 28,49 %. A partir do conhecimento da massa específica do compósito do Processamento (II) ($\rho_{\text{compósito}} = 1,50 \text{ g/cm}^3$), massa específica da matriz polimérica ($\rho_{\text{matriz}} = 1,31 \text{ g/cm}^3$) (MAZUR *et al.*, 2008) e da massa específica das fibras de carbono ($\rho_{\text{fibras}} = 1,79 \text{ g/cm}^3$) (HEXCEL CORPORATION, 2010), determinou-se a porcentagem volumétrica de fibras de 59,83 % e matriz de 32,57 %, mostrados na Tabela 10, a partir da Equação

(1). Na Tabela 12 é mostrado que a porcentagem de massa de fibras do compósito (II) aumentou em 9,43 % em relação ao tecido pré-impregnado utilizado, enquanto que a porcentagem de massa de matriz do compósito (II) reduziu em 9,43 %, em relação ao tecido pré-impregnado. A proporção de fibras de reforço / matriz obtida no tecido pré-impregnado, de 62,08 / 37,92, respectivamente, está próximo do valor especificado pelo fabricante, que é 60 / 40, no entanto, a mesma proporção de fibras de reforço / matriz, considerada no compósito (II), foi de 71,51 / 28,49, respectivamente, que difere em 9,43 %, em relação ao tecido pré-impregnado. A soma das frações volumétricas da matriz, fibras e vazios é igual a 100%, portanto, com os resultados do volume de fibras e matriz obtidos, chega-se à porcentagem do volume de vazios do lote do Processamento (II), de 7,6 %.

Tabela 12 – Comparativo dos valores de massa e volume de matriz / reforço obtidos a partir da técnica de digestão ácida durante o segundo processamento.

Descrição	Tecido Pré-impregnado	Compósito II (5 MPa)
Esp. x Larg. x Comp. [cm]	-	0,44 x 1,10 x 4,49
Massa inicial (fibra + matriz) [g]	2,99	3,27
Massa fibras (após digestão) [g]	1,86	2,34
% massa de fibras	62,08	71,51
% massa de matriz	37,92	28,49
Volume compósito [cm ³]	-	2,18
Massa matriz [g]	1,13	0,93
Massa específica compósito [g/cm ³]	-	1,50
Massa específica fibras de carbono [g/cm ³]	1,79	1,79
% Volume de Fibras	-	59,83
Massa específica da matriz [g/cm ³]	1,31	1,31
% Volume de Matriz	-	32,57
% Volume de Vazios	-	7,60

O valor obtido da porcentagem do volume de vazios para os compósitos do segundo processamento, de 7,6 %, realizado com pressão de 5 MPa, é 2,5 vezes maior do que o obtido nos compósitos do primeiro processamento, realizado com pressão de 10 MPa. Ao comparar os resultados do volume de vazios obtidos nos compósitos com a pressão aplicada no ciclo de processamento, pôde-se observar que o processamento em pressão de 10MPa proporcionou compósitos com melhor qualidade do ponto de vista de menor porcentagem de volume de vazios, do que os compósitos processados em pressão de 5MPa. No quesito de resistência ao cisalhamento interlaminar, o processamento em 10MPa também proporcionou maior

resistência, em comparação aos compósitos processados em 5MPa, embora ambos tenham alcançado valores bem inferiores ao esperado, baseado nos dados publicados pela literatura (LEE, 1991; DENAULT e VU-KHANH, 1993).

Era esperado que os baixos valores de ILSS obtidos nos compósitos fossem devido a um alto volume de vazios, no entanto, os resultados mostram que o volume de vazios é relativamente pequeno. Foi observado que o corte das camadas de tecido pré-impregnado, realizado com uma guilhotina comum, causou desprendimento de alguns cabos das bordas do *prepreg*. A falta de alguns cabos nas extremidades das camadas do *prepreg* utilizada no empilhamento reduziu a área útil para extração dos corpos-de-prova após o compósito ter sido processado, pois os cabos de 12.000 filamentos e diâmetro da fibra de 7,1 μm , que possuem seção transversal com área de 0,48 mm^2 , eram relativamente grandes se comparado a pequena dimensão dos corpos-de-prova, que foi de 50 x 50 mm (comprimento x largura).

4.6 Análise térmica dinâmico-mecânica

Os gráficos das Figuras 49 e 50 descrevem os resultados da análise de DMTA realizada nos corpos-de-prova do Processamento (I) e (II), respectivamente. A curva em verde, azul e marrom representam as variações ocorridas nas amostras referentes ao módulo de armazenamento (E'), módulo de dissipação viscosa (E'') e fator de perda ($\tan\delta=E''/E'$) em função da temperatura, respectivamente.

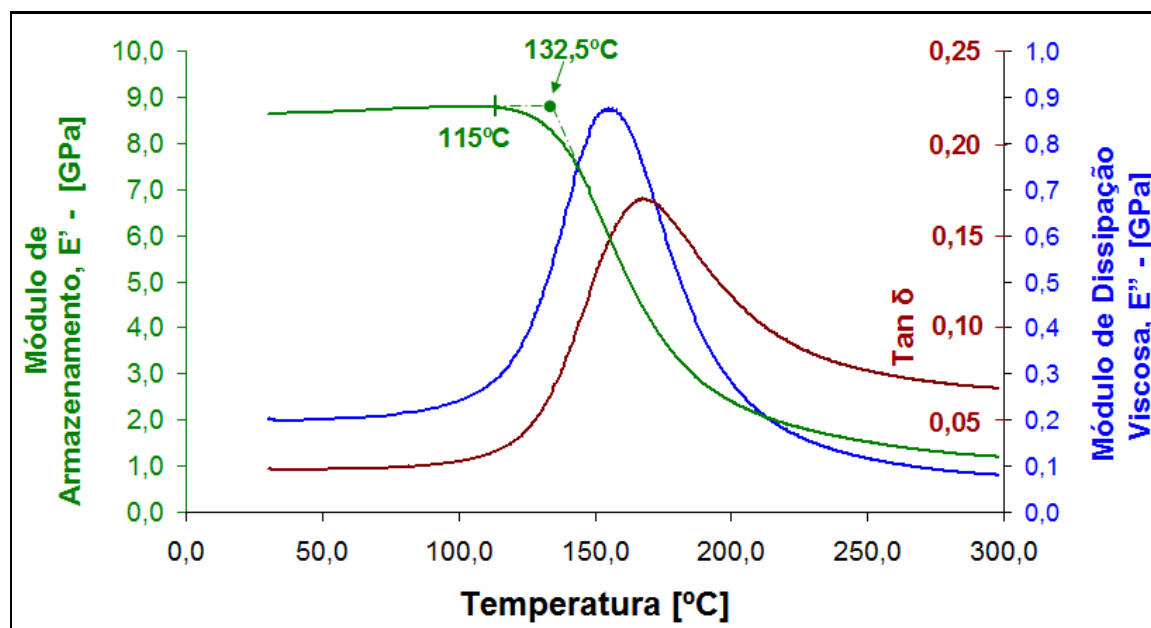


Figura 49 – Gráfico de DMTA dos compósitos resultantes do Processamento (I).

Pode-se verificar pelo gráfico da Figura 49 que o módulo de armazenamento E' não apresenta decréscimo até a temperatura a cerca de 115 °C, quando a partir desta temperatura começa a apresentar contínuo decréscimo. A partir de 115 °C o compósito (I) entrou na região de transição vítrea, ocasionando aumento no módulo de dissipação viscosa (E'') e na curva de $\tan\delta$. A temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos produzidos pelo Processamento (I), medido pela intersecção das linhas tangentes da curva de E' , conforme a norma ASTM 7028-07, foi de 132,5 °C. Segundo (COSTA *et al.*, 2003), pode-se considerar a temperatura de 115°C como a temperatura máxima de aplicação de cargas dinâmicas para uso deste compósito em fins estruturais, sem que haja alteração de suas propriedades mecânicas, ocasionadas por fadiga.

Pode-se verificar pela Figura 50 que a temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos produzidos pelo Processamento (II) foi de 143,7 °C, determinada pela curva de (E'), conforme a norma ASTM 7028-07. De acordo com a literatura (MAZUR *et al.*, 2008), a T_g do polímero PEEK é de 143 °C. Pode ser notado que até a temperatura de 118°C não apresenta decréscimo do módulo de armazenamento (E'). De acordo com (COSTA *et al.*, 2003), a temperatura de 118 °C pode ser considerada como a temperatura máxima de aplicação de carga para uso intermitente para o compósito (II), próximo do obtido para o compósito do processamento (I).

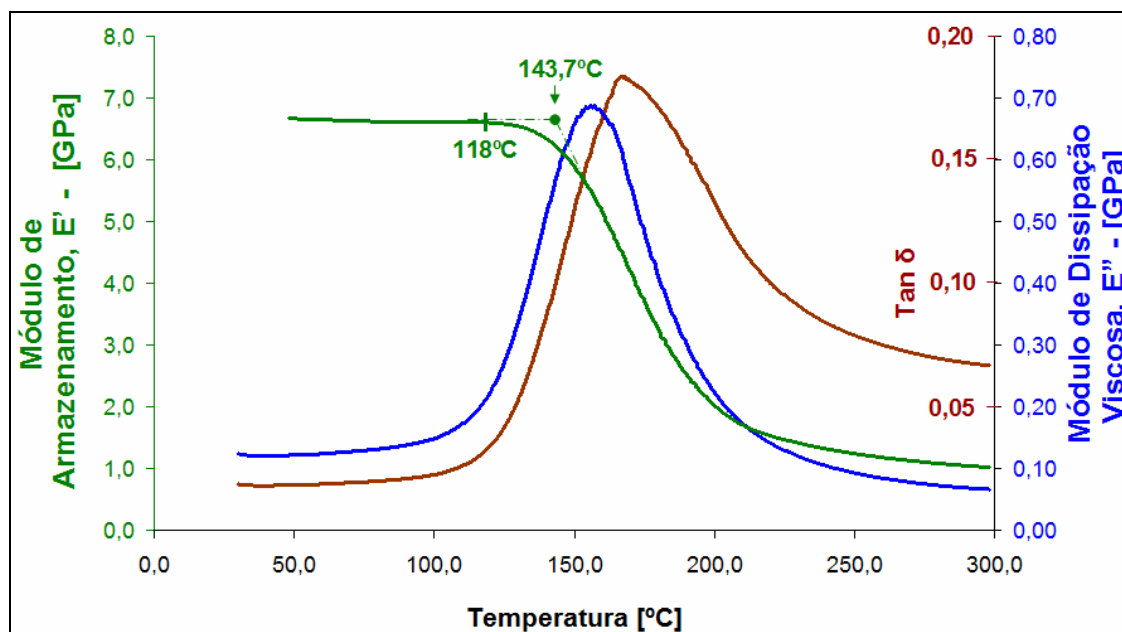


Figura 50 – Gráfico de DMTA dos compósitos resultantes do Processamento (II).

É possível notar pelas Figuras 49 e 50 que a amplitude das curvas do módulo de armazenamento (E') e do módulo de dissipação viscosa (E'') dos compósitos resultantes do Processamento (I) foram 30% maiores do que o obtido para os compósitos do Processamento (II). Entretanto, a amplitude do fator de perda ($\tan\delta$) dos compósitos do Processamento (I) foi 6% menor do que para os compósitos do Processamento (II). Esses dados se explicam pela diferença da quantidade de camadas de tecido pré-impregnados entre os dois processamentos (dezesseis camadas no Processamento (I) e doze camadas para o Processamento (II)) tornando o primeiro mais rígido devido ao maior volume de fibras. O valor da $\tan\delta$ ($= E''/E'$) é uma medida do grau de amortecimento mecânico e, quanto mais dúctil ou tenaz o material, maior o seu grau de amortecimento (GATTI, SILVA e TARPANI, 2006).

5. CONCLUSÕES

Para a determinação do ciclo de processamento do compósito termoplástico de PEEK / fibras de carbono empregado neste trabalho foram utilizadas técnicas de análises térmicas, como: DSC, TGA e DMTA e análises microscópicas, tais como: microscopia óptica e microscopia óptica de luz polarizada. Estas análises foram importantes para a determinação dos valores de T_g , T_m e T_c da matriz de PEEK, fundamentais para a realização do ciclo de processamento via moldagem por compressão a quente.

Ao combinar as técnicas de DSC e MOLP, obteve-se dados mais precisos sobre a temperatura ideal de processamento dos compósitos. Por meio da técnica de MOLP e TGA pôde-se verificar que seria recomendável realizar o processamento de compósitos de PEEK/fibra de carbono acima da temperatura de 380°C, devido à fusão aparente de todos os cristais, e abaixo de 440°C devido ao início da degradação térmica do polímero, desta forma, o processamento dos compósitos foi realizado a temperatura de 400°C. Foi verificado pela curva de TGA (Figura 41 - variação de massa do *prepreg* na isoterma de 440°C), que a matriz do *prepreg* não poderia sofrer degradação térmica durante a moldagem por compressão a quente, realizada a temperatura em 400°C por 60 minutos, visto que o ensaio de TGA demonstrou que a redução de massa é desprezível abaixo de 60 minutos, mesmo em 440°C, ou seja, temperatura superior a utilizada no processamento.

Os ensaios de DMTA, por meio da curva do módulo de armazenamento (E'), mostraram que os compósitos obtidos de PEEK / fibra de carbono apresentaram uma temperatura máxima recomendável para uma aplicação de cargas estruturais intermitentes abaixo de 115 °C, devido ao seu comportamento elástico nesta zona de temperatura. Acima desta temperatura, o decréscimo da curva de (E') indicou uma relaxação das cadeias do polímero, associado ao comportamento viscoso do polímero.

Foi constatado pela técnica de digestão ácida, a partir da diferença entre a porcentagem de massa da matriz dos compósitos processados e o *prepreg*, que o processamento dos compósitos influenciou a redução da porcentagem de massa da matriz em torno de 10%. Esta redução da porcentagem de massa da matriz pode estar associada ao pequeno tamanho das cavidades do molde (50x50mm) para

produzir corpos-de-prova a partir do *prepreg* utilizado (com cabos de 12.000 filamentos).

As bordas do tecido geralmente se desprendiam nas extremidades ao se recortar as camadas do tecido, ocasionando a falta de *prepreg* nas bordas das camadas utilizadas no empilhamento. Desta forma, durante a aplicação do ciclo de pressão e temperatura, a matriz do polímero foi expelida da região central para as extremidades do compósito, que possuía vazios causados pela falta de *prepregs* nestas extremidades. Os corpos-de-prova foram obtidos da região central dos compósitos, a fim de evitar o efeito dos vazios de *prepregs* nas extremidades. No entanto, estes vazios influenciaram na redução da porcentagem de massa da matriz, devido ao tamanho insuficiente dos corpos-de-prova processados.

Os compósitos obtidos a partir do processamento realizado com pressão de consolidação de 10MPa apresentaram resistência ao cisalhamento interlaminar de 19,4 MPa, enquanto que com processamento a 5MPa, apresentaram resistência de 14,7 MPa, para proporções aproximadas de 60/35/5 do volume de fibra/matriz/vazios. No entanto, não obtiveram os valores de resistência esperados para esse material, indicados pela literatura entre 42 a 117 MPa (LEE, 1991; DENAULT e VU-KHANH, 1993), devido, provavelmente, à perda de massa de 10% causada pelo tamanho insuficiente do molde para processamento de *prepregs* com cabos de 12.000 filamentos.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar os mesmos ciclos de processamento empregados neste trabalho a partir do PEEK em forma de filme, aplicados sobre o mesmo tipo de tecido de reforço, com intuito de verificar a influência da matéria-prima sobre os valores de resistência ao cisalhamento interlaminar;
- Realizar novos processamentos utilizando um molde de consolidação diferente do utilizado, para produzir corpos-de-prova de maior dimensão, com tecido *prepreg* de PEEK / fibra de carbono nas mesmas condições de temperaturas e pressões, a fim de estudar a influência da área do molde utilizado para o processamento.

5.2 PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA

SANTANA, F. A.; NOHARA, E. L. Estudo do processamento de compósitos termoplásticos a partir de pré-impregnados PEEK/fibra de carbono por moldagem por compressão a quente. In: VI Workshop Universidade-Empresa em Automação Industrial, Energia, Materiais e Processos, Produção. Taubaté, 2010. Anais... VI Workshop Universidade-Empresa em Automação Industrial, Energia, Materiais e Processos, Produção.

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 BIBLIOGRÁFICAS

AIR FORCE TECHNOLOGY. F-22A Raptor advanced tactical fighter aircraft. Disponível em: <<http://www.airforce-technology.com/projects/f22/>>. Acesso em: 20 junho de 2010.

ALMEIDA, S. F. M.; NOGUEIRA NETO, Z. S. - Composite Structures, 28, p. 130, 1994.

ASTM D 2344-06 Standard test method for apparent interlaminar shear strength of parallel fiber composites by short-beam method. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 2006.

ASTM D 3171-84 Standard test method for fiber content of resin-matrix composites by matrix digestion. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1984.

ASTM D 3418-03 Standard test method for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 2003.

ASTM D 7028-07 Standard test for glass transition temperature (DMA T_g) of polymer matrix composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA). Pennsylvania, 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/noticias03.html>>. Acesso em: 4 março de 2010.

BELAND, S. High performance thermoplastic resins and their composites. New Jersey: William Andrew Noyes, 1990.

BERSEE, H.E.N. Thermoplastic composites. proceeding of the first Cetex Conference – Delft University of Technology, Netherlands, p. VII-X, 2006.

BOTELHO, E. C.; FIGIEL, L.; LAUKE, B.; REZENDE, M. C. Mechanical behavior of polyamide / carbon fiber composites manufactured by compression molding. 1^o International Conference on Science and Technology of Composite Materials, Mar del Plata, Argentina, p. 205, 2001.

BOYD, J. Bismaleimide Composites Come of Age, BMI Science and Applications, vol. 35, p. 13-22, 1999.

CALLISTER, W.D. Fundamentals of materials science and engineering. John Wiley & Sons, Inc., 2001.

CALLISTER, W.D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. John Wiley & Sons, Inc., 2008.

CAMPBELL, F.C. Manufacturing technology for aerospace structural materials. Elsevier Science Ltd, 2006.

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

CENIPA. Prevenção de acidentes: o perigo aviário. Disponível em: <<http://clubeceu.com.br/site/download/periavia.pdf> >. Acesso em: 20 junho de 2010.

COGSWELL, F. N. Thermoplastic aromatic polymer composites: a study of the structure, processing and properties of carbon fibre reinforced PEEK and related materials. Butterworth-Heinemann Ltd, 1992.

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

CYTEC INDUSTRIES. Cytec engineered materials. Disponível em: <<http://www.cytec.com/engineered-materials/thermoplastics.htm>>. Acesso em: 4 agosto de 2009.

COSTA, M. L.; PAIVA, J. M. F.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. Avaliação térmica e reológica do ciclo de cura do pré-impregnado de carbono / epóxi. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 3, p.188-197, 2003.

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

ÉIRE COMPOSITES. Thermoplastic composites – Autoclave manufacturing of TPCs. Disponível em: <http://www.eirecomposites.com/Thermoplastic_Composites.pdf>. Acesso em: 19 julho de 2010.

EUROPEAN PATENT OFFICE. EPO – Advanced esp@cenet search. Disponível em: <<http://ep.espacenet.com>>. Acesso em 23 agosto de 2010.

EVONIK INDUSTRIES. Business line of high performance polymers, 2009. Disponível em: <<http://www.vestakeep.com/product/vestakeep/en/about/Pages/default.aspx>>. Acesso em: 31 agosto de 2009.

GAO, SL.; KIM, JK. Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1: Crystallinity and interface adhesion. Elsevier Science Ltd, 2000.

GATTI, M. C. A.; SILVA, R. V.; TARPANI, J. R. Análise térmica do laminado PEEK / carbono submetido a diferentes rotas de processamento. *Revista Matéria*, v. 11, p. 332-339, 2006.

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

HEXCEL CORPORATION (Estados Unidos da América). Robert Buyny e Caren Olesen. Toughened Resin Systems for Composite Applications. US5248711A, 28 setembro 1993.

HEXCEL CORPORATION. Hexcel prepreg technology, 2010. Disponível em: <<http://www.scribd.com/doc/29291617/Hexcel-Prepreg-Technology>>. Acesso em: 26 fevereiro de 2010.

HEXCEL REINFORCEMENTS (França). Jean-Marc Beraud, Jean-Florent Lamethe e Jean-Christophe. Novel reinforcement materials, suitable for the constitution of composite parts. WO2010046609A1, 29 abril 2010.

IVANOV D. A.; LEGRAS R.; JONAS A. M. The crystallization of poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK): reorganization processes during gradual reheating of cold-crystallized samples. Polymer, volume 41, p. 3719-3727, 2000.

JAMES, E.; BRADDON, N.; FRASER, S. Crystallinity in polymers. Department of materials science and metallurgy, University of Cambridge, UK. Disponível em: <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymers/printall.php>>. Acesso em: 20 junho de 2010.

JENKINS, M. J.; HAY, J. N.; TERRILL, N. J. Structure evolution in melt crystallised PEEK. Polymer, volume 44, p. 6781-6787, 2003.

KUETERMAN, T. P. Advanced manufacturing of thermoplastic composites. American Society for Metals - ASM Conference Proc., Advanced Composites 2-4, 1985.

LEE, S. M. International encyclopedia of composites. VCH publishers, vol. 6, 1991.

LEGRAS, R.; JONAS, A. Thermal stability and crystallization of poly(aryl ether ether ketone). Polymer. Volume 32, p.2691-2706, 1990.

LU, S. X.; CEBE, P.; CAPEL, M. Thermal stability and thermal expansion studies of PEEK and related polyimides. Polymer, volume 37, p. 2999-3009, 1996.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica. E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001.

MAGAGNIN FILHO, N. Uma introdução a placas laminadas constituídas de materiais compostos em fibras longas. Semina: Ci. Exatas/Tecnol. Londrina, v. 21, n. 4, p. 95-108, dez. 2000.

MAZUR, R. L.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. Avaliações térmica e reológica da matriz termoplástica PEKK utilizada em compósitos aeronáuticos. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 3, p. 237-243, 2008.

MEHMET-ALKAN, A. A.; HAY, J. N. The crystallinity of poly(ether ether ketone). Polymer, Volume 33, p.3527-3530, 1992.

MEI, Z.; CHUNG D. D. L. Cold-crystallisation of polyphenylene sulphide, studied by measuring the electrical resistance of a carbon-fibre polyphenylene-sulphide-matrix composite. Polymers & Polymer Composites, v.8, p.319-324, 2000.

MIL-HDBK-17-3F. Composite materials handbook: polymer matrix composites materials usage, design and analysis, vol. 3, 2002.

NING, H.; VAIDYA, V.; JANOWSKI, G.M.; HUSMAN, G. Design, manufacture and analysis of a thermoplastic composite frame structures for mass transit. Elsevier Science Ltd, 2006.

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, 2005.

NOHARA, L. B.; NOHARA, E. L.; MOURA, A. Study of crystallization behaviour of poly(phenylene sulfide). Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, p.104-110, 2006.

OFFRINGA, A. Thermoplastic composites – rapid processing applications. Composites, v. 27 A, p. 329-336, 1996.

PARDINI, L. C.; GONÇALVES, A. Processamento de compósitos termoestruturais de carbono reforçado com fibras de carbono. Journal of aerospace technology and management, vol.1, n.2, 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.

OFFRINGA, A. Thermoplastics in aerospace, a stepping stone approach. Proceeding of the first Cetex Conference – Delft University of Technology, Netherlands, p. 1-13, 2006.

PARKER HANNIFIN CORPORATION (Estados Unidos da América). Todd Fullner, Geoffrey Zhang e Joseph Marban. Dielectric Fittings. IPN WO2006049956, 11 maio 2006.

PBI PERFORMANCE PRODUCTS, INC. Polybenzimidazole parts, 2008. Disponível em: <http://www.pbigold.com/en/applications/pbi_parts>. Acesso em: 16 junho de 2010.

PRODUCT DESIGN & DEVELOPMENT. Magazine Time-to-Market. New Jersey: Advantage Business Media, p. 22, 2010.

REVISTA PLÁSTICO MODERNO. Edição nº 402, abril de 2008. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/revista/pm402/plastico-especiais/plasticos-especiais01.html>>. Acesso em: 13 junho de 2010.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. High performance solutions. Sup Composites, 2009. Disponível em: <http://www.supcomposites.com.br/page_12.html>. Acesso em: 3 março de 2010.

ROJAS, B. J.; PEREIRA, F. R.; CARVALHO, G.; CELLA, N. Estudo de ensaios termogravimétricos. Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas (ABCM) – Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica (CREEM), 2004.

SARASUA, J. R.; POUYET, J. Dynamic mechanical behaviour and interphase adhesion of thermoplastic (PEEK, PES) short fiber composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 11, 1998.

SILVA, J. F. M. G. Pré-impregnados de matriz termoplástica: fabrico e transformação por compressão a quente e enrolamento filamentar. Tese de doutorado – Universidade do Porto, Portugal, 2005.

STRONG, A. B. *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications*, SME, Dearbon, 1989.

TENCATE ADVANCED COMPOSITES. Aerospace composites. Disponível em: <<http://www.tencate.com/smartsite.dws?id=8804>>. Acesso em 20 junho de 2010.

VICTREX MANUFACTURING LIMITED. *Product Catalogue 2009*. Victrex Technology Centre, Hillhouse International, England, p. 3, 2009.

VICTREX PEEK. Polymer for aerospace and electronics applications, 2010. Disponível em: <http://www.ides.com/news/2008/0516_victrex2.asp>. Acesso em: 17 junho de 2010.

VIGO, T. L.; KINZIG, B. J. *Composite applications – the hole of matrix, fiber and interface*. New York: VCH Publishers, Inc, 1992.

WEI, C. L.; CHEN, M.; YU, F. E. Temperature modulated DSC and DSC studies on the origin of double melting peaks in poly(ether ether ketone). *Polymer*, volume 44, p. 8185-8193, 2003.

ZEUS INDUSTRIAL PRODUCTS, INC. Focus on PEEK, 2005. Disponível em:
<<http://www.zeusinc.com/peek.asp>>. Acesso em: 25 novembro de 2008.

APÊNDICES

São apresentados a seguir dois apêndices contendo estratégias para busca de patentes no *site* do Escritório de Patentes da Europa “ep.espacenet.com” via “*Advanced Search*”.

APÊNDICE A – Estratégia de busca de patentes usando somente palavras chaves:

1º Passo: listar as palavras-chave de interesse no idioma inglês

thermoplastic composite
 thermoplastic composite carbon fiber
 thermofix composite
 thermorigid composite
 thermofix composite carbon fiber
 thermorigid composite carbon fiber
 pre-impregnated thermoplastic matrix
 prepreg thermorigid resin
 thermoforming thermoplastic composite
 hot press molding thermoplastic composite

2º Passo: montagem de tabela contendo palavras-chave, sinônimos e palavras associadas, todos dispostos na mesma coluna, com o objetivo de abranger a pesquisa. Nas colunas adjacentes devem ser listadas as palavras que irão restringir o resultado, conforme desejado.

thermoforming hot press molding hot press	matrix resin composite pre-impregnated prepreg	thermoplastic thermorigid thermofix	carbon fiber fibre reinforce
---	--	---	---------------------------------------

As palavras de cada coluna serão associadas entre si pelo operador “OR” e os grupos das colunas deverão ser associados entre si pelo operador “AND”.

3º Passo: montagem da estratégia para pesquisa no *site* <<http://ep.espacenet.com>> via “*Advanced Search*”.

(thermoforming or (hot press molding) or (hot press)) and (matrix or resin or composite or pre-impregnated or prepreg) – “*in title or abstract*”. Observação: usa-se uma estratégia mais aberta para buscar no “abstract”.

(thermoforming or (hot press molding) or (hot press)) – “*in title*”. Observação: esta é uma outra estratégia de filtro, pois buscar por palavras mais essenciais somente no título apresentam bons resultados.

Observação: Nem todas as palavras-chave consideradas inicialmente precisam entrar na estratégia final.

4º Passo: avaliar a lista de resultados da pesquisa

A inexistência de documentos correlatos à invenção pode indicar uma busca com estratégia ruim, ou então, não existem documentos relacionados. A avaliação é importante e, se necessário, uma nova estratégia deverá ser montada para a realização de nova busca.

APÊNDICE B – Estratégia de busca de patentes usando palavras chaves e a Classificação Internacional de Patentes - CIP:

O uso da CIP (ou IPC – *International Patent Classification*, em inglês) consiste em uma boa forma de filtro. A IPC para determinada invenção pode ser pesquisada no *site* <<http://ep.espacenet.com>> no campo “*Classification Search*” pelo uso de palavras-chave.

A partir de um documento com determinada correlação com a invenção, pode-se obter a IPC, visto que todos os documentos de patente trazem na primeira página, a IPC da respectiva invenção. Para esta condição, usa-se uma estratégia mais aberta de pesquisa (com mais palavras-chave) para busca no campo “*abstract*”

e faz-se o filtro pelo uso da IPC. Pode ser usado um ou mais códigos de IPC para uma mesma invenção.

Deve-se avaliar o resultado da pesquisa a fim de verificar a existência ou não de documentos correlatos, de forma a validar a estratégia da pesquisa utilizada.

Observação: Embora o campo "*Classification Search*" do site do Escritório de Patentes da Europa "espacenet" forneça a "*European Classification*", na prática tem-se observado que esta é praticamente igual a IPC. Desta forma, o resultado obtido pode ser usado no campo IPC quando realizada a busca pelo campo "*advanced search*".