

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CAMPUS SOROCABA

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

TAMIRES DE SOUZA NOSSA

**Estudo Comparativo das Tensões na Interface de Compósitos
de Resina Epóxi Reforçados com Fibras de Carbono, Aramida e
Vidro**

Sorocaba

2011

TAMIRES DE SOUZA NOSSA

**Estudo Comparativo Das Tensões Na Interface De
Compósitos De Resina Epóxi Reforçados Com Fibras
De Carbono, Aramida E Vidro**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais para obtenção do título de
MESTRE EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. José Benaque Rubert

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio José Félix de Carvalho

Agência Financiadora: CAPES

Sorocaba

2011

Nossa, Tamires de Souza
N897 e Estudo comparativo das tensões na interface de compósitos
de resina epóxi reforçados com fibras de carbono, aramida e
vidro. / Tamires de Souza Nossa. -- Sorocaba, 2011.
61 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São
Carlos, *Campus* Sorocaba, 2011

Orientador: José Benaque Rubert

Banca examinadora: José Ricardo Tarpani, Jane Maria
Faulstich de Paiva

Bibliografia

1. Materiais compósitos. 2. Microscópio de força atômica. 3.
Resistência dos materiais. I. Título. II. Sorocaba-Universidade
Federal de São Carlos.

CDD 620.118

À Deus
Aos meus pais, Ana Marisa e Aivaldo
Aos amigos presentes

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. José Benaque Rubert, orientador, pela oportunidade, ensinamentos e confiança.

Ao Prof. Dr. Antônio José Felix de Carvalho, co-orientador, pelo incentivo, disposição e por suas grandes idéias. Contribuiu muito para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fábio de Lima Leite pelas suas instruções, presença, auxílio com o AFM e o CAM, idéias e preocupação.

Ao Prof. Dr. Antônio Riul Júnior, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, pela sua amizade e interesse.

Ao Prof. Dr. Vagner Botaro e a Dr. Alessandra da Róz, por disponibilizar e auxiliar no uso do DMTA.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Advanced Engineered Products International (AEPI), em especial ao André Zanchetta Garcia pelo material fornecido, contribuição nos experimentos, informações, amizade e atenção.

À PUC Sorocaba, pela disponibilidade do laboratório de biomateriais, em especial ao André Dutra Messias, técnico responsável pelo microscópio óptico de luz polarizada.

À USP São Carlos, por ceder o laboratório de polímeros, em especial a Prof. Dra. Débora Terezia Balogh.

À Aline Nanuh pela disponibilidade em ajudar com as imagens do AFM.

Aos amigos do laboratório, Walbert, Alessandra, Kelly, Adriane, Aline, Claudine, Patrícia, Mateus, Anerise, Cléber pela amizade, incentivo e convivência.

Aos técnicos da UFSCar, Campus Sorocaba, João Lúcio e Mônica Aparecida, pela disposição em ajudar.

Aos amigos envolvidos direta e indiretamente nesse trabalho, Lee, Gustavo Gioria, Natallie, Mariela, Valéria, Larissa, Diego e em especial ao André Peres pelo apoio e ajuda.

“ ...Quando lhe disserem que alguma coisa que você acredita é impossível, tenha paciência, talvez estas pessoas não saibam realmente que a vida é um eterno ato de transformar o impossível em realidade. Quanto maior a dificuldade, maior o mérito em superá-la...”

Roberto Shinyashiki

Resumo

NOSSA, T.S. (2011). *Estudo comparativo das tensões na interface de compósitos de resina epóxi reforçados com fibras de carbono, aramida e vidro* – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba. 2011.

Atualmente, os materiais compósitos são utilizados em diversas áreas em substituição a algumas ligas metálicas em função de suas propriedades superiores e maior flexibilidade de projeto. No entanto, os compósitos de resina epóxi reforçados com fibras sintéticas possuem algumas propriedades limitadas pela resistência da interface resultante da interação entre fibra e matriz. No presente trabalho estuda-se a interação entre os materiais na interface considerando-se a interação da resina com as três fibras mais comumente utilizadas em compósitos, a fibra de carbono, a aramida (Kevlar®) e a fibra de vidro (tipo E). A superfície das fibras foi analisada através do AFM (do inglês “Atomic Force Microscope”) e do CAM (do inglês “Contact Angle Method”) para determinação da energia de superfície de cada material, da energia de superfície na interface, da adesão fibra-matriz e da análise do perfil superficial. Os compósitos foram submetidos ao ensaio de fragmentação de filamento (SFFT, do inglês “Single Fiber Fragmentation Test”), para a obtenção da resistência ao cisalhamento interfacial utilizou-se a equação de Kelly-Tyson. Através das análises foi possível constatar as diferenças de propriedades entre os compósitos, as propriedades individuais de cada fibra-matriz relacionadas, a melhor interface fibra-matriz, classificando-as de acordo com a magnitude da transferência de tensões e, conseqüentemente, maior efetividade na adesão reforço/matriz.

Palavras-chave: Compósito. Adesão. Ensaio de fragmentação. Interface. Resina epóxi. Fibras Sintéticas.

Abstract

NOSSA, T.S. (2011). Comparative study of the interfacial stress of composite epoxy resin reinforced with carbon fibers, aramida and glass fibers – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba. 2011.

Currently, composite materials are being used in several areas in substitution of some metallic alloys regarding to its superior properties and greater project flexibility. Therefore, synthetic fibers reinforced epoxy resin has some mechanical properties limited by its interface due to the interaction between fiber and matrix. The present research studies the interaction between the materials at the interface, considering the resin interaction with the three most employed composites fiber: carbon fiber, Aramida (Kevlar) and glass fiber (E type). The fibers surfaces were analyzed through the AFM (atomic force microscope) and the Contact Angle Method (CAM), becoming possible to determine the surface energy of each material, the superficial interface energy, the matrix-fiber adhesion and the surface profile analysis. The composites were subjected to the single fiber fragmentation test (SFFT) in order to obtain its interfacial share strength to be applied in the Kelly-Tyson equation. Furthermore, through these analysis became possible to evidence the properties differences between the composites, the individual properties of matrix-fiber that can be obtained, the best matrix-fiber interface, classifying them according to the stress transference magnitude and, consequently, greater effectiveness on the matrix-fiber adhesion.

KEYWORDS: Composite. Adhesion. Fragmentation test. Interface. Epoxy resin. Synthetic fibers

PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

- NOSSA, T.S., RUBERT, J.B., CARVALHO, A.J.F., GARCIA A.Z., Study of the Tensions in the Interface of Composite Epoxy Resin Reinforced with Synthetic Fibers, 9^o Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Ouro Preto, 2010.
- NOSSA, T.S., RUBERT, J.B., CARVALHO, A.J.F., Study of Composite Materials Reinforced Fibers for Application in Eletronic Devices, 2^a Oficina de Trabalho do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, Atibaia, 2010.
- NOSSA, T.S., RUBERT, J.B., CARVALHO, A.J.F, GARCIA, A.Z., Estudo Comparativo das Tensões na Interface de Compósitos de Resina Epóxi Reforçados com Fibras de Carbono, Aramida e Vidro, 1^o Encontro de Pesquisa e Extensão, UFSCar Campus Sorocaba, 2010.

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS	xiii
SUMÁRIO	xv
LISTA DE FIGURAS	xvii
LISTA DE TABELAS	xxi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS (SIGLAS)	xxiii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	1
1.2 – OBJETIVO	3
1.3 – ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	4
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 – MATERIAIS COMPÓSITOS.....	5
2.2 – ADESÃO E INTERFACE ENTRE REFORÇO E MATRIZ.....	11
2.3 – AFM (ATOMIC FORCE MICROSCOPY).....	15
2.4 – MÉTODO DO ÂNGULO DE CONTATO	16
2.5 – SINGLE FIBER FRAGMENTATION TEST	20
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 – MATERIAIS.....	25
3.2 – ANÁLISE EM AFM.....	29
3.3 – ANÁLISE PELO MÉTODO DO ÂNGULO DE CONTATO.....	29
3.4 – ENSAIO DE FRAGMENTAÇÃO	31
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS	35
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES E INTERFACES	35
4.2 – ENSAIO DE FRAGMENTAÇÃO	43
4.3 – COMPARATIVO DOS RESULTADOS	49

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	51
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
APÊNDICE A.....	63
APÊNDICE B.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Classificação de materiais compósitos (baseado na proposta de Levy e Pardini, 2006)	6
Figura 2. 2. Aplicações das fibras de carbono, de aramida e de vidro	7
Figura 2. 3. Quadro descritivo da estrutura molecular da produção de um filamento de fibra de carbono, com as condições de processamento de carbonização	8
Figura 2. 4. Estrutura química da fibra de para-aramida	9
Figura 2. 5. Estrutura química geral da resina epóxi não curada	10
Figura 2. 6 - Diagrama esquemático dos mecanismos de adesão na interface fibra-matriz: (a) adesão mecânica; (b) adesão eletrostática; (c) adesão química, em que R e X representam grupos químicos compatíveis; (d) adesão química com a aplicação de um agente de acoplamento; (e) adesão por reação ou interdifusão envolvendo polímeros.....	12
Figura 2. 7. Análise do aumento do ângulo de contato com representação das tensões superficiais atuantes no sistema sólido-líquido	17
Figura 2. 8. Formação de menisco em superfície sólida vertical (a) com sólido hidrofílico e hidrofóbico, menisco positivo e menisco negativo, respectivamente. (b) com indicação das energias de superfícies atuantes em menisco positivo	19
Figura 2. 9. Esquema da microestrutura da interface fibra-matriz (a) antes da aplicação da carga, sem ruptura da fibra e (b) após a aplicação da carga, com ruptura da fibra	23
Figura 3. 1. Imagens da fibra de carbono, geradas por microscópio digital Dino-Lite AM-313T (a) fibra na forma de tecido bidirecional (Plain Weave), ampliação 70x (b) filamentos (roving), ampliação 200x.....	25
Figura 3. 2. Imagens da fibra de aramida, geradas por microscópio digital Dino-Lite AM-313T (a) fibra na forma de tecido bidirecional (Plain Weave), ampliação 50x (b) filamentos (roving), ampliação 200x.....	26
Figura 3. 3. Imagens da fibra de vidro, geradas por microscópio digital Dino-Lite AM-313T com ampliação (a) fibra na forma de tecido bidirecional (Plain Weave), ampliação 50x(b) filamentos (roving) ampliação 200x.	27
Figura 3. 4. Imagem da resina e endurecedor utilizados na confecção da matriz termorrígida.....	28

Figura 3. 5. Imagem da análise CAM200 KSV; método por menisco de fibra de vidro em água com representação dos ângulos de contato formados entre sólido e líquido.....	31
Figura 3. 6. Preparação do corpo de prova, fibras posicionadas no molde e representadas.....	32
Figura 3. 7. Esquemática do corpo de prova 'dog bone' para ensaio de fragmentação.....	32
Figura 4. 1. (a) Imagem topográfica em 2D da superfície da fibra de vidro Advantex® área de amostragem 5µm x 5µm (b) Imagem em 3D da superfície da fibra de vidro Advantex® área de amostragem 5µm x 5µm e RMS=0,93nm	35
Figura 4. 2. a) Imagem topográfica em 2D da superfície da fibra de aramida Kevlar49®, área de amostragem 5µm x 5µm (b) Imagem em 3D da superfície da fibra de aramida Kevlar49®, área de amostragem 5µm x 5µm e RMS=4,25nm	36
Figura 4. 3. (a) Imagem topográfica em 2D da superfície da fibra de carbono M50J®, área de amostragem 5µm x 5µm (b) Imagem em 3D da superfície da fibra de carbono M50J®, área de amostragem 5µm x 5µm e RMS=17,41nm..	37
Figura 4. 4. (a) Imagem topográfica em 2D da superfície da resina epóxi L135i®, área de amostragem 5µm x 5µm (b) Imagem em 3D da superfície da resina epóxi L135i®, área de amostragem 5µm x 5µm e RMS=10,98nm	37
Figura 4. 5. Gráfico comparativo das energias de superfície polares (γ^p), dispersivas (γ^d) e totais (γ) para a resina epóxi e as fibras.....	39
Figura 4. 6. Representação do Trabalho de Adesão entre matriz e reforço	41
Figura 4. 7. Representação da Tensão na interface entre matriz e reforço.....	42
Figura 4. 8. Micrografia do CP com fibra de carbono M50J® em microscópio óptico de luz polarizada Nikon E800 (ampliação: 400x) (a) antes do SFFT; (b) depois do SFFT, mostrando um dos fragmentos da fibra.....	44
Figura 4. 9. Micrografia do CP com Kevlar49® em microscópio óptico de luz polarizada Nikon E800 (a) antes do SFFT - ampliação de 400x; (b) depois do SFFT, mostrando um dos fragmentos da fibra – ampliação 200x.	44
Figura 4.10. Micrografia do CP com fibra de vidro Advantex® em microscópio óptico de luz polarizada Nikon E800 (ampliação 400x) (a) antes do SFFT; (b) depois do SFFT, mostrando um dos fragmentos da fibra.....	45
Figura 4.11. Identificação das fragmentações em parte do CP epóxi-vidro, após o ensaio de tração, em microscópio óptico com luz polarizada Nikon E800 (ampliação 200x)	46

Figura 4.12. Identificação das fragmentações em parte do CP epóxi-M50J® após o ensaio de tração em microscópio óptico com luz polarizada Nikon E800 (ampliação 200x).....	46
Figura 4.13. Identificação das fragmentações em parte do CP epóxi- Kevlar49® após o ensaio de tração, em microscópio óptico com luz polarizada Nikon E800 (ampliação 200x).....	47
Figura 4. 14. Gráfico dos valores de IFSS (MPa) para cada tipo de interface fibra-matriz, calculados através da Equação Kelly-Tyson.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1. Composição química básica da fibra de vidro tipo E	10
Tabela 3. 1. Propriedades dos materiais utilizados no estudo, valores assumidos à temperatura ambiente.....	28
Tabela 3. 3. Identificação das energias dos líquidos utilizados nas análises de ângulo de contato por menisco	30
Tabela 4. 1. Medidas de ângulo de contato e energias de superfícies calculadas(total, γ_s , polar, γ^p , e dispersiva, γ^d) para as fibras e a resina.....	39
Tabela 4. 2. Tensão Interfacial e Trabalho de Adesão na interface matrix/reforço	43
Tabela 4. 3. Tensão de cisalhamento interfacial (IFSS) para os compósitos analisados.....	48
Tabela 4. 4. Relação das propriedades de interface fibra-matriz.....	49

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS (SIGLAS)

θ - Ângulo formado entre a gota e a superfície sólida

l_c - Comprimento crítico de fragmentação

d - Diâmetro da fibra

γ_L - Energia de superfície líquido/ar

γ_S - Energia de superfície sólido/ar

γ_{SL} - Energia de superfície sólido/líquido

γ_L^d - Energia de superfície dispersiva do líquido

γ_L^p - Energia de superfície polar do líquido

γ_S^d - Energia de superfície dispersiva do sólido

γ_S^p - Energia de superfície polar do sólido

\bar{l} - Média do comprimento fragmentado

τ_i - Resistência media ao cisalhamento interfacial

σ_f^x - Tensão da fibra no comprimento crítico de fragmentação

W_{SL} - Trabalho de adesão entre sólido e líquido

AFM – Atomic Force Microscope

AR – Aspect Ratio

ASTM – American Society for Testing and Materials

CAM – Contact Angle Method

CP – Corpo de Prova

DMA - Dynamic Mechanical Analyser

FEM – Finite Element Method

IFSS – Interfacial Shear Strength

pp. – partes por peso

RMS – Root Mean Square

SFFT – Single Fiber Fragmentation Test

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações Iniciais

Compósitos reforçados com fibras são largamente utilizados na indústria aeronáutica, automotiva, esportiva, de construção civil, entre outros setores industriais, dado as suas características físicas e mecânicas, processos de obtenção e adaptabilidade. Esses materiais, classificados como avançados, têm sido utilizados em aplicações onde exige-se leveza, elevadas resistência mecânica e estabilidade de propriedades quando submetidos a temperaturas elevadas ^{1, 2, 3}.

As indústrias aeronáutica e espacial, em particular, demandam componentes de baixa densidade e que atendam aos severos requisitos de resistência mecânica e química em serviço, por isso, são grandes impulsionadoras do desenvolvimento dos materiais compósitos estruturais e dos estudos de novas tecnologias de processamento para sua obtenção ⁴.

O aumento de uso de compósitos em substituição às ligas metálicas está associado à redução de peso, com maiores valores de resistência à fadiga e à corrosão, à facilidade na obtenção de peças com geometrias complexas e a flexibilidade de projeto na concepção de estruturas de forma integrada, reduzindo, assim, o número de componentes aeroembarcados ⁴.

Desde a invenção das fibras de vidro, aramida e carbono, a indústria aeronáutica tem se utilizado de tecnologias que associam essas fibras a resinas obtendo partes e peças utilizadas na fabricação de aeronaves. Nesses materiais chamados compósitos, a interface fibra-matriz tem uma importante função no desempenho do laminado obtido, e por isso é considerado o terceiro componente do compósito ^{4, 5}.

O comportamento da região interfacial ocorre em um plano de espessura infinitesimal que separa o reforço da matriz de tal forma que, ao longo de sua extensão, a carga é transferida da matriz para a fibra. Nesse caso, durante o carregamento mecânico de um componente, desenvolve-se uma força na superfície da fibra. Se a fibra for suficientemente longa, essa força transmitida produzirá, no limite, a sua fratura e, em sendo assim, a fibra terá contribuído plenamente para a resistência do compósito ⁶. A força de adesão existente em uma interface é dada pelo trabalho termodinâmico de adesão que está relacionado à energia de superfície da fibra e da matriz ⁷.

O estudo do comportamento da interface em compósitos tem atraído a atenção dos pesquisadores nos últimos anos. Busca-se determinar quais as razões que conduzem ao fraco desempenho relativo dos componentes feitos com materiais compósitos quando comparados à expectativa gerada pelas propriedades mecânicas individuais das fibras e da matriz ^{8, 9, 10, 11, 12}.

Os compósitos com reforços contínuos estão distribuídos mundialmente nas seguintes indústrias: 60% na aeronáutica, 20% na defesa e espacial, 10% na esportiva e os 10% restantes nas indústrias em geral. Segundo o tipo de reforço utilizado, as fibras contínuas unidirecionais (estudadas nesta pesquisa) ganham destaque. A área de construção de plataformas e equipamentos utilizados para a extração de petróleo em alto mar também utiliza os compósitos. Com uma crescente utilização desses materiais e devido à exigência do mercado, os compósitos estruturais vêm ganhando espaço no mercado, sendo os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento nessa área cada vez mais importantes e necessários ¹³.

Alguns compósitos ocupam mercado em função de seu valor comercial, outros se destacam pelo desempenho e eficiência, função de um conjunto de propriedades específicas. Neste estudo, trataremos do segundo caso.

No presente trabalho, foi realizado um estudo da resistência ao cisalhamento na interface fibra-matriz em materiais compósitos, consideradas as propriedades superficiais dos materiais envolvidos. A interface fibra-matriz é de grande importância no desempenho dos materiais compósitos, uma vez que nela há concentração de tensões decorrentes da transferência dos esforços

internos da matriz para as fibras. Quanto mais eficiente for essa interface, melhor será a transferência desses esforços entre a matriz e as fibras e, conseqüentemente, menores serão as perdas de resistência do material compósito. O estudo de algumas propriedades da interface de compósitos com fibras de carbono, aramida e vidro em sua forma comercial ajudou na identificação de pontos críticos das análises e a importância nessa área de estudo. As propriedades aqui encontradas não são especificadas pelos fornecedores, e necessitam de uma maior atenção por se tratar de materiais avançados e de uso em situações críticas.

1.2 – Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é oferecer uma contribuição ao estudo da distribuição das tensões em materiais compósitos formados por resina epóxi reforçados com fibras contínuas, a saber: fibras de carbono, aramida e vidro. Destaca-se a interação fibra-matriz em cada tipo de material, relacionada às características de superfície e propriedades de interface, através de análise de resultados experimentais.

Os objetivos específicos são:

Analisar e identificar as propriedades superficiais dos materiais utilizados no estudo, com o auxílio de microscópios e análises de ângulo de contato.

Calcular a tensão ao cisalhamento interfacial dos compósitos reforçados com fibras sintéticas através de método semi-empírico.

Aperfeiçoar o ensaio de fragmentação de filamento, melhorando a eficiência de aplicação da carga e parâmetros de ensaio.

Fazer um comparativo dos resultados para cada tipo de fibra utilizada como reforço, discriminando as propriedades estudadas.

1.3 – Estrutura da Dissertação

O capítulo 1 apresenta ao leitor os objetivos do estudo desenvolvido, uma análise sobre questões de mercado e aplicações e uma breve descrição dos materiais compósitos incluindo algumas características dos componentes e suas interações mecânicas.

O capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos dos materiais compósitos, a adesão desenvolvida na interface entre seus componentes, um histórico e os princípios de funcionamento do AFM, o método do ângulo de contato CAM e fundamentos sobre o SFFT.

O capítulo 3 aborda os materiais e métodos utilizados. Entre os materiais estão as fibras de carbono, aramida e vidro bem como também a resina epóxi. Descreve-se o processo de fabricação dos corpos de prova e os métodos: análise em AFM, análise pelo método do ângulo de contato, o ensaio de fragmentação de filamento, onde o material é submetido a um ensaio de tração e posterior análise em microscópio. Finalizando o capítulo, os dados obtidos são aplicados na equação de Kelly-Tyson para cálculo da resistência ao cisalhamento interfacial.

No capítulo 4 apresentam-se os resultados de cada análise e também uma comparação entre os resultados obtidos incluindo a caracterização da superfície das fibras, imagens das superfícies, energias de superfície, adesão na interface, imagens das fibras fragmentadas e a resistência ao cisalhamento interfacial para cada compósito.

No capítulo 5 apresentam-se as conclusões do trabalho e finaliza-se com uma perspectiva para a continuidade do estudo.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 – Materiais Compósitos

Os materiais com os quais usualmente temos contato são monolíticos, formados de fato por apenas um componente, ou por uma combinação de materiais agregados de tal forma que são indistinguíveis a olho nu (por exemplo, as ligas metálicas). Compósitos, por outro lado, consistem de dois ou mais materiais que são facilmente distinguíveis. Enquanto as ligas metálicas típicas são organizadas a nível atômico, os compósitos de matriz polimérica geralmente formam ligações moleculares em que os componentes individuais conservam sua identidade e propriedades mecânicas. De igual modo, seus componentes deverão ser imiscíveis, compatíveis quimicamente e possuir propriedades mecânicas complementares. As propriedades dessa nova estrutura são dependentes das propriedades dos constituintes e de sua interface. Os materiais compósitos modernos podem inclusive manter seu bom desempenho e propriedades mecânicas mesmo quando submetidos a altas temperaturas^{14, 15, 16}.

Os compósitos são formados por duas ou mais fases descontínuas embebidas em uma fase contínua denominadas, respectivamente, reforço e matriz. O mecanismo de resistência depende fortemente da geometria e propriedades do reforço. Portanto, é mais conveniente classificar os materiais compósitos baseando-se na geometria e orientação do reforço utilizado¹⁵.

Na Figura 2.1 pode ser observado o diagrama de compósitos classificados conforme as características do reforço presente com destaque para o tipo de material estudado neste trabalho.

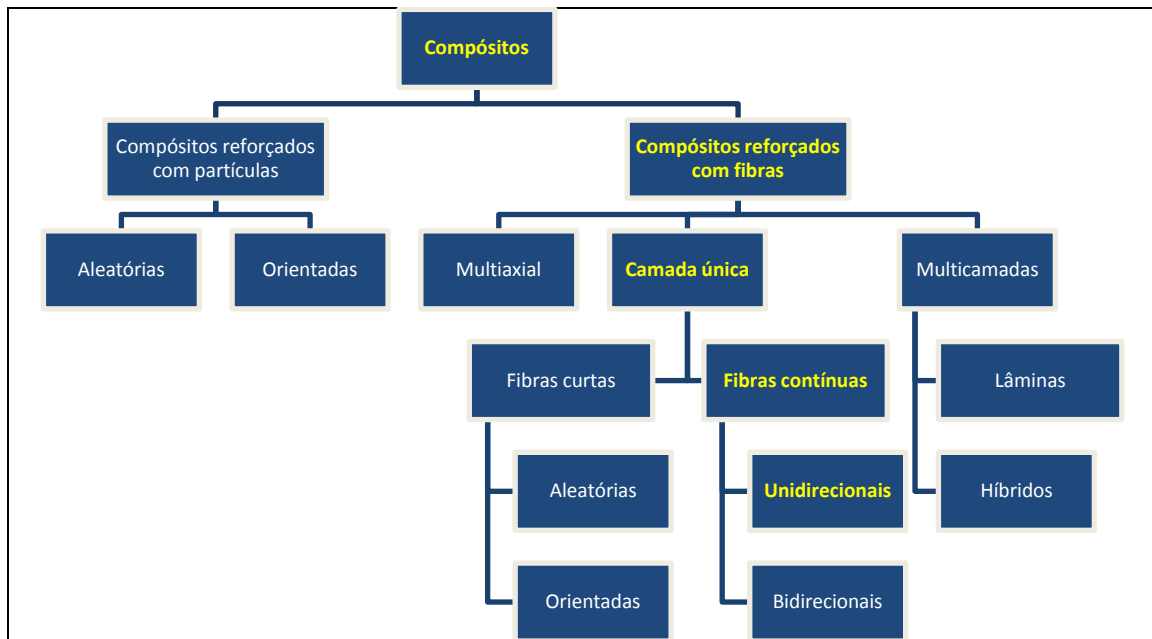


Figura 2. 1 - Classificação de materiais compósitos (baseado na proposta de Levy e Pardini, 2006)

Os reforços utilizados em materiais compósitos também são empregados individualmente em alguns setores como, por exemplo, na fabricação de cabos e vestimentas. A Figura 2.2 demonstra as principais aplicações das fibras. Cada produto indicado utiliza ao menos um tipo de fibra, de carbono, de aramida e de vidro ¹⁷.

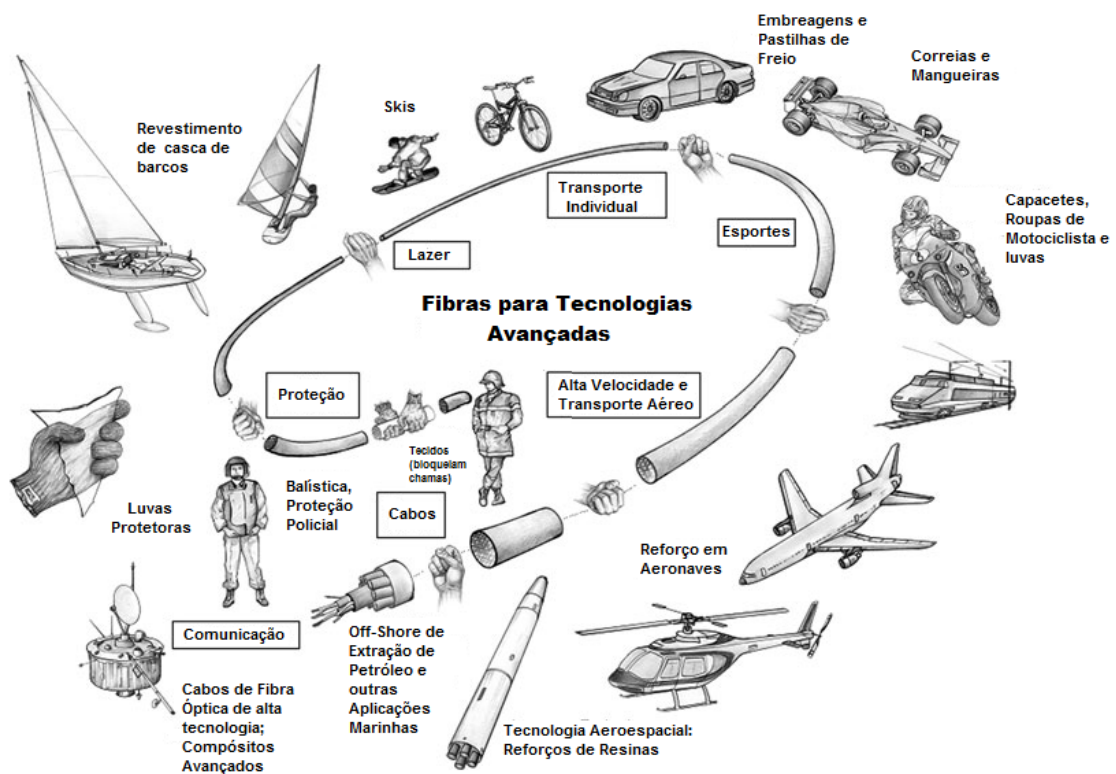


Figura 2. 2. Aplicações das fibras de carbono, de aramida e de vidro ¹⁷

As fibras de carbono têm merecido destaque em muitos grupos de pesquisa devido às suas características peculiares, entre elas, a baixa densidade associada a uma alta resistência mecânica. O primeiro registro de produção de fibra de carbono foi atribuído a Thomas Edison em 1878, que empregou esse material como filamento em lâmpadas elétricas incandescentes; porém, essa fibra só foi produzida para fins comerciais a partir de 1964. Os principais precursores desse material são poliácridonitrila (PAN), celulose e piches. O processo de fabricação das fibras de carbono pode variar conforme o tipo de precursor utilizado; entretanto, de uma maneira geral, o material precursor é primeiramente esticado, em seguida é oxidado em temperaturas próximas a 200°C e finalmente é carbonizado com o intuito de evitar a relaxação da cadeia polimérica. Na carbonização a temperatura utilizada pode ser em torno de 1000°C ou 2000°C, o que definirá as características finais do material. Essas fibras passam por um tratamento superficial para melhorar a adesão fibra-

matriz, porém esses métodos são processos proprietários, submetidos a patentes e envolvem segredo industrial não revelado ^{18, 19}.

A Figura 2.3 ilustra a estrutura molecular de um filamento de fibra de carbono sendo gerada passo a passo e relacionando-a às condições do processamento de carbonização e grafitização. Na imagem é possível observar que os átomos de carbono formam-se alinhados ao longo da direção longitudinal do filamento por meio dos tratamentos a alta temperatura e estiramento.

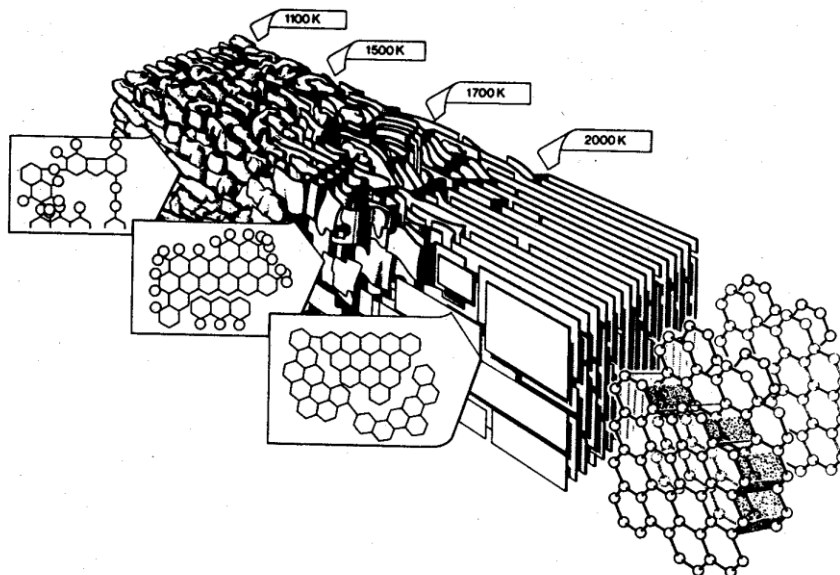


Figura 2. 3. Quadro descritivo da estrutura molecular da produção de um filamento de fibra de carbono, com as condições de processamento de carbonização ²⁰.

As fibras de aramida (poli-para-fenileno tereftalamida) foram primeiramente desenvolvidas pela DuPont Co. em 1968 sob o nome comercial Kevlar®, sendo produzido comercialmente na década de 70 como um substituto ao aço em algumas aplicações. Caracterizadas por possuírem uma elevada resistência mecânica, alta estabilidade dimensional, módulo de elasticidade relativamente alto e uma baixa densidade (em relação às fibras de carbono e vidro), é muito empregada atualmente como reforço em compósitos de alto desempenho. São

fabricadas por processos de extrusão. Sua estrutura química geral está representada na Figura 2.4.

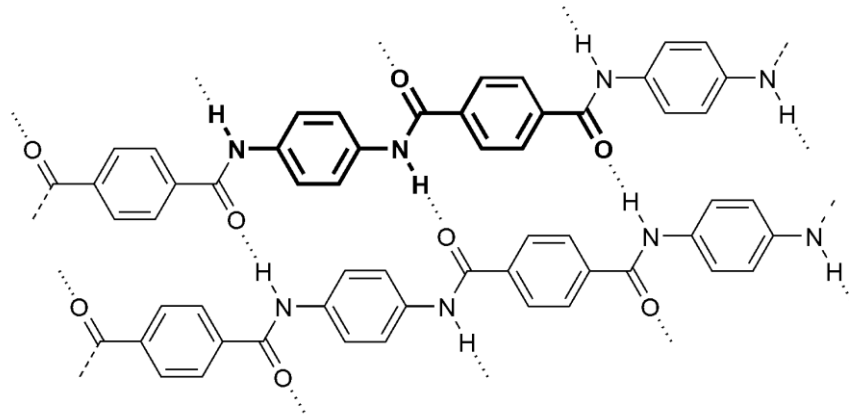


Figura 2. 4. Estrutura química da fibra de para-aramida ²¹

As fibras de vidro são as fibras mais utilizadas como reforço em materiais compósitos de matriz polimérica, o que é conseqüência de seu baixo custo e sua alta resistência mecânica. A grande desvantagem dessa fibra é seu baixo módulo de elasticidade, quando comparado ao Kevlar® e a fibra de carbono. As fibras de vidro utilizadas na manufatura de compósitos são classificadas em E, C, S, variando a composição e conseqüentemente suas propriedades finais. O processo de produção desse material é relativamente simples: utiliza-se vidro fundido com temperatura próxima a 1550°C, e o material fundido atravessa fieiras (1250°C) onde são produzidos os filamentos e posteriormente as fibras. Estas fibras são recobertas por uma película fina de diversos compostos químicos compatíveis com a matriz em um processo chamado encimagem. O vidro tipo E utilizado no presente estudo é um alumino-boro-silicato e sua composição química encontra-se na Tabela 2.1 ^{15, 22}.

Tabela 2. 1. Composição química básica da fibra de vidro tipo E ¹⁵.

Principais componentes	Composição (% em peso)
SiO ₂	55,2
Al ₂ O ₃	14,8
B ₂ O ₃	7,3
MgO	3,3
CaO	18,7

As resinas epóxi são muito utilizadas como matriz em compósitos poliméricos termorrígidos. Esta classe de resina foi introduzida no mercado após a Segunda Guerra Mundial sendo consideradas um avanço em relação a algumas resinas termorrígidas existentes, como, por exemplo, a fenólica e a poliéster. O termo epóxi é usado para descrever o anel oxirano, representado por um composto monocíclico com um átomo de oxigênio ligado a outros dois átomos, formando um anel de três átomos (o prefixo 'oxa' se refere ao oxigênio e o 'irano' representa um anel de três membros) ²³. A estrutura química geral da resina epóxi pode ser observada na Figura 2.5.

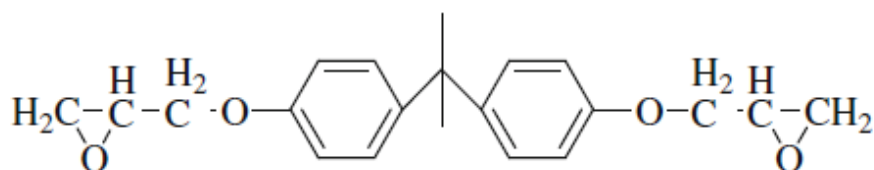


Figura 2. 5. Estrutura química geral da resina epóxi não curada ²⁴.

A resina epóxi é transformada em um polímero termorrígido através de um processo denominado cura, onde atuam agentes de cura, também chamados endurecedores. No processo de cura a resina epóxi e o endurecedor são transformados de um material de baixa massa molar em uma rede rica em

ligações cruzadas e de maior massa molar. Após essa etapa, a resina termorrígida não mais se funde. Esse material termorrígido possui alta estabilidade térmica e rigidez o que o torna uma resina atrativa para aplicações estruturais, porém com a desvantagem de não poder ser reciclado ²⁵.

2.2 - Adesão e Interface entre Reforço e Matriz

A interface em alguns casos pode ser uma fase distinta produzida por uma reação entre a matriz e o reforço. Em outros casos, a interface pode ser considerada como uma região planar de apenas poucos átomos na região de contato entre fibra-matriz, na qual existe uma mudança nas propriedades da matriz e do reforço. Entretanto, na interface normalmente existe uma descontinuidade na natureza química, cristalina e em propriedades mecânicas. As características da interface são determinadas pela descontinuidade nas propriedades e são específicas para cada tipo de combinação matriz-reforço, onde a rugosidade do reforço deve ser levada em consideração ^{26,27}.

Nos materiais compósitos reforçados com fibras, a carga aplicada tende a ser transferida da matriz para o reforço através da interface. Desta maneira, a ligação entre esses componentes está diretamente associada à resistência, ao comportamento na fratura e ao desempenho mecânico do material. Outras propriedades como rigidez, degradação ambiental do material e resistência à fadiga também são afetadas pelo perfil da interface. A relação entre as propriedades do material e as características de sua interface é relativamente complexa ²⁶.

A adesão fibra-matriz nos materiais compósitos pode se dar por: encaixe mecânico das cadeias da matriz polimérica em rugosidades existentes na superfície da fibra, atração eletrostática, formação de ligações químicas ou interdifusão dos materiais ²⁷.

Em interações mecânicas, ocorre 'interlocking' ou 'keying' entre as duas superfícies. Esse tipo de adesão pode ser observado na Figura 2.6 (a), a

contração da matriz durante o processo de cura é muito favorável a esse tipo de ligação. São mais efetivas quando a carga aplicada no material é paralela a interface, ou seja, a resistência ao cisalhamento deve ser considerada. Por outro lado, quando a interface está submetida a forças tensionais que agem perpendicularmente, é muito provável que a resistência do material seja baixa, a menos que existam muitas reentrâncias com ângulos. Em muitos casos a interação mecânica não é o único fenômeno a atuar na interface do material, ele pode ocorrer em conjunto com outros mecanismos de adesão ^{26, 27}.

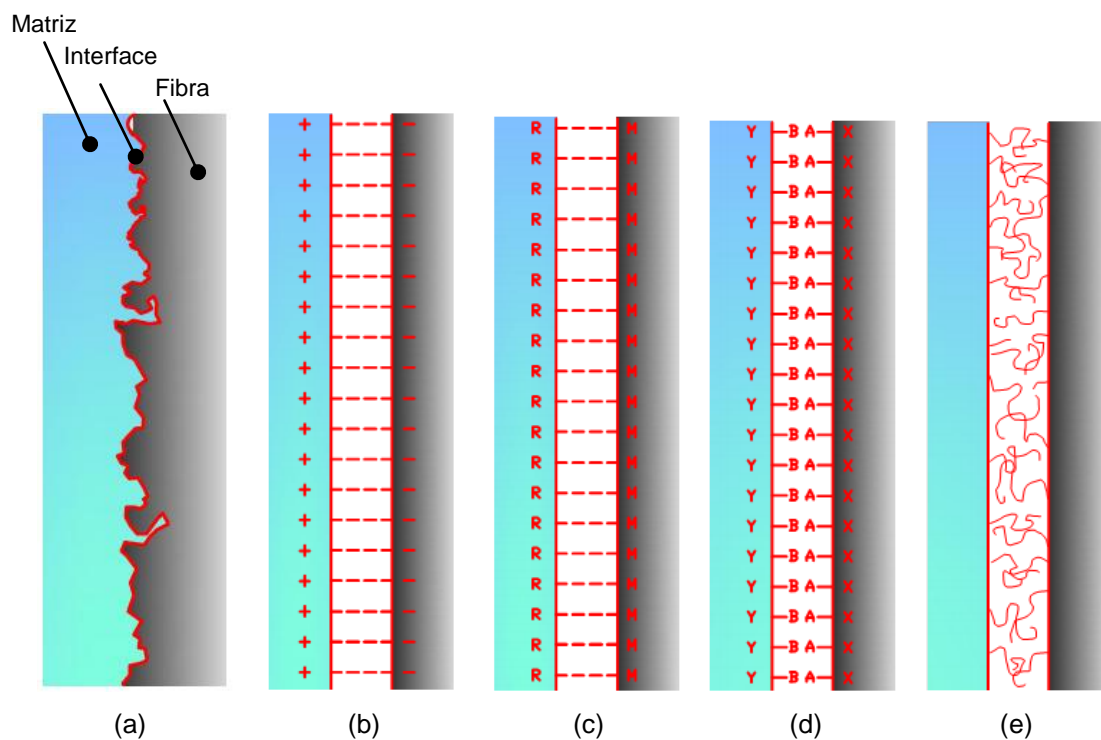


Figura 2. 6 - Diagrama esquemático dos mecanismos de adesão na interface fibra-matriz: (a) adesão mecânica; (b) adesão eletrostática; (c) adesão química, em que R e X representam grupos químicos compatíveis; (d) adesão química com a aplicação de um agente de acoplamento; (e) adesão por reação ou interdifusão envolvendo polímeros.

Quando ocorre adesão eletrostática entre a matriz e o reforço, uma das superfícies é positivamente carregada enquanto a outra é carregada

negativamente (Figura 2.6(b)). Isso gera uma atração eletrostática entre os componentes do compósito que dependerá da diferença em cargas nas suas superfícies. Interações eletrostáticas são de curto alcance e, portanto só são efetivas em pequenas distâncias, da ordem de dimensões atômicas. Desta maneira é essencial que não exista contaminação nas superfícies do reforço e da matriz, pois esse fator determinará a efetivação desse mecanismo de adesão ²⁷.

A adesão química é dada por ligações químicas, que, no contexto da ciência do compósito, são ligações formadas entre grupos químicos na superfície do reforço e grupos compatíveis na matriz (Figura 2.6(c)). A resistência desse tipo de interação depende do tipo e do número de ligações químicas por unidade de área. Muitas vezes, são usados agentes de acoplamento para que ocorra esse tipo de adesão, como exemplo os silanos, que são comumente empregados por acoplamento de grupos óxidos na superfície do vidro para ligação com moléculas de matrizes poliméricas. Em uma extremidade (A) da molécula do silano, ligações de hidrogênio são formadas entre os grupos óxidos no vidro e o silano parcialmente hidrolisado, uma vez que a outra extremidade (B) reage com um grupo compatível no polímero. Esse tipo de adesão está esquematizado na Figura 2.6(d) ²⁷.

Por fim, a adesão por reação ou interdifusão ocorre quando átomos ou moléculas dos dois componentes do material compósito se difundem na interface. Para interfaces envolvendo polímeros esse tipo de adesão pode, em termos simples, ser considerado como um emaranhado de moléculas que pode ser observado na Figura 2.6(e). Neste último caso, os fatores que controlam a resistência na interface são a distância entre cada molécula entrelaçada, a extensão do emaranhado de moléculas e o número de moléculas por unidade de área na interface ²⁷.

Uma forte ligação na interface fibra-matriz é importante para uma eficiente transferência da carga aplicada na matriz para as fibras, visando obter o aumento da resistência mecânica do material compósito. As fibras, responsáveis por suportarem a maior parte da carga aplicada, geralmente são

mais resistentes que a matriz. Sob a aplicação de uma tensão, a eficiência da ligação fibra-matriz cessa nas extremidades da fibra ²⁸.

A força de adesão pode ser calculada através de um sistema simples em que um determinado líquido adere a um sólido, onde o trabalho termodinâmico da adesão é definido na Equação (2.1) ^{29, 7}.

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2.1)$$

na qual γ_S , γ_L e γ_{SL} são, respectivamente, as tensões interfaciais entre sólido/vapor, líquido/vapor e sólido/líquido.

A Equação (2.1) pode ser combinada com a Equação de Young-Dupré (2.2):

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2.2)$$

Obtendo uma expressão mais útil para o cálculo do trabalho termodinâmico da adesão (Equação (2.3)), já que é difícil medir a tensão envolvendo o sólido ^{7, 30}.

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (2.3)$$

A Equação (2.3) é utilizada para cálculos da adesão através do ensaio denominado 'Análise de Ângulo de Contato' que foi realizado na pesquisa e será tratado com mais ênfase na seção 2.4 deste capítulo.

É importante ressaltar que a natureza da adesão, no contexto dos compósitos estruturais, é dependente dos seguintes fatores: presença de grupos funcionais superficiais na fibra produzidos por algum tipo de tratamento superficial; orientação, arranjo atômico, cristalinidade e propriedades químicas do reforço; conformação molecular e constituição química da matriz; difusividade dos elementos de cada constituinte e arranjo geométrico das fibras

A energia interfacial de cada material está diretamente ligada à adesão entre os materiais. O arranjo dos átomos na superfície dos materiais apresenta forma diferenciada quanto à disposição atômica em relação ao volume interno. Este tipo de diferença acaba ocasionando a elevação do nível de energia livre na superfície, fazendo com que ocorra uma tendência maior na adsorção dos átomos e moléculas estranhas. Isto ocorre devido ao fato de que quanto maior a energia por unidade de superfície, maior será a possibilidade de surgirem reações entre a superfície do material e o hospedeiro. Além disso, podem ocorrer modificações na composição da superfície original ²⁸.

Termodinamicamente, uma superfície sólida de alta energia é mais susceptível à boa adesão, particularmente, se o material adesivo (polímero) contém grupos polares funcionais. A condição necessária para que o adesivo tenha aderência à superfície sólida é que a energia superficial deste seja maior que a energia superficial do adesivo. Entretanto, há outros fatores que devem ser considerados sobre a natureza da interface fibra-matriz, dos quais podem ser citados a morfologia da fibra, o tipo de tratamento superficial e o arranjo geométrico em que as fibras são dispostas ¹⁵.

2.3– AFM (*Atomic Force Microscope*)

Houve um desenvolvimento expressivo nas últimas décadas com relação à microscopia, o que favoreceu diversas áreas e proporcionou avanços tecnológicos significativos. O primeiro Microscópio de Força Atômica (AFM) para escala comercial e com produção em série, foi anunciado em 1989. Com o AFM, diferentes propriedades da superfície da amostra são caracterizadas através da interação com a sonda. No AFM, um sensor de força de alta resolução é posicionado próximo a superfície a ser analisada, para a produção de imagens. Este sensor é composto por uma sonda de 100 Å de diâmetro montada na extremidade livre de uma mola microscópica. Esta sonda nada mais é que uma ponta fixa na extremidade de uma haste flexível que tem a função de varrer a amostra. Mede-se a força de interação entre os átomos da

ponta e os da superfície da amostra e, através de recursos computacionais, os resultados são transformados em imagens do material. Existem vários modos de gerar imagens em AFM, são eles: contato, contato intermitente e não-contato, dependendo das forças entre a ponta e a amostra ³¹.

Com relação aos materiais compósitos, é necessário o estudo dos mecanismos de aderência e a mecânica do funcionamento da interface fibra-matriz em uma escala atômica. Existe apenas um número limitado de estudos sobre caracterização da interface em escala nanométrica. O AFM permitiu o desenvolvimento de investigações na interface de materiais compósitos e medições diretas de forças adesivas entre fibra e matriz ^{32, 33}.

2.4 – Método do Ângulo de Contato

A ligação interfacial é devido à adesão entre o reforço e a matriz. Obviamente, para a adesão ocorrer durante a manufatura do compósito o reforço e a matriz deverão estar em contato íntimo. Um conceito chave nesse contexto é a molhabilidade, que é definida como a extensão na qual um líquido se espalha sobre uma superfície sólida. Boa molhabilidade significa que o líquido (resina) fluirá sobre o reforço preenchendo as imperfeições da superfície e, simultaneamente, deslocando o ar desta área. A molhabilidade também depende da viscosidade da resina, e essa não ocorre se a viscosidade for muito elevada ²⁷.

Análises por ângulo de contato podem ser usadas para caracterizar a molhabilidade das fibras sintéticas. Essa análise consiste na deposição de uma gota de um determinado líquido (com valor conhecido e padronizado de energia superficial) no plano superficial de uma amostra sólida, um ângulo é formado entre a gota e a superfície da amostra ³⁴. Sendo assim, com a medida de ângulo de contato e com o auxílio de modelos físico-matemáticos é possível determinar valores de energia de superfície.

A medida e a interpretação do ângulo de contato são encaradas como um tema complexo. Durante muito tempo, houve muitas dúvidas sobre o significado real dos ângulos de contato e até que nível esse parâmetro poderia ser considerado uma propriedade termodinâmica. Atualmente, com os avanços ocorridos na teoria da físico-química de interfaces e com a possibilidade de medir os ângulos de contato com mais precisão é possível entender melhor a relação entre ângulo e molhabilidade ^{35, 36}.

É importante ressaltar que o ângulo de contato formado por uma gota de um líquido e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas, responsáveis pelo espalhamento da gota na superfície e as forças coesivas do líquido que contraem a gota na forma de esfera. O ângulo depende das tensões entre o líquido e a superfície sólida e também das tensões entre sólido e a fase vapor, conforme esquematizado na Figura 2.7 ^{36, 37}.

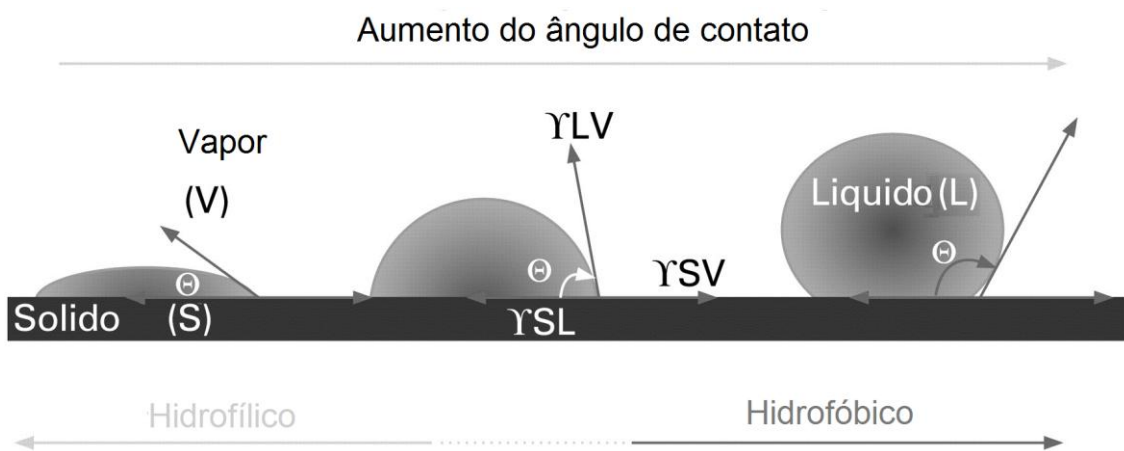


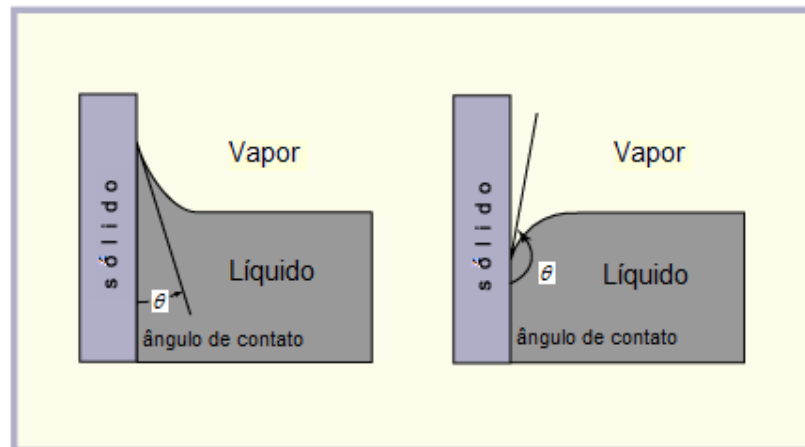
Figura 2. 7. Análise do aumento do ângulo de contato com representação das tensões superficiais atuantes no sistema sólido-líquido ³⁷.

Observando a Figura 2.7, a parte inferior do líquido está em contato com a superfície sólida. O restante da superfície do sólido está em contato com um gás acima, tipicamente de vapor do líquido e/ou ar. Da mesma forma, o restante da área superficial do líquido está em contato com o mesmo gás. Assim, existem três interfaces descritas por uma gota de líquido em repouso

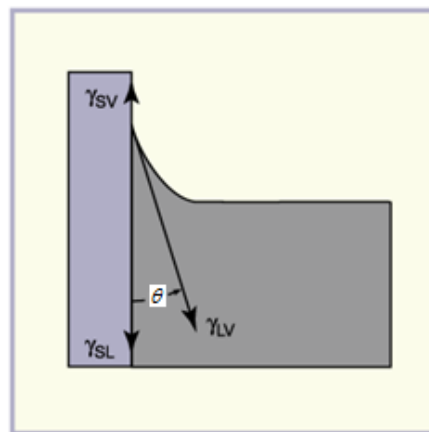
sobre uma superfície sólida: sólido-líquido, sólido-vapor e líquido-vapor. Como existem áreas de superfície nas três interfaces, também existem três energias de superfície interfacial. A forma de cúpula que a gota adquire pode ser descrita por um ângulo de contato, que se forma entre uma linha traçada ao longo da interface sólido-líquido e uma linha tangente à gota na interface sólido-líquido e líquido-vapor.

Materiais que absorvem líquidos são conhecidos como hidrofílicos. Por outro lado, materiais que são capazes de resistir à entrada de líquido em sua estrutura são considerados como hidrofóbicos. Relacionando com o ângulo de contato analisado, temos que para ângulos até 90° o material sólido é considerado hidrofílico e para ângulos superiores a 90° o sólido é chamado hidrofóbico.

Outro método também utilizado em análises de ângulo de contato é através do menisco indicado para análises em fibras ou capilares que possuem diâmetros relativamente pequenos ³⁸. A Figura 2.8 ilustra uma análise de ângulo de contato de sistema sólido-líquido através da formação de menisco. Os princípios que relacionam ângulo de contato e energia de superfície também se aplicam a esse método, em ambos os casos os ângulos de contato se conformam de modo a equilibrar as energias de superfícies interfaciais.



(a)



(b)

Figura 2. 8. Formação de menisco em superfície sólida vertical (a) com sólido hidrofílico e hidrofóbico, menisco positivo e menisco negativo, respectivamente. (b) com indicação das energias de superfícies atuantes em menisco positivo ³⁹.

Existem vários métodos de aproximação para cálculo da energia de superfície dos materiais sólidos ⁴⁰. A determinação indireta da energia de superfície depende da equação de Young (Equação 2.2), que já foi tratada anteriormente no Item 2.2. Uma das abordagens mais utilizadas para cálculo da energia de superfície dos materiais, é a teoria de Owens-Wendt ⁴¹. Nesse método são assumidos componentes polares (interações dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio) e apolares (forças dispersivas) para a energia de superfície, sendo combinados como uma média geométrica:

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (2.4)$$

onde γ_S^p e γ_S^d são as energias de superfície polar e dispersiva do sólido, respectivamente, e γ_L^p e γ_L^d , as energias de superfície polar e dispersiva do líquido. Dividindo a Equação (2.4) por $2\sqrt{\gamma_L^d}$, temos:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \sqrt{\gamma_S^p} \quad (2.5)$$

Através da Equação (2.5) pode ser obtido um gráfico de $\gamma_L(1 + \cos\theta)/2\sqrt{\gamma_L^d}$ versus $\sqrt{\gamma_L^p / \gamma_L^d}$, onde o coeficiente linear da reta é dado por $\sqrt{\gamma_S^d}$ enquanto que o coeficiente angular será $\sqrt{\gamma_S^p}$. Assim, os valores de energia superficial do material sólido podem ser encontrados^{34, 42}.

2.5– Single Fiber Fragmentation Test

O Single Fiber Fragmentation Test (SFFT) é um método experimental e normalizado, conforme ASTM D3379–75, utilizado para analisar a interface dos compósitos poliméricos. Esse procedimento foi introduzido em 1965 para medir a adesão interfacial em compósitos poliméricos reforçados com fibras. Atualmente, é amplamente utilizado para medir o efeito que diferentes tratamentos superficiais aplicados às fibras têm sobre a resistência ao cisalhamento interfacial (Interfacial Shear Strength – IFSS), função da simplicidade na preparação de amostras, facilidade de ensaio, riqueza de informações e reuplicação das características de transferência de tensão em compósitos reais^{3, 43, 44, 45, 46}.

No método SFFT submete-se um compósito formado por um único filamento incorporado à matriz, a uma tensão externa que é aplicada na mesma

direção do eixo principal da fibra acoplada à matriz. A tensão aplicada é transferida para a fibra através da matriz. Quando a carga aumenta até uma tensão que ultrapassa a tensão de ruptura da fibra, a fibra fratura. Com o aumento dessa carga, a fibra continua a fraturar em comprimentos menores, até o fragmento se tornar muito pequeno e não mais romper. O comprimento mais curto do filamento que pode interromper a transferência de tensão da matriz para a fibra é chamado de comprimento crítico do filamento l_c . Esse comprimento pode ser medido com o auxílio de um microscópio óptico com luz polarizada. O estado em que a fibra não mais fratura é definido como estado de saturação. É importante ressaltar que quando a fibra rompe, ocorre um descolamento na interface entre a fibra e a matriz polimérica^{43, 47}.

Tendo em vista esses conceitos, a resistência média ao cisalhamento interfacial τ_i pôde ser estimada por Kelly e Tyson em 1965⁴⁸. Eles concluíram que abaixo de l_c não haveria uma transmissão de carga efetiva da matriz para a fibra e assim a fibra não se romperia, de modo que a resistência do compósito seria determinada pela matriz, elemento menos resistente, ou pela interface. Portanto, a equação (2.4) de Kelly-Tyson é normalmente usada para estimar a adesão interfacial, utilizando os dados colhidos no teste de fragmentação⁴⁹.

$$\tau_i = \frac{d \cdot \sigma_f^x}{2l_c} \quad (2.4)$$

sendo, d o diâmetro da fibra, σ_f^x a tensão de ruptura da fibra no comprimento crítico de fragmentação e finalmente τ_i , a resistência ao cisalhamento interfacial da fibra-matriz.

O comprimento crítico l_c será dado pela equação (2.5).

$$l_c = \frac{4}{3} \bar{l} \quad (2.5)$$

na qual, \bar{l} é o valor médio do comprimento fragmentado ^{43, 44}.

O valor da resistência na interface está diretamente ligado à eficiência das ligações atômicas, moleculares ou polares, existentes entre a matriz e a superfície das fibras ⁵⁰.

Exemplificando o processo de fragmentação em escala molecular, na medida que se inicia a aplicação da carga as linhas de ligação moleculares ficam tensionadas. Com a aplicação de uma carga adicional, a fibra rompe e, em seguida, algumas ligações na área da fratura são quebradas quase que simultaneamente. A fibra se parte em dois fragmentos e surge um vazio no ponto da ruptura (break gap). Com essas ligações rompendo perto da fratura, as ligações mais próximas a essas são mantidas, embora permaneçam tensionadas. Já as linhas de ligação mais distantes da ruptura da fibra, não são muito afetadas pelo esforço aplicado, mantendo-se na condição original regular (em equilíbrio).

A disposição dessas ligações na interface do material está esquematizada na Figura 2.9, antes e após a aplicação da carga. Dessa forma, a zona de descolamento é definida como uma região onde as ligações moleculares estão quebradas, incluindo o 'break gap' da fibra. Normalmente, esta zona é simétrica em ambos os lados de ruptura da fibra. Para ligações interfaciais fortes, a zona de descolamento é pequena, porém pode ser grande quando as ligações interfaciais presentes forem fracas ⁴⁷.

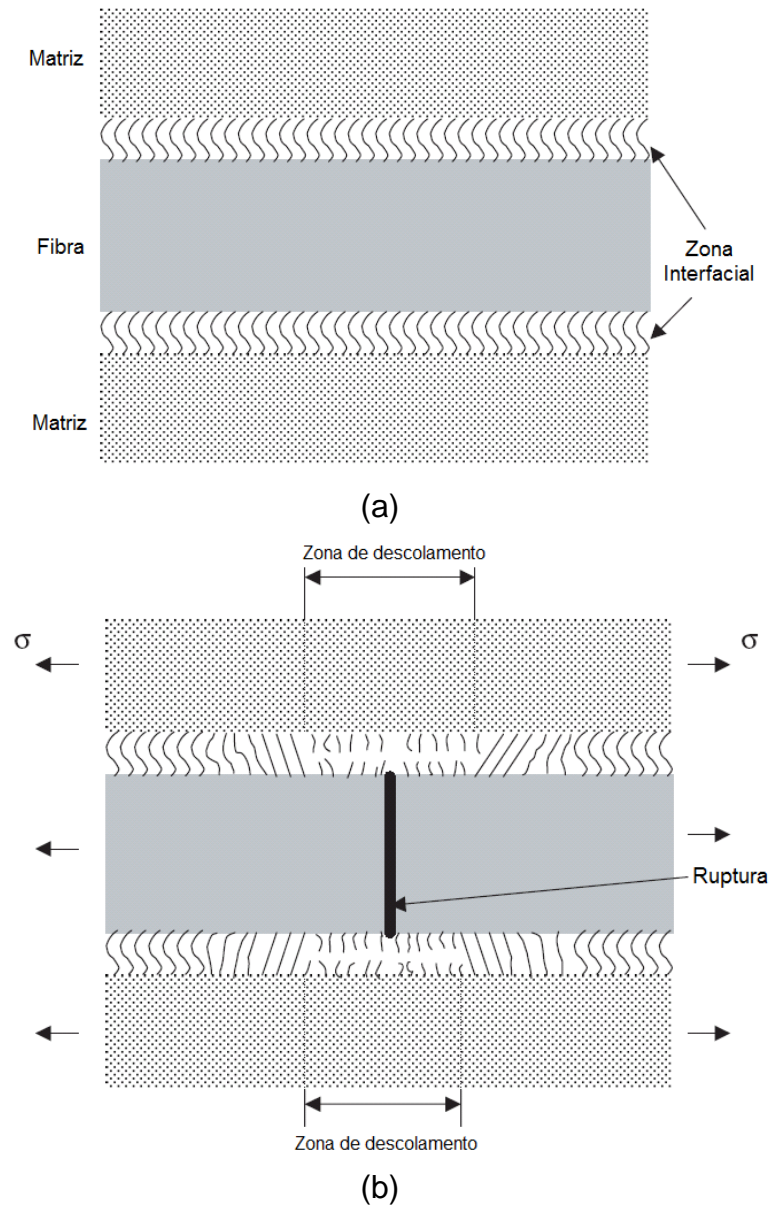


Figura 2. 9. Esquema da microestrutura da interface fibra-matriz (a) antes da aplicação da carga, sem ruptura da fibra e (b) após a aplicação da carga, com ruptura da fibra⁴⁷.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais

No presente estudo optou-se pela utilização das fibras mais comumente empregadas em compósitos poliméricos avançados. Esses materiais foram analisados na sua forma comercial sem qualquer modificação. A seguir uma descrição breve dos materiais empregados na pesquisa.

Utilizou-se a fibra de carbono M50J® da Toray Carbon Fibers America, fornecida na forma de tecido, é uma fibra de alto módulo e alta resistência mecânica. Esta possui um tratamento superficial denominado pelo fabricante como '50B', porém não foi especificado detalhes sobre esse tratamento. Na Figura 3.1(a) podemos observar uma imagem ampliada do tecido de fibra de carbono em sua forma comercial e na Figura 3.1(b), vêem-se as fibras com uma maior ampliação.

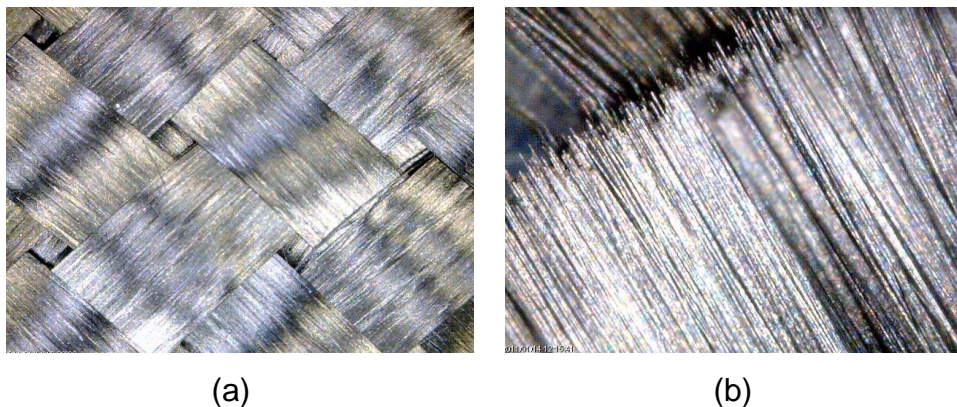


Figura 3. 1. Imagens da fibra de carbono, geradas por microscópio digital Dino-Lite AM-313T (a) fibra na forma de tecido bidirecional (Plain Weave), ampliação 70x (b) filamentos (roving), ampliação 200x.

Como fibra aramida, foi utilizada a Kevlar49® da empresa Du Pont, uma fibra orgânica da família da poliamida aromática. Suas principais características são, baixa densidade, alta resistência mecânica, alto ponto de fusão e alta estabilidade térmica. Esta fibra também possui um tratamento superficial que não é descrito pelo fabricante, apenas afirmam que a fibra passa por um tratamento denominado 'finish' que consiste em uma mistura ou emulsão (não identificada) que é aplicada na superfície da fibra com o intuito de melhorar suas propriedades finais. Podemos observar essas fibras em sua forma comercial na Figura 3.2(a) e (b).

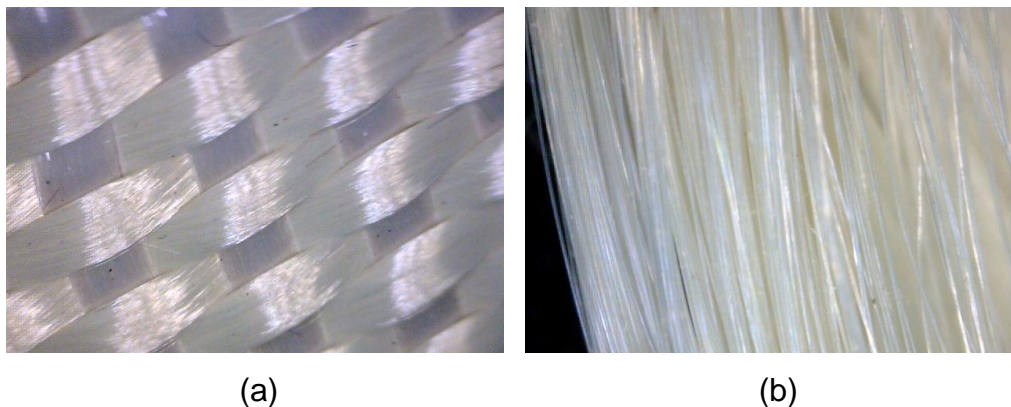


Figura 3. 2. Imagens da fibra de aramida, geradas por microscópio digital Dino-Lite AM-313T (a) fibra na forma de tecido bidirecional (Plain Weave), ampliação 50x (b) filamentos (roving), ampliação 200x.

A fibra de vidro Advantex® do fabricante Owens Corning, também foi utilizada no estudo. É um tipo de fibra classificado como vidro E, caracterizada pela alta resistência térmica e à corrosão, facilidade de processamento e boas propriedades mecânicas. Esta fibra possui um tratamento superficial onde é revestida por uma película fina de diversos compostos químicos não descritos pelo fabricante com a finalidade de melhorar a coesão entre os filamentos, a resistência à abrasão e principalmente a adesão química com a matriz.

Imagens da fibra em sua forma comercial foram geradas e estão representadas na Figura 3.3.

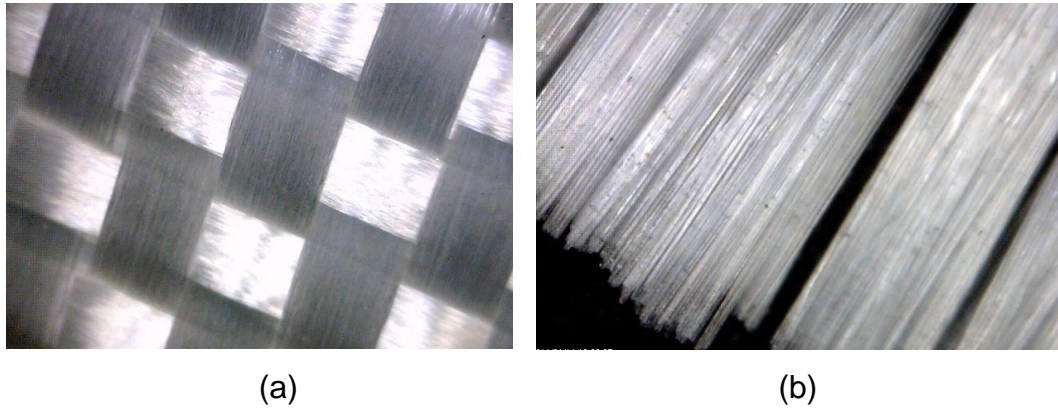


Figura 3. 3. Imagens da fibra de vidro, geradas por microscópio digital Dino-Lite AM-313T com ampliação (a) fibra na forma de tecido bidirecional (Plain Weave), ampliação 50x(b) filamentos (roving) ampliação 200x.

Por fim, foi utilizada como matriz a resina epóxi L135i da MGS e endurecedor 134i também da MGS, um endurecedor de cor azul transparente com uma densidade de $0,94 \text{ g/cm}^3$ e viscosidade $10 \text{ mPas/25}^\circ\text{C}$. Esta resina, quando misturada ao endurecedor, apresenta viscosidade baixa de aproximadamente $150 \text{ mPas/25}^\circ\text{C}$, facilitando seu processamento. A Figura 3.4 exibe a resina utilizada no estudo, o endurecedor e o material após a cura da mistura resina-endurecedor na proporção 100:35pp.

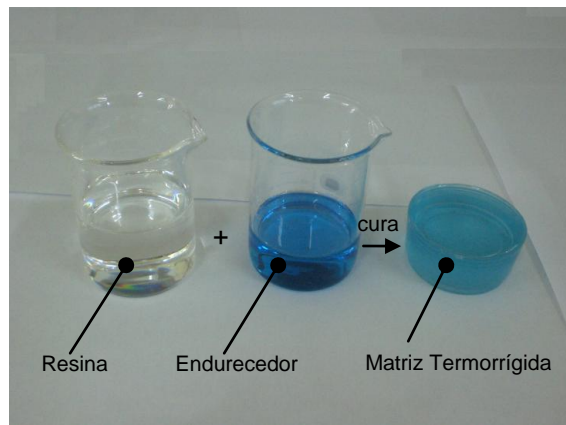


Figura 3. 4. Imagem da resina e endurecedor utilizados na confecção da matriz termorrígida.

Alguns dados sobre as propriedades dos materiais utilizados são listados na Tabela 3.1. Essas informações foram retiradas das especificações técnicas dos produtos e suas propriedades foram medidas à temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.

Tabela 3. 1. Propriedades dos materiais utilizados no estudo, valores assumidos à temperatura ambiente.

Propriedades	Fibra de vidro E	Fibra de Aramida	Fibra de Carbono	Resina epóxi
Nome comercial	Advantex® E-glass	Kevlar49®	Torayca® M50J	L135i
Fornecedor	Owens Corning	Du Pont	Toray	MGS
Resistência à Tração (MPa)	3450	3000	4120	68,9-79,3
Módulo de Elasticidade (GPa)	72	112,4	475	3,3-3,5
Deformação (%)	4,8	2,4	0,8	5-6,5
Densidade (g/cm ³)	2,6	1,44	1,88	1,18-1,2
Diâmetro (µm)	17	11	7,4	-

3.2 – Análise em AFM

No trabalho, o Microscópio de Força de Força Atômica Veeco Multimode-VS, pertencente ao Laboratório FINEP I da UFSCar - Campus Sorocaba, foi utilizado para obter imagens topográficas em escala de ampliação das superfícies das fibras de carbono M50J®, Kevlar® e Advantex®. As imagens foram feitas pelo modo contato intermitente, também denominado 'tapping', utilizando um cantilever de silício da Veeco com uma constante de mola de 3N/m e o raio da ponta de aproximadamente 12nm (valor nominal).

Além disso, os resultados foram equiparados com aqueles obtidos em outras análises, ou seja, o perfil da superfície do material foi relacionado com as propriedades da interface entre fibra-matriz.

3.3 – Análise pelo Método do Ângulo de Contato: Menisco

Os materiais foram analisados à temperatura ambiente. O equipamento utilizado foi o CAM200 da KSV localizado no Laboratório de Polímeros da USP – São Carlos. Foram realizadas medidas para cada tipo de amostra, sendo utilizadas duas amostras de cada tipo de material, fibra de carbono, fibra de vidro, aramida e resina epóxi, totalizando oito amostras, registrando-se uma média de vinte medidas por amostra. O método foi repetido utilizando-se três tipos de líquidos: água, formamida e di-iodometano. Os valores das energias superficiais dos líquidos utilizados estão representados na Tabela 3.2.

Tabela 3. 2. Identificação das energias dos líquidos utilizados nas análises de ângulo de contato por menisco ⁴⁰

Líquidos	Energia Superficial (mN/m)		
	γ^p	γ^d	γ_i
Água	51	21,8	72,8
Formamida	19	39	58
Di-iodometano	0	50,8	50,8

As energias de superfície dos componentes sólidos foram calculadas através da teoria de Owens-Wendt descrita anteriormente no Item 2.4 dos Fundamentos Teóricos. Utilizam-se três tipos de líquidos para que seja possível a plotagem do gráfico conforme Equação (2.5), obtendo-se assim três pontos no gráfico e a equação da reta para cada material analisado. Através da equação da reta, temos o coeficiente angular e linear como sendo $\sqrt{\gamma_s^p}$ e $\sqrt{\gamma_s^d}$, respectivamente.

A princípio foram realizadas medidas de ângulo de contato através da deposição da gota sobre a superfície sólida, porém houve grande dificuldade de formação de gotas sobre as superfícies das fibras, por possuírem diâmetro relativamente pequeno. A solução mais viável foi a utilização do contato do líquido e material sólido por menisco (ou capilaridade), em que o sólido é posicionado verticalmente em um recipiente adequado contendo o líquido, a Figura 3.5 ilustra esse método.

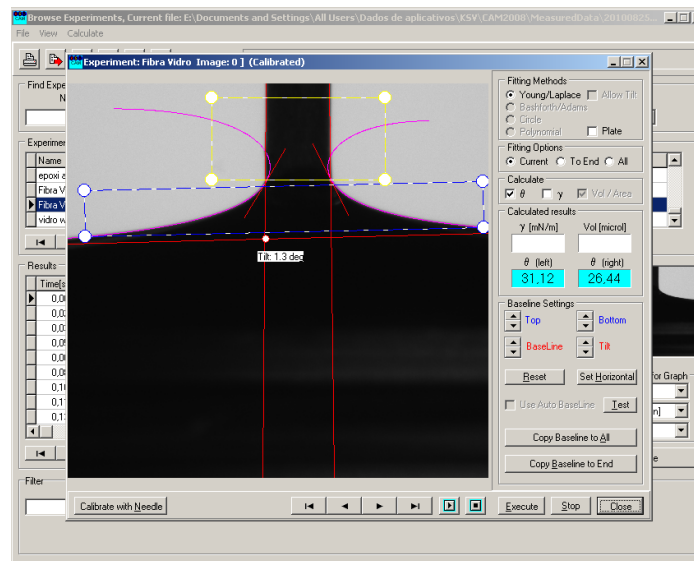


Figura 3. 5. Imagem da análise CAM200 KSV; método por menisco de fibra de vidro em água com representação dos ângulos de contato formados entre sólido e líquido

3.4– Ensaio de Fragmentação

O compósito de resina epóxi reforçado com fibra de carbono M50J® foi preparado com o auxílio de uma placa de vidro e fita adesiva dupla face representada na Figura 3.6. Duas camadas de fita foram aplicadas na base (placa de vidro), formando um molde. Em seguida os filamentos de fibra de carbono foram inseridos longitudinalmente de uma extremidade a outra da fita colada. Foram aplicadas mais duas camadas de fita sobre aquelas já inseridas como molde. A resina L135i foi preparada com um ‘endurecedor’ poliamina (denominado 134i MGS) indicado pelo fabricante, com uma proporção de 100:35pp. Finalmente a mistura foi colocada no molde. Aguardou-se o tempo de cura de 5 horas à temperatura ambiente e retirou-se as amostras, essas foram cortadas e polidas obtendo-se as dimensões 2,5mm x 12,75mm x 0,25mm. Em seguida, as amostras passaram por um processo de pós-cura,

submetidas à temperatura de 50°C por um período de 5 horas e à 70°C durante 3 horas.

As amostras foram confeccionadas conforme a Figura 3.7, em formato de 'dog-bone', para posteriormente serem submetidas a uma força de tração.

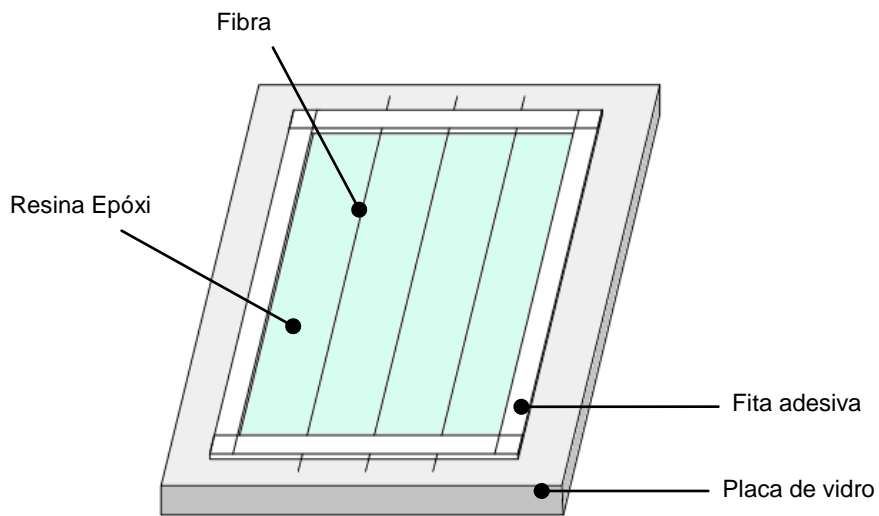


Figura 3. 6. Preparação do corpo de prova, fibras posicionadas no molde e representadas

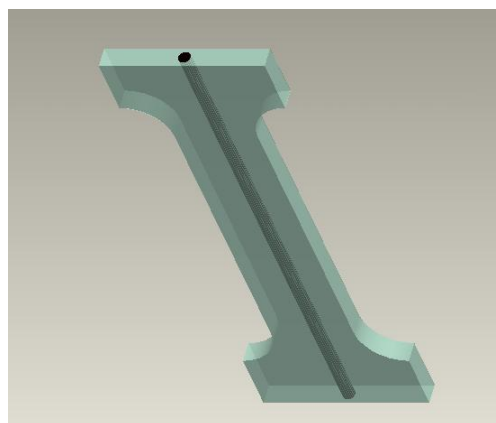


Figura 3. 7. Esquematização do corpo de prova 'dog bone' para ensaio de fragmentação

Utilizou-se para o ensaio mecânico o DMA (do inglês “Dynamic Mechanical Analyser”) Q800 da TA, pertencente à empresa AEPI do Brasil localizada em São Paulo, sendo os ensaios finais realizados no DMA Q800TA pertencente à UFSCar – Campus Sorocaba localizado no Laboratório FINEP I. No ensaio, aplicou-se uma carga específica na mesma direção da fibra, com uma rampa de força de 2N/min até 18N (limite máximo de carga aplicada pelo equipamento) e a uma temperatura de 50°C. Optou-se pelo ensaio a quente para atingir um ponto mais crítico para estudo da resistência do material compósito, além de considerar que em determinadas aplicações esse tipo de material é exposto a temperaturas superiores à ambiente. Além disso, em uma temperatura mais elevada, o corpo de prova terá um maior alongamento, e conseqüentemente, o comprimento da fratura será maior, permitindo uma observação mais nítida do l_c . O aparelho gerou gráficos relacionando tensão (MPa) e deformação (%) em função da força aplicada (N). As amostras ensaiadas foram posteriormente preparadas para observação através do microscópio óptico de luz polarizada Eclipse E800 da Nikon (com uma câmera de vídeo Nikon DS RI1), localizado no Laboratório de Biomateriais da PUC Sorocaba. Utilizaram-se aumentos de 200x e 400x para observação das fraturas e do comprimento fraturado, ou seja, observou-se o número de fraturas existentes em cada corpo de prova e também a distância entre essas fraturas (que corresponde ao comprimento fragmentado), para posterior cálculo do l_c e da τ_i .

Esse procedimento foi repetido para os compósitos com Kevlar49® e fibra de vidro Advantex®. Em seguida, os dados obtidos foram relacionados e comparados, assim como também foram feitos gráficos comparativos para os três tipos de compósitos.

Na preparação dos corpos de prova para visualização em microscópio óptico de luz polarizada foi necessária a utilização de lâminas e lamínulas para obtenção de uma imagem mais nítida da fragmentação da fibra.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 – Caracterização das Superfícies

As superfícies dos materiais foram analisadas por meio do AFM, que permitiu a visualização do perfil da rugosidade da matriz e de cada uma das fibras em sua forma comercial. Obtiveram-se imagens e valores de rugosidade através do modo de imageamento contato intermitente, também chamado de 'tapping', onde a ponta se aproxima periodicamente da superfície. A Figura 4.1 representa a imagem da superfície da fibra de vidro; é possível constatar que sua superfície é extremamente regular, apresentando pouca rugosidade superficial, com um RMS (Root Mean Square) de apenas 0,93nm. Essas imagens são compatíveis com alguns trabalhos ^{51, 52, 53}, levando em consideração sua forma comercial.

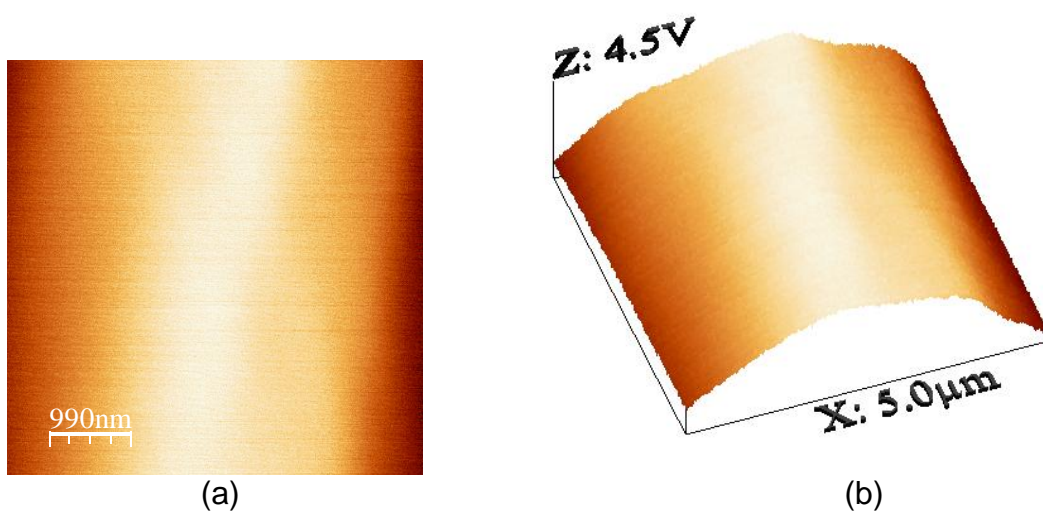


Figura 4. 1. (a) Imagem topográfica em 2D da superfície da fibra de vidro Advantex® área de amostragem 5µm x 5µm (b) Imagem em 3D da superfície da fibra de vidro Advantex® área de amostragem 5µm x 5µm e RMS=0,93nm

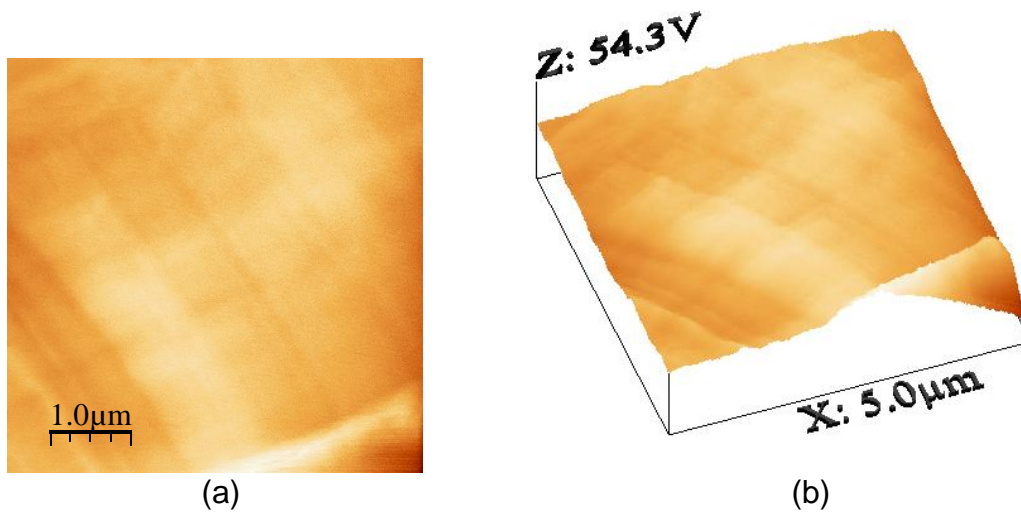


Figura 4. 2. a) Imagem topográfica em 2D da superfície da fibra de aramida Kevlar49®, área de amostragem 5μm x 5μm (b) Imagem em 3D da superfície da fibra de aramida Kevlar49®, área de amostragem 5μm x 5μm e RMS=4,25nm

A Figura 4.2 representa uma imagem topográfica do Kevlar49®. Podemos observar que essa fibra apresenta uma maior rugosidade que a fibra de vidro (RMS= 4,25nm), porém a fibra de carbono (com cavidades mais profundas) apresenta uma maior rugosidade (RMS= 17,41nm) e pode ser observada na Figura 4.3. Portanto, a fibra de carbono M50J®, quando comparada com as demais fibras, possibilita uma maior interação com a resina, já que quando a rugosidade é mais evidente, geralmente, ocorre também uma maior adesão mecânica entre fibra-matriz.

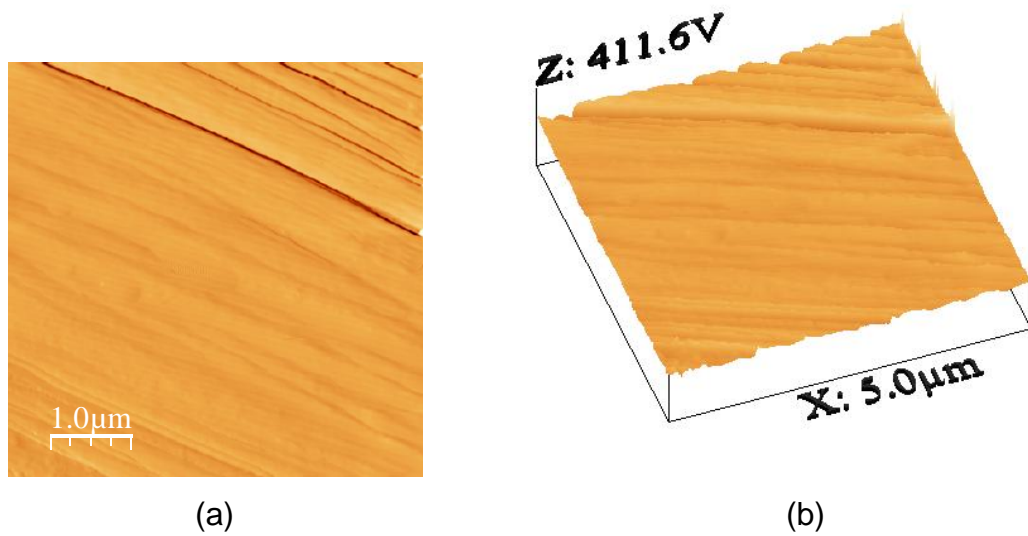


Figura 4. 3. (a) Imagem topográfica em 2D da superfície da fibra de carbono M50J®, área de amostragem 5 μm x 5 μm (b) Imagem em 3D da superfície da fibra de carbono M50J®, área de amostragem 5 μm x 5 μm e RMS=17,41nm

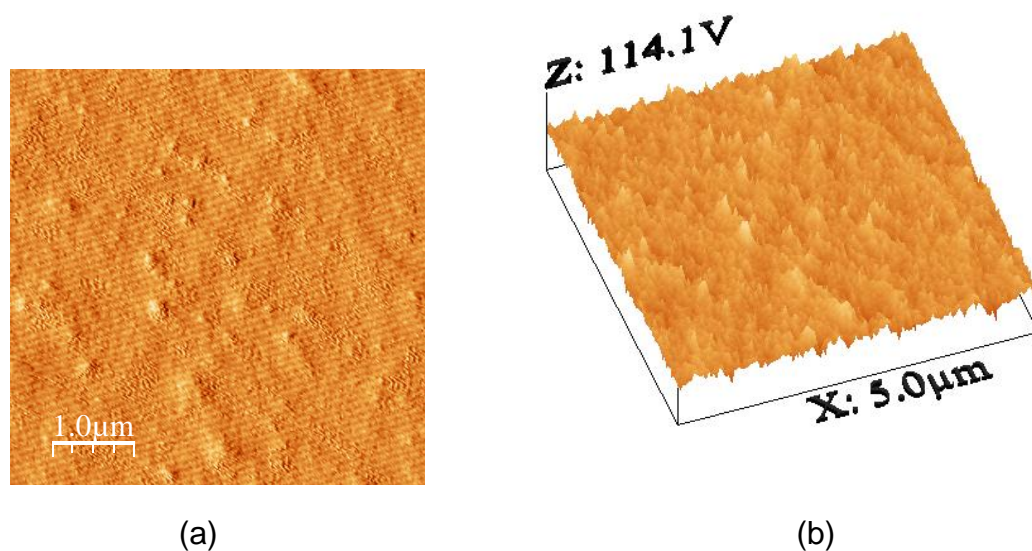


Figura 4. 4. (a) Imagem topográfica em 2D da superfície da resina epóxi L135i®, área de amostragem 5 μm x 5 μm (b) Imagem em 3D da superfície da resina epóxi L135i®, área de amostragem 5 μm x 5 μm e RMS=10,98nm

Na Figura 4.4, podemos observar o perfil da superfície da resina pós-curada, apresentando um RMS de 10,98nm. Essa imagem representa o perfil da superfície dos corpos de prova submetidos ao SFFT e também das amostras utilizadas no ensaio de ângulo de contato.

Analisando e comparando os perfis superficiais dos reforços, podemos classificá-los com relação a rugosidade como: Advantex® com baixa rugosidade, Kevlar49® com rugosidade intermediária e M50J® com alta rugosidade.

As imagens obtidas por AFM são comparáveis com imagens de materiais similares apresentados em outros estudos ^{54, 55, 56, 57}.

4.2 – Caracterização das Interfaces

Nas análises de ângulo de contato por menisco, foram obtidos valores para os ângulos que são listados no Apêndice A. A Tabela 4.1 exibe os resultados dos ângulos de contato para as amostras, considerando a média dos valores obtidos nas medidas para cada material, e também abrange as energias de superfície polar (γ^p), dispersiva (γ^d) e total do sólido (γ_s) que foram calculadas conforme especificado no tópico 3.3 do Capítulo 'Materiais e Métodos'.

Tabela 4. 1. Medidas de ângulo de contato e energias de superfícies calculadas(total, γ_s , polar, γ^p , e dispersiva, γ^d) para as fibras e a resina.

Sólido	Ângulo de contato θ (°)			Energia de Superfície (mN/m)		
	Água	Form.	Di-iod.	γ^p	γ^d	γ_s
Epóxi L135i®	62,50	55,54	47,54	12,90	30,75	43,65
Advantex®	30,70	26,83	18,38	25,00	40,52	65,52
Kevlar49®	13,35	25,51	25,26	32,38	37,32	69,70
M50J®	25,12	21,37	18,46	27,38	40,59	67,96

Para melhor visualização dos valores das energias de superfície das fibras e da resina, estes são representados em um gráfico comparativo (Figura 4.5).

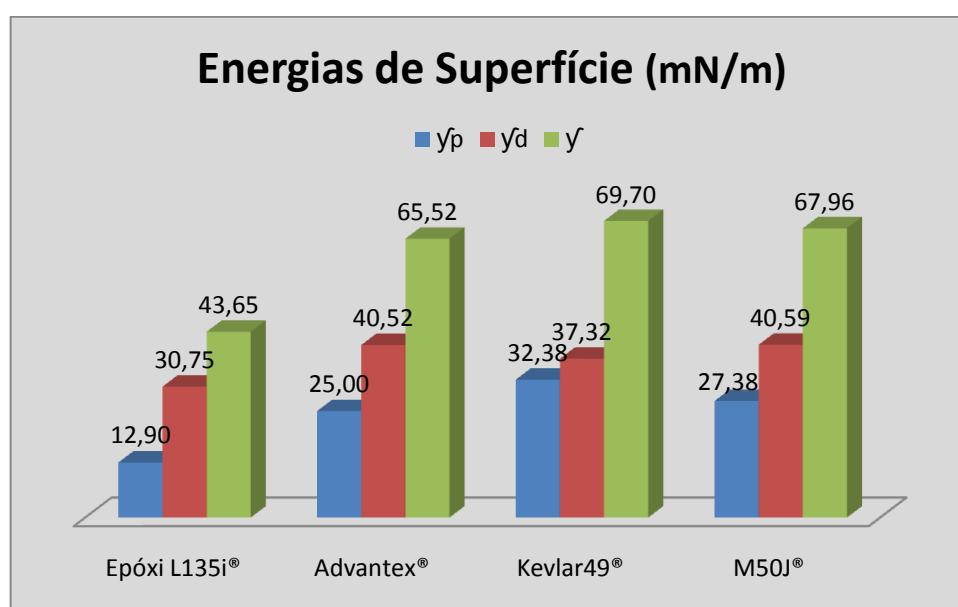


Figura 4. 5. Gráfico comparativo das energias de superfície polares (γ^p), dispersivas (γ^d) e totais (γ_s) para a resina epóxi e as fibras

Através dos resultados de ângulo de contato da Tabela 4.1, podemos observar que a resina apresenta menores valores de energia de superfície do que as fibras, o que sugere uma menor molhabilidade para a resina, e, conseqüentemente, a superfície do epóxi está menos sujeita a interagir com outras superfícies ou líquidos quando comparada às fibras. Também observando a Figura 4.5, as fibras apresentam valores próximos de energias de superfície totais e superiores à energia de superfície da resina epóxi. A aramida (Kevlar49®) possui uma energia de superfície superior às demais fibras, enquanto que a sua energia de superfície dispersiva é inferior às demais, possuindo maior energia polar que as outras fibras. Dentre as fibras, a fibra de vidro (Advantex®) apresenta os menores valores de energias de superfície polar e total.

O fato de as fibras M50J®, Kevlar49® e Advantex® possuírem uma maior energia de superfície que a resina, advém dos tratamentos ou revestimentos que são aplicados às fibras, conhecidos por “sizing”, com a finalidade de promover uma boa adesão ou assegurar a compatibilidade com a matriz, otimizando assim o grau de eficiência da interface.

Utilizando os dados obtidos pelo método semi-empírico para análise da energia de superfície, também foi possível calcular a adesão entre fibra-matriz. Utilizou-se a Equação 4.1 abaixo, em que o trabalho da adesão (ω_{ij}) se estabelece por uma relação entre as energias de superfície polares e dispersivas dos dois materiais em questão, fibra-matriz, em que a matriz é representada por (i) e a fibra por (j)^{34, 58, 59}.

$$\omega_{ij} = \frac{4\gamma_i^d \gamma_j^d}{\gamma_i^d + \gamma_j^d} + \frac{4\gamma_i^p \gamma_j^p}{\gamma_i^p + \gamma_j^p} \quad (4.1)$$

Os resultados calculados utilizando a equação acima estão exibidos na Figura 4.6; vê-se que o trabalho da adesão entre a resina epóxi e a fibra de carbono é maior quando comparado às outras fibras, ou seja, o epóxi tem maior afinidade com a fibra de carbono M50J® do que com a aramida e a fibra de vidro. A resina epóxi interage com as fibras devido às propriedades

hidrofílicas dessas fibras. Porém, é importante ressaltar que os materiais tratados possuem uma boa afinidade fibra-matriz e que a diferença no trabalho da adesão entre os compósitos analisados pode não ser significativa.

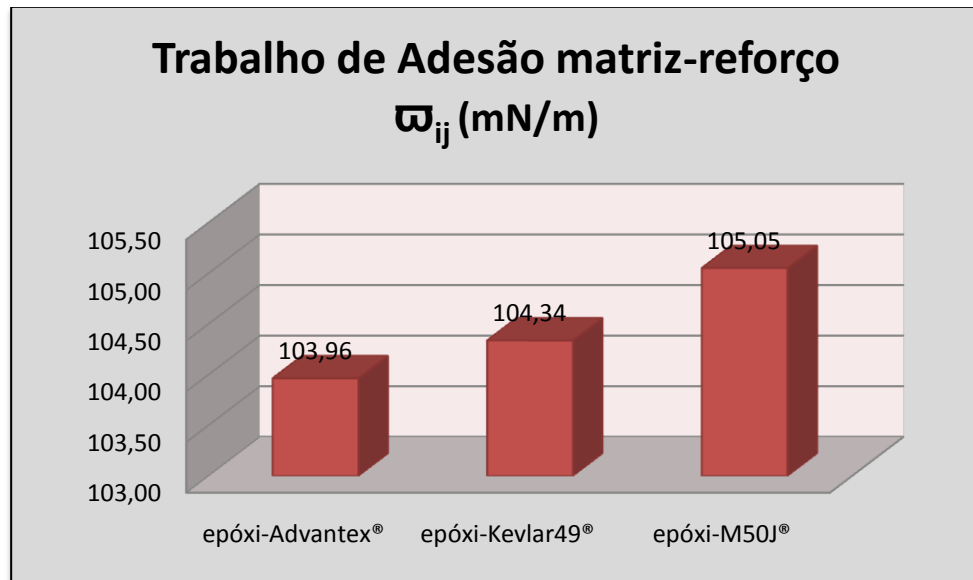


Figura 4. 6. Representação do Trabalho de Adesão entre matriz e reforço

Também é possível calcular a tensão interfacial entre os componentes fibra-matriz através da Equação 4.2^{34, 58, 59}.

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - \varpi_{ij} \quad (4.2)$$

A seguir na Figura 4.7, estão representados os valores calculados para a tensão interfacial (γ_{ij}) dos materiais aqui tratados. O compósito epóxi-Kevlar49® apresenta um maior valor de tensão na interface, enquanto que a tensão interfacial entre o epóxi e a fibra de vidro Advantex® é bem menor.

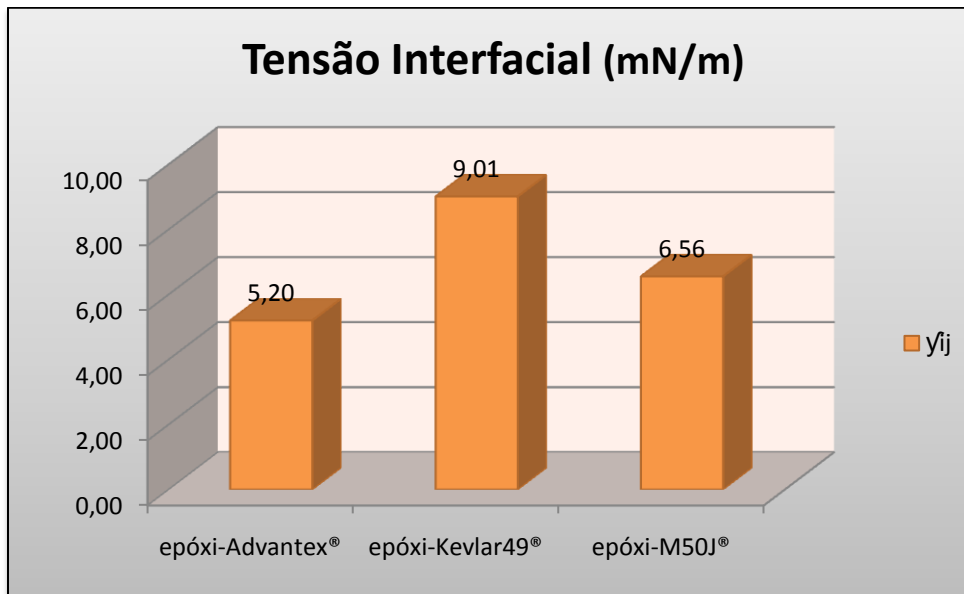


Figura 4. 7. Representação da Tensão na interface entre matriz e reforço

A Tabela 4.2. apresenta propriedades da interface dos compósitos estudados, relacionando a tensão interfacial com o trabalho da adesão na interface. Podemos constatar que o compósito que apresenta um maior valor de tensão na interface não é aquele que necessariamente possui um maior trabalho de adesão na interface. A tensão na interface entre fibra-matriz, nesse caso, é determinada pelo valor da energia de superfície, já que este contribui de maneira mais significativa do que os valores numéricos do trabalho da adesão. Portanto, para os compósitos aqui estudados, a tensão interfacial é maior para aquele compósito que possui um reforço que apresenta uma maior energia de superfície, epóxi-Kevlar49®. O compósito epóxi-Advantex® apresenta uma tensão interfacial menor que os demais, já que a fibra Advantex® possui uma menor energia de superfície. O trabalho da adesão leva em consideração o tipo de energia superficial e não somente o valor total de todas as energias atuantes na superfície, não havendo uma variação muito considerável entre os compósitos analisados.

Tabela 4. 2. Tensão Interfacial e Trabalho de Adesão na interface matrix/reforço

Interface	Tensão Interfacial (mN/m)	Trabalho de Adesão (mN/m)
Epóxi-Advantex®	5,20	103,96
Epóxi-Kevlar49®	9,01	104,34
Epóxi-M50J®	6,56	105,05

4.3 – Resistência ao Cisalhamento Interfacial

Após ensaio de tração utilizando o DMA Q800, as amostras foram observadas através do microscópio óptico com luz polarizada. A polarização é utilizada para visualização dos efeitos fotoelásticos causados pelo descolamento e fratura da fibra. As Figuras 4.8(a), 4.9(a) e 4.10(a) são imagens das amostras antes do ensaio de tração para as fibras de carbono M50J® , Kevlar49® e vidro Advantex®, respectivamente. Nas Figuras 4.8(b), 4.9(b) e 4.10(b) é possível observar o perfil dos fragmentos de cada tipo de fibra dos CP submetidos à tração; nessas imagens fica visível a birrefringência (inversão das luzes) no ponto fragmentado, ou seja, é possível observar nitidamente as zonas de descolamento.

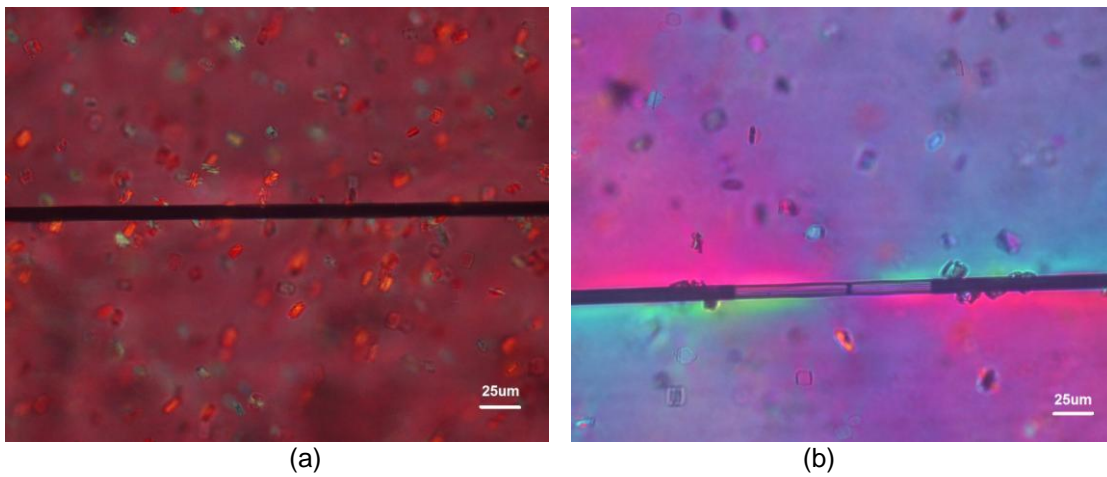


Figura 4. 8. Micrografia do CP com fibra de carbono M50J® em microscópio óptico de luz polarizada Nikon E800 (ampliação: 400x) (a) antes do SFFT; (b) depois do SFFT, mostrando um dos fragmentos da fibra.

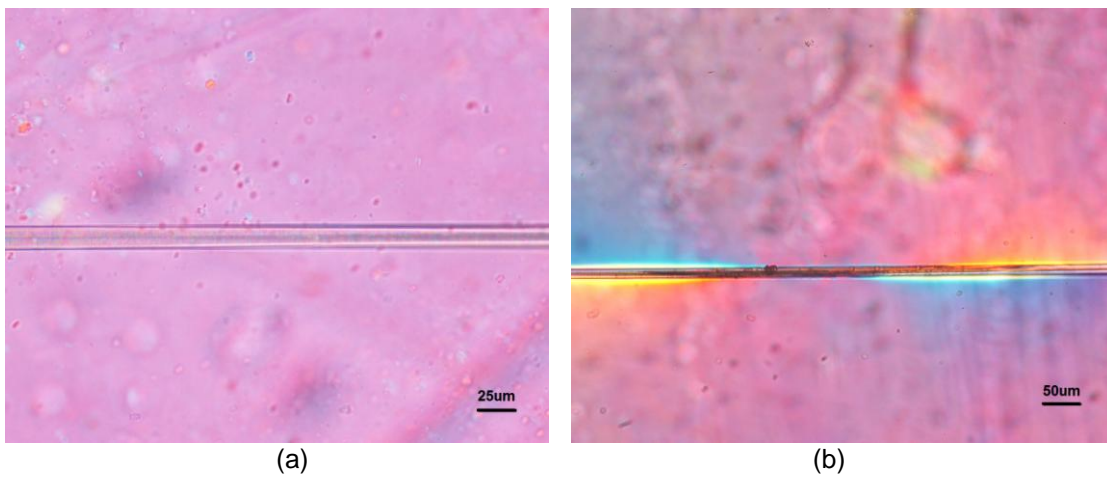


Figura 4. 9. Micrografia do CP com Kevlar49® em microscópio óptico de luz polarizada Nikon E800 (a) antes do SFFT - ampliação de 400x; (b) depois do SFFT, mostrando um dos fragmentos da fibra – ampliação 200x.

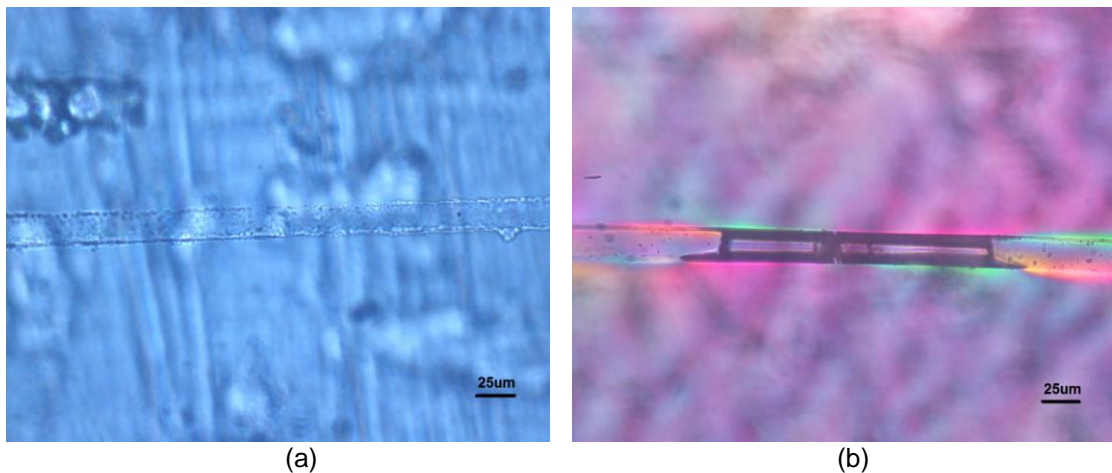


Figura 4.10. Micrografia do CP com fibra de vidro Advantex® em microscópio óptico de luz polarizada Nikon E800 (ampliação 400x) (a) antes do SFFT; (b) depois do SFFT, mostrando um dos fragmentos da fibra.

A presença de luz birrefringente nos pontos de fratura da fibra é aqui tratada como um método para determinar o comprimento dos fragmentos. A aramida (Figura 4.9(b)) possui um perfil de fragmentação distinto das demais fibras, não possuindo as zonas de descolamento tão nítidas, porém também é caracterizado pela inversão das luzes no 'break gap' da fibra. Observando as figuras, é possível constatar que a matriz epóxi é opticamente isotrópica, porém, quando submetida à tração se torna anisotrópica.

Devido à transparência da matriz, fibras e matriz são visivelmente nítidas nesse tipo de microscópio. Quando uma carga externa é aplicada na amostra, o CP sofre um alongamento na direção da carga, a matriz é tensionada e a fibra também está submetida à carga devido a transferência de tensão da matriz para a fibra. Finalmente, a fibra começa a fraturar no interior da matriz. Após a falha da fibra, tensões foram observadas próximas à fratura através da birrefringência. Essa birrefringência óptica pode indicar tensões de cisalhamento originadas da aplicação da carga. As tensões de cisalhamento estão distribuídas próximas ao fragmento.

A fibra de vidro Advantex® é mais transparente que as demais e o seu 'break gap' é mais evidente, porque essa fibra é mais clara que seu 'break gap'. Nesse ponto, é mais fácil observar e medir o comprimento crítico do fragmento

para esse tipo de CP. A Figura 4.11 mostra os fragmentos dessa fibra, os quais são bem nítidos também devido ao diâmetro dessa fibra, que é maior que as demais, possuindo um diâmetro 130% maior que a fibra de carbono estudada.

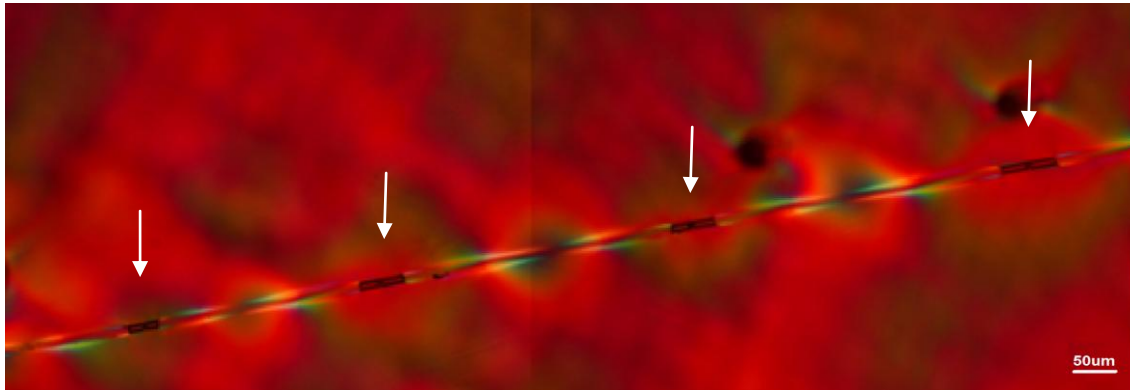


Figura 4.11. Identificação das fragmentações em parte do CP epóxi-vidro, após o ensaio de tração, em microscópio óptico com luz polarizada Nikon E800 (ampliação 200x)

A fibra de carbono M50J® é escura e sua fratura é transparente, com isso há maiores dificuldades em identificar o 'break gap', porém em ampliações maiores as fraturas são bem nítidas. Podemos identificar as fraturas na Figura 4.12 através da birrefringência que evidencia o 'break gap', havendo uma inversão de cores entre azul e amarelo na zona de descolamento.

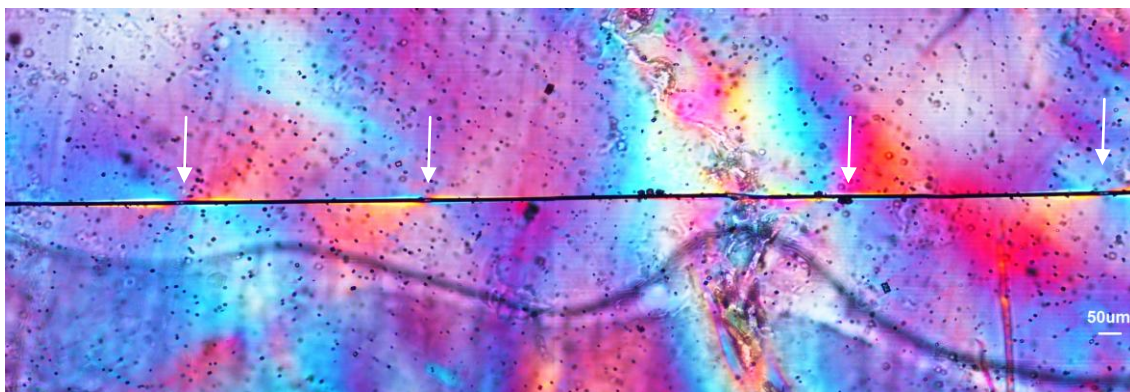


Figura 4.12. Identificação das fragmentações em parte do CP epóxi-M50J® após o ensaio de tração em microscópio óptico com luz polarizada Nikon E800 (ampliação 200x)

O Kevlar49® tem um perfil diferente das fibras de carbono e vidro, já que ele não apresenta uma zona de descolamento nítida na fratura. Surgem inúmeras trincas em um ponto específico e essas trincas vão progredindo com o aumento da carga. Através do microscópio podemos identificar essas áreas devido à birrefringência, que é muito aparente e indica a presença de tensão na interface. Essas trincas levam à falha da fibra, porém ela não apresenta um 'break gap'. Na Figura 4.13 é possível observar essa característica.

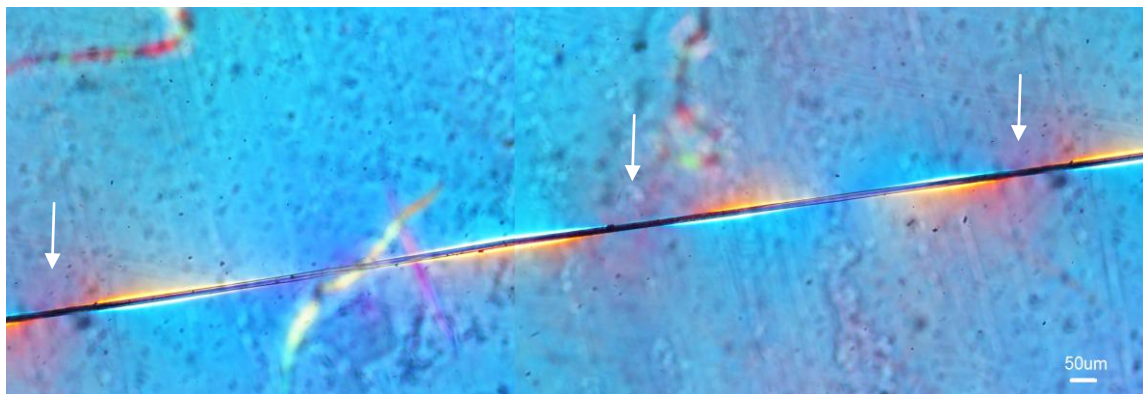


Figura 4.13. Identificação das fragmentações em parte do CP epóxi- Kevlar49® após o ensaio de tração, em microscópio óptico com luz polarizada Nikon E800 (ampliação 200x)

As medidas dos comprimentos fragmentados das amostras estão listadas no Apêndice B. Foram calculados os valores de resistência da fibra no comprimento crítico de fragmentação (σ_f^x) e posteriormente o IFSS, valores de resistência ao cisalhamento interfacial, para cada CP. Esses dados e demais informações relevantes estão dispostos na Tabela 4.3, considerando a média dos valores dos CP ensaiados para cada tipo de fibra.

Tabela 4. 3. Tensão de cisalhamento interfacial (IFSS) para os compósitos analisados

Tipo de amostra	d (μm)	\bar{l} (μm)	lc (μm)	σ_f^x (MPa)	IFSS (MPa)
Epóxi-Advantex®	17	861	1148	2701	20
Epóxi-Kevlar49®	11	788	1050	4964	26
Epóxi-M50J®	7,4	631	842	7965	35

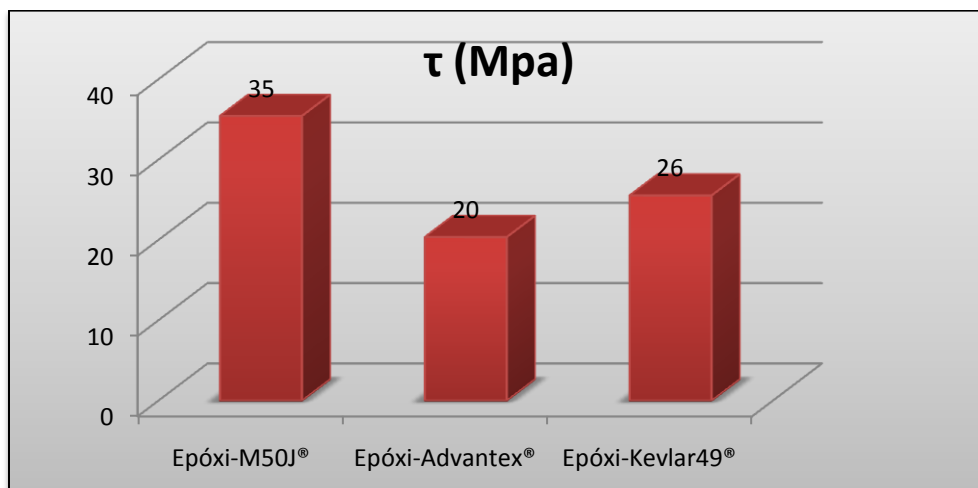


Figura 4. 14. Gráfico dos valores de IFSS (MPa) para cada tipo de interface fibra-matriz, calculados através da Equação Kelly-Tyson

Os valores de IFSS apresentados na Tabela 4.3 podem ser relacionados a outras pesquisas e estão coerentes com outros estudos levando em consideração o tipo de fibra utilizada ^{60, 61}. A resistência ao cisalhamento interfacial para cada compósito analisado está representada no gráfico da Figura 4.14. Os ensaios de fragmentação são muito sensíveis a variações na preparação de amostras e no procedimento de ensaio, sendo necessário otimizar o processamento já que a máquina para ensaio de tração EMIc DL 10000, utilizada inicialmente no estudo (muitos artigos utilizam equipamentos equivalentes), apresentou muita dificuldade de operação, já que as amostras eram muito sensíveis e resistiam a cargas ínfimas comparadas à capacidade

da máquina. Pensou-se em utilizar um equipamento de Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMTA) para realizar um simples ensaio de tração com a utilização de uma célula de carga com capacidade relativamente baixa e compatível com as propriedades dos CPs. Isto certamente contribuiria muito para o estudo, já que as amostras poderiam ser melhor dimensionadas e o ensaio seria mais coerente e preciso. O ensaio permitiu constatar que a resistência ao cisalhamento interfacial é significativamente maior para compósitos reforçados com fibra de carbono M50J® na matriz epóxi, enquanto que compósitos com Kevlar49® apresentam um valor intermediário, e uma interface menos resistente é encontrada em compósitos epóxi-Advantex®.

4.4 – Comparativo dos Resultados

A Tabela 4.4 apresenta as principais propriedades de interface calculadas no trabalho. Podemos observar que a interface mais eficiente é nitidamente determinada pela resistência ao cisalhamento interfacial. O material que apresentou uma melhor interação interfacial foi o compósito epóxi-M50J® com um IFSS de 35MPa e um trabalho de adesão de 105,05 mN/m. O trabalho da adesão calculado através das energias superficiais das fibras está proporcionalmente ligado à resistência ao cisalhamento interfacial calculada no SFFT, também denominado ‘adesão’ por algumas literaturas.

Tabela 4. 4. Relação das propriedades de interface fibra-matriz

Tipo de amostra	γ_{ij} (mN/m)	ϖ_{ij} (mN/m)	IFSS (MPa)
Epóxi-Advantex®	5,20	103,96	20
Epóxi-Kevlar49®	9,01	104,34	26
Epóxi-M50J®	6,56	105,05	35

Podemos relacionar as propriedades da interface com as propriedades de superfície analisadas. Por exemplo, os valores mais baixos para as propriedades interfaciais do compósito epóxi-Advantex® (Tabela 4.4) podem ser correlacionados à menor energia de superfície e à reduzida rugosidade superficial das fibras de vidro Advantex®. A fibra com maior rugosidade superficial apresentou uma melhor interação com a matriz; isso provavelmente é resultado de uma maior adesão mecânica entre fibra-matriz, além da adesão química presente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos e apresentados nesse estudo, referentes à interação entre fibra-matriz, é possível concluir que:

Com o auxílio do AFM foi possível analisar a superfície das fibras e da resina em escala micrométrica. Entre as fibras, a M50J® apresentou uma maior rugosidade devido a um tratamento superficial realizado pelo fornecedor.

Através do método do ângulo de contato foi possível calcular as energias de superfície de cada material estudado, e as propriedades de interface, o que permitiu avaliar a proporção dos tipos de energia presentes na superfície das fibras e que estão intimamente ligados ao trabalho da adesão e à tensão na interface da fibra-matriz. A fibra Kevlar49® apresentou um maior valor de energia superficial. O compósito epóxi-Kevlar49® apresentou um maior valor de tensão interfacial.

Foi possível o cálculo da resistência ao cisalhamento interfacial através do ensaio de fragmentação, utilizando o DMA para aplicação da carga nos CPs e um microscópio de luz polarizada para a medição do comprimento crítico de fragmentação, o que contribuiu para a obtenção de resultados bastante precisos. A resistência ao cisalhamento interfacial do compósito epóxi-M50J® foi superior à dos seus concorrentes. Além disso, o material apresentou um maior valor de trabalho de adesão interfacial e a superfície do reforço exibiu uma maior rugosidade (evidenciada no AFM), o que sugere uma melhor interação fibra-matriz para esse tipo de compósito, e conseqüentemente, uma interface mais eficiente que os demais compósitos analisados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Através do AFM seria interessante produzir, além das imagens topográficas aqui realizadas, medidas de curva de força, com as quais seria possível calcular a adesão entre a ponta do aparelho e o material analisado, no caso as fibras e a resina. Uma possível comparação com as análises de energia superficial e trabalho da adesão seria muito interessante e permitiria o cálculo da adesão dos materiais em escala nanométrica, além da obtenção de mapas de adesão representando a distribuição da magnitude da força de adesão nas superfícies das fibras.

Os métodos experimentais utilizados no estudo poderiam ser empregados para analisar a eficiência de tratamentos de superfícies em fibras específicas, já que esses têm por objetivo melhorar a interação fibra-matriz.

O passo seguinte seria a utilização de resultados experimentais obtidos neste estudo como dados de entrada para modelos constitutivos de materiais a serem implementados em programas para simulação numérica. Atualmente, utilizam-se as técnicas numéricas e, mais especificamente, o Método dos Elementos Finitos (FEM) na análise de estruturas em materiais compósitos. Devido à alta complexidade, trabalhos que simulam o comportamento desses materiais através de soluções exatas das equações são escassos até mesmo para os casos mais simples bidimensionais.

Através de programas de simulação numérica é possível realizar uma análise micromecânica tridimensional de um material compósito reforçado com fibras longas, identificando a interface entre os componentes como um material adicional cujas propriedades são àquelas determinadas nos ensaios. Nessas simulações poder-se-ia obter distribuições de tensões e deformações em cada fase e na interface fibra-matriz. Poder-se-ia verificar efeitos das tensões residuais presentes na matriz devido ao processo de cura ou aquecimento, ou as resultantes da redistribuição de tensões por ocasião da ruptura das fibras.

Modelos numéricos desenvolvidos na área e encontrados na literatura, procuram levar em consideração os efeitos das propriedades mecânicas da

interface. Uma simulação numérica do próprio ensaio de fragmentação poderia demonstrar o processo de deformação dos materiais e o perfil da resistência ao cisalhamento na interface, confirmando as análises experimentais.

APÊNDICE A

Tabela 1. Medidas de ângulos de contato realizadas na CAM200 da KSV, utilizando água. Representação dos ângulos da direita (θ_d) e da esquerda (θ_e) formados por menisco entre o líquido e o material sólido

MENISCUS - Medidas de Ângulos de Contato (líquido: ÁGUA)								
Medidas (θ)	sólido							
	fibra de vidro		epóxi		kevlar		carbono	
	θ_d	θ_e	θ_d	θ_e	θ_d	θ_e	θ_d	θ_e
1	28,78	28,78	66,11	66,11	13,84	13,84	19,73	19,73
2	28,32	28,32	66,07	66,07	13,34	13,34	21,38	21,38
3	30,86	30,86	65,89	65,89	13,81	13,81	22,27	22,27
4	30,95	30,95	65,96	65,96	13,43	13,43	26,93	26,93
5	30,04	30,04	62,49	62,49	13,59	13,59	27,05	27,05
6	30,70	30,70	66,00	66,00	13,53	13,53	28,79	28,79
7	30,69	30,69	65,87	65,87	13,27	13,27	26,00	26,00
8	32,68	32,68	65,89	65,89	13,03	13,03	29,93	29,93
9	29,01	29,01	65,42	65,42	13,03	13,03	25,89	25,89
10	30,59	30,59	65,40	65,40	13,05	13,05	21,30	21,30
11	28,23	28,23	62,68	62,68	12,89	12,89	25,12	25,12
12	39,34	39,34	62,50	62,50	13,35	13,35	21,38	21,38
13	32,44	32,44	59,98	59,98			22,27	22,27
14	33,28	33,28	60,98	60,98			26,93	26,93
15	31,62	31,62	57,82	57,82			27,05	27,05
16	28,57	28,57	58,04	58,04			28,79	28,79
17	32,66	32,66	55,78	55,78			25,49	25,49
18	33,62	33,62	57,95	57,95			25,14	25,14
19	23,33	23,33	56,77	56,77			25,89	25,89
20	28,28	28,28	62,50	62,50				
MÉDIA	30,70		62,50		13,35		25,12	
Desvio Padrão	3,08		3,58		0,30		2,89	

Tabela 2. Medidas de ângulos de contato realizadas na CAM200 da KSV, utilizando formamida. Representação dos ângulos da direita (θ_d) e da esquerda (θ_e) formados por menisco entre o líquido e o material sólido

MENISCUS - Medidas de Ângulos de Contato (líquido: FORMAMIDA)								
Medidas (θ)	sólido							
	fibra de vidro		epóxi		kevlar		carbono	
	θ_d	θ_e	θ_d	θ_e	θ_d	θ_e	θ_d	θ_e
1	27,92	27,92	55,53	55,53	23,80	23,80	21,38	21,38
2	31,10	31,10	54,79	54,79	25,31	25,31	26,48	26,48
3	27,35	27,35	55,82	55,82	30,64	30,64	13,68	13,68
4	27,54	27,54	56,33	56,33	26,65	26,65	12,75	12,75
5	27,14	27,14	56,59	56,59	30,31	30,31	22,77	22,77
6	27,10	27,10	56,30	56,30	29,92	29,92	22,66	22,66
7	29,54	29,54	56,32	56,32	23,37	23,37	28,71	28,71
8	31,02	31,02	54,69	54,69	19,32	19,32	13,82	13,82
9	26,84	26,84	54,70	54,70	25,58	25,58	22,50	22,50
10	26,80	26,80	55,91	55,91	25,51	25,51	21,36	21,36
11	21,55	21,55	55,55	55,55	25,50	25,50	14,82	14,82
12	22,46	22,46	55,49	55,49	24,69	24,69	20,49	20,49
13	26,83	26,83	54,96	54,96	23,42	23,42	26,46	26,46
14	24,58	24,58	56,08	56,08	22,03	22,03	24,79	24,79
15	24,71	24,71	55,61	55,61	23,19	23,19	29,53	29,53
16			55,67	55,67	21,94	21,94	17,33	17,33
17			55,11	55,11	25,87	25,87	23,71	23,71
18			54,68	54,68	26,32	26,32	17,26	17,26
19			55,67	55,67	30,98	30,98	23,37	23,37
20			54,99	54,99	25,97	25,97	23,55	23,55
MÉDIA	26,83		55,54		25,51		21,37	
Desvio Padrão	2,65		0,60		3,06		4,91	

Tabela 3. Medidas de ângulos de contato realizadas na CAM200 da KSV, utilizando di-iodometano. Representação dos ângulos da direita (θ_d) e da esquerda (θ_e) formados por menisco entre o líquido e o material sólido

MENISCUS - Medidas de Ângulos de Contato (líquido: DI-IODOMETANO)								
Medidas (θ)	sólido							
	fibra de vidro		epóxi		kevlar		carbono	
	θ_d	θ_e	θ_d	θ_e	θ_d	θ_e	θ_d	θ_e
1	21,97	21,97	43,45	43,45	26,70	26,70	16,38	16,38
2	15,83	15,83	45,02	45,02	26,51	26,51	18,46	18,46
3	16,44	16,44	45,87	45,87	20,98	20,98	26,51	26,51
4	15,50	15,50	47,52	47,52	23,68	23,68	14,95	14,95
5	19,68	19,68	44,10	44,10	26,53	26,53	19,67	19,67
6	21,61	21,61	44,10	44,10	26,65	26,65	21,42	21,42
7	17,22	17,22	45,06	45,06	26,24	26,24	21,74	21,74
8	16,44	16,44	44,15	44,15	26,23	26,23	15,10	15,10
9	21,25	21,25	47,28	47,28	26,41	26,41	18,46	18,46
10	18,38	18,38	45,28	45,28	25,06	25,06	14,93	14,93
11	18,15	18,15	46,30	46,30	24,53	24,53	14,43	14,43
12	18,91	18,91	47,95	47,95	23,66	23,66	15,82	15,82
13	18,03	18,03	48,26	48,26	25,24	25,24	23,91	23,91
14	16,05	16,05	46,92	46,92	25,64	25,64	17,90	17,90
15	16,24	16,24	45,17	45,17	25,61	25,61	15,38	15,38
16	17,91	17,91	47,56	47,56	25,28	25,28	18,79	18,79
17	18,36	18,36	53,89	53,89	25,18	25,18	18,77	18,77
18	22,91	22,91	54,40	54,40	24,51	24,51	22,23	22,23
19			54,37	54,37	25,29	25,29	17,07	17,07
20			54,23	54,23	25,30	25,30	17,35	17,35
MÉDIA	18,38		47,54		25,26		18,46	
Desvio Padrão	2,24		3,75		1,34		3,26	

APÊNDICE B

Tabela 1. Medidas do comprimento dos fragmentos analisados no microscópio óptico com luz polarizada Nikon Eclipse E800 para as amostras com filamento de fibra de carbono M50J®

Medidas do Comprimento dos Fragmentos (μm)- SFFT				
Fragmento (l_n)	AMOSTRAS			
	Epóxi-Fibra de Carbono M50J®			
	C1	C2	C5	C13
1	403,5	855,81	632,8	470,63
2	651,08	512,98	860,56	845,35
3	864,83	524,74	820,6	650,89
4	432,32	558,29	962,34	738,12
5	676,25	518,36	806,41	627,33
6	585,38	732,53	808,59	826,47
7	646,85	815,9	801,02	976,19
8	309,59	640,52	934,52	767,1
9	563,39	445,75	904,71	365,84
10	401,49	516,66	631,04	624,23
11	539,14	454,95		
12	1139,95	815,29		
13	558,59	517,15		
14	611,61	469,03		
15	500,59	620,43		
16	678,82	721,26		
17	573,46	544		
18	460,86	474,36		
19	834,58	526,6		
20	250,07	760,63		
21	513,49	556,9		
22	396,71	520,32		
23	286,08			
\bar{l} (μm) da fibra	631			
l_c (μm) da fibra	842			

Tabela 2. Medidas do comprimento dos fragmentos analisados no microscópio óptico com luz polarizada Nikon Eclipse E800 para as amostras com filamento de fibra de aramida Kevlar49®

Medidas do Comprimento dos Fragmentos (μm)- SFFT					
Fragmento (ln)	AMOSTRAS				
	Epóxi-Fibra de aramida Kevlar49®				
	K5	K3	K10	K17	K24
1	610,33	510,13	461,78	628,34	1002,48
2	613,57	896,18	1094	450,4	744,4
3	967,96	825,06	694,57	977,44	828,66
4	755,62	852,72	732,45	260,33	632,83
5	888,74	670,69	1042,31	1030,86	869,55
6	641,65		1364,9	531,66	506,56
7	607,69		959,09	871	807,49
8	818,74		746,57	787,21	627,2
9	1027,52				931,22
10	1039,27				850,83
11	881,25				723,39
12	759,05				665,02
13					789,27
14					836,73
15					661,82
16					852,88
17					909,88
18					924,14
19					
20					
21					
22					
23					
\bar{l} (μm) da fibra	788				
l_c (μm) da fibra	1050				

Tabela 3. Medidas do comprimento dos fragmentos analisados no microscópio óptico com luz polarizada Nikon Eclipse E800 para as amostras com filamento de fibra de vidro Advantex®

Medidas do Comprimento dos Fragmentos (μm)- SFFT						
Fragmento (ln)	AMOSTRAS					
	Epóxi-Fibra de vidro Advantex®					
	V13	V9	V7	V23	V25	
1	848,29	988,4	833,29	852,42	958,36	
2	932,49	693,05	907,58	989,75	1095,28	
3	647,02	735,53	987,26	1077,16	1231,08	
4	921,72	578,66	939,51	654	916,03	
5	985,07		904,02	744,09	711,33	
6	1051,74		967,29	945,39	917,53	
7	1280,13			889,15	450,35	
8	775,47			803,56	750,8	
9	777,88			637,34		
10	737,00			784,15		
11	947,40			796,07		
12	855,53			622,21		
13				899,59		
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
21						
22						
23						
\bar{l} (μm) da fibra	861					
l_c (μm) da fibra	1148					

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ MORAIS, W.A., ALMEIDA, J.R.M., *Comparação do Comportamento à Flexão com Restrições à Deflexão de Placas de Compósitos de Matriz Polimérica Epoxídica em Função do Tipo de Fibra de Reforço*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, p. 181-187, 2003.

² XU, Y., HOA, S.V., *Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Epoxy/Clay Nanocomposites*, Composites Science and Technology, v. 68, p. 854-861, 2008.

³ KHAN, R.A., KHAN, M.A., *Mechanical, Degradation, and Interfacial Properties of Synthetic Degradable Fiber Reinforced Polypropylene Composites*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 29, n. 3, p. 466-476, 2010.

⁴ REZENDE, M.C., *Fractografia de compósitos estruturais*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, n. 3, p. E4-E11, 2007.

⁵ BAUER, R.S., *Application of epoxy resins in advanced composites*. International Sampe Symposium, 34, 1989.

⁶ FRANCO, L.A.L., *Análise Fractográfica de Compósitos Poliméricos Estruturais*, Dissertação – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA/CTA, São José dos Campos, SP, 100p, 2003.

⁷ CLINT, J.H., *Adhesion and components of solid surface energies*, Colloid & Interface Science, v. 6, p. 28-33, 2001.

⁸ HUGHES, J.D., *The Carbon Fibre/Epoxy Interface – A review*, Composites Science and Technology, v. 41, p. 13-45, 1991

⁹ SCHULLER T., BECKERT W., LAUKE B., AGEORGES C., FRIEDRICH K. *Single Fibre Transverse Debonding: Stress Analysis of the Broutman Test*. Composites: Part A, v. 31, p. 661–670, 2000.

- ¹⁰ TANDON G.P., KIM, R.Y., BECHEL, V.T., *Evaluation of Interfacial Normal Strength in a SCS-0/Epoxy Composite with Cruciform Specimens*. Composites Science and Technology, v. 60, p. 2281–2295, 2000.
- ¹¹ OGIHARA S, SAKAMOTO Y, KOYANAGI J., *Evaluation of interfacial tensile strength in glass fiber/epoxy resin interface using the cruciform specimen method*, Journal Solid Mechanics Material Engineering, v. 3; p. 1071–1080, 2009.
- ¹² NISHIKAWA M, OKABE T, TAKEDA N., *Determination of Interface Properties from Experiments on the Fragmentation Process in Single-Fiber Composite*, Materials Science & Engineering A, v. 480, p. 549–557, 2008.
- ¹³ REZENDE, M.C., *O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 10, n. 2, p. E4-E10, 2000.
- ¹⁴ COLPO, F.C., *Residual Stress Characterization in a Single Fibre Composite Specimen by Using FBG Sensor and the OLCR Technique*, Tese – EPFL École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 139p, 2006.
- ¹⁵ PARDINI, L.C., NETO, F.L., *Compósitos Estruturais*, 1ª Ed., Edgard Blücher LTDA, 2006.
- ¹⁶ SMITH, W.F., *Principles of materials science and engineering*, 2ª Ed., Mcgraw-Hill, 1990.
- ¹⁷ REBOUILLAT, S., STEFFENINO, B., CASAS, A.M, *Aramid, Steel, and Glass: Characterization via Cut Performance Testing, of Composite Knitted Fabrics and Their Constituent Yarns, with a Review of the Art*, Materials Science, v. 45, p. 5378-5392, 2010.
- ¹⁸ CARVALHO, R.M., KUBOTA, L.T., ROHWEDDER, J.J., *Carbon Fibers: Electroanalytical applications as electrodic material*, Química Nova, v. 22, n. 4, p. 591-599, 1999.

- ¹⁹ SAVAGE, G., *Carbon-Carbon Composite*, 1 ed. Chapman & Hall, 1933.
- ²⁰ BUNSELL, A.R., *Fibre Reinforcements for Composite Materials*, Elsevier Science Publishers B.V., p. 120, 1988.
- ²¹ ARAMID: REFERENCE, Para-aramid structure. Disponível em <<http://www.thefullwiki.org/Aramid>> Acesso em: 07 out. 2010.
- ²² PEREIRA, F.S.C., *Avaliação de Concretos Reforçados por Confinamento com Manta de Fibra de Vidro Estrutural e Pré-impregnada*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 170p, 2009.
- ²³ COSTA, M.L., *Estabelecimento de Parâmetros de Processamento de Compósitos via Análises Térmicas e Viscosimétrica*, Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 142p, 1998.
- ²⁴ ZENG, M., LU, C., WANG, B., QI, C., *Free Volume Hole Size of Cyanate Ester Resin/Epoxy Resin Interpenetrating Networks and Its Correlations with Physical Properties*, Radiation Physics and Chemistry, v. 79, p. 966-975, 2010.
- ²⁵ SHACKELFORD, J.F. *Introduction to Materials Science for Engineers*, 7^a ed, New Jersey: Pearson Prentice Hall, 878p, 2008.
- ²⁶ BURADOWSKI, L., REZENDE, M.C. *Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, p. 51-57, 2001.
- ²⁷ MATTHEWS, F.L., RAWLINGS, R.D. *Composite Materials: Engineering and Science*, 2^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2000.
- ²⁸ CALLISTER JR., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- ²⁹ HARKINS, W.D., *Surface Energy and The Orientation of Molecules in Surfaces as Revealed by Surface Energy Relations*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, v. 139, p. 647-691, 1928.

- ³⁰ DILSIZ, N.; WIGHTMAN, J.P. *Effect of acid-base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion*. *Colloids and Surfaces A*, v. 164, p. 325-336, 2000.
- ³¹ ZANETTE, S. I. *Funcionamento de um microscópio de força atômica*. Disponível em: <<http://www.cbpf.br/~nanos/Apostila/>>. Acesso em: 18 ago. 2010, 2009.
- ³² GAO, S., MÄDER, E., ZHANDAROV, S.F., *Carbon Fibers and Composites with Epoxy Resins: Topography, Fractography, and Interphases*, *Carbon*, v. 42, n. 3, p. 515–529, 2004.
- ³³ MUNZ, M., STURM, H., SCHULZ, E., HINRICHSEN, G., *The Scanning Force Microscopy as a Tool for the Detection of Local Mechanical Properties within Interphase of Fibre Reinforced Polymers*, *Composites*, v. 29, n. 9–10, p. 1251–1259, 1998.
- ³⁴ LEITE, F.L., HERRMANN, P.S.P., DA RÓZ, A.L., FERREIRA, F.C., CURVELO, A.A.S., MATTOSO, L.H.C, *Investigation of Sisal Fibers by Atomic Force Microscopy: Morphological and Adhesive Characteristics*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 6, n. 8, p. 2354-2361, 2006.
- ³⁵ MORRA, M., OCCHIELLO, E., GARBASSI, F., *Knowledge about Polymer Surfaces from Contact Angle Measurements*, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 32, p. 79–116, 1990.
- ³⁶ COUTINHO, M.P., *Influência da Morfologia da Superfície na Molhabilidade do Titânio Comercialmente Puro*, Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 84p, 2007.
- ³⁷ WONG, S.C., RAMKISSOON, Y.D., LOPEZ, M., PAGE, K., PARKIN, I., SULLIVAN, P.M., *Use of hydroxypropylmethylcellulose 2% for removing adherent silicone oil from silicone intraocular lenses*, *British Journal of Ophthalmology*, v. 93, n. 8, p. 1085-1088, 2009.
- ³⁸ VEGA, M.J., SEVENO, D., LEMAUR, G., ADÃO, M.H., CONINCK, J.D., *Dynamics of the Rise around a Fiber: Experimental Evidence of the Existence of Several Time Scales*, *Langmuir*, v. 21, p. 9584-9590, 2005.

- ³⁹ EFFECTS AT LIQUID SURFACES, Produced by Martin Tarr. Site disponível em <http://www.ami.ac.uk/courses/topics/0205_els/index.html> Acesso em: 20 set. 2010.
- ⁴⁰ CANTIN, S., BOUTEAU, M., BENHABIB, F., PERROT, F., *Surface Free Energy Evaluation of Well-Ordered Langmuir-Blodgett Surfaces Comparison of Different Approaches*, Colloids and Surfaces A, v. 276, p. 107-115, 2006.
- ⁴¹ OWENS, D.K., WENDT, R.C., *Some Thermodynamic Aspects of Polymer Adhesion*, Journal of Applied Polymer Science, v. 13, p. 1741–1749, 1969.
- ⁴² CARVALHO, A.J.F., CURVELO, A.A.S., GANDINI, A., *Surface Chemical Modification of Thermoplastic Starch: Reactions with Isocyanates, Epoxy Functions and Stearoyl Chloride*, Industrial Crops and Products, v. 21, p. 331-336, 2005.
- ⁴³ TRIPATHIT, D., LOPATTANANON, N., JONES, F.R., *A technological solution to the testing and data reduction of single fibre fragmentation tests*, Composites Part A 29A, p. 1099-1109, 1998.
- ⁴⁴ CABRAL, F. S., PAIVA, M. C., NUNES, J. P., BERNARDO, C. A., *A Novel Technique for The Interfacial Characterisation of Glass Fiber-Polypropylene Systems*, Polymer Testing, v. 22, p. 907–913, 2003.
- ⁴⁵ GREENFIELD, M. J., PEDICINI, A., PENN, L. S., *Development of a Single Fiber Fragmentation Test for High Strain Rates*, International Journal of Adhesion & Adhesives, v. 20, p. 403–407, 2000.
- ⁴⁶ ZHOU, X. F., WAGNER, H. D., NUTT, S. R., *Interfacial Properties of Polymer Composites Measured by Push-Out and Fragmentation Tests*, Composites: Part A, v. 32, p. 1543–1551, 2001.
- ⁴⁷ KIM, B.W., NAIRN, J.A., *Observations of Fiber Fracture and Interfacial Debonding Phenomena Using the Fragmentation Test in Single Fiber Composites*, Journal of Composite Materials, v. 36, n. 15, p. 1825-1857, 2002.

- ⁴⁸ KELLY, A., TYSON, W.R., *Tensile Properties of Fibre-Reinforced Metals: Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum*, J. Mech. Phys. Solids, v. 13, p. 329-350, 1965.
- ⁴⁹ PARK, J.M., KIM, J.W., YOON, D.J., *Interfacial Evaluation and Microfailure Mechanisms of Single Carbon Fiber/Bismaleimide (BMI) Composites by Tensile and Compressive Fragmentation Tests and Acoustic Emission*, Composites Science and Technology, v. 62, p. 743–756, 2002.
- ⁵⁰ MONTEIRO, S.N., ALMEIDA, J.R.M., *Pullout test in lignocellulosic fibers – a methodology of analysis*, Revista Matéria, v.11, n.3, p. 189 – 196, Rio de Janeiro, 2006.
- ⁵¹ ZHUANG, R.C., BURGHARDT, T., MADER, E., *Study on Interfacial Adhesion Strength of Single Glass Fibre/Polypropylene Model Composites by Altering the Nature of the Surface of Sized Glass Fibres*, Composites Science and Technology, v. 70, p. 1523-1529, 2010.
- ⁵² TURRIÓN, S.G., OLMOS, D., GONZÁLES, B.J., *Complementary Characterization by Fluorescence and AFM of Polyaminosiloxane Glass Fibers Coatings*, Polymer Testing, v. 24, p. 301-308, 2005.
- ⁵³ GAO, S.L., MADER, E., *Characterization of Interphase Nanoscale Property Variations in Glass Fibre Reinforced Polypropylene and Epoxy Resin Composites*, Composites: Part A, v. 33, p. 559-576, 2002.
- ⁵⁴ LANGE, P.J., AKKER, P.G., MADER, E., GAO, S.L., PRASITPHOL, W., YOUNG, R.J., *Controlled Interfacial Adhesion of Twaron® Aramid Fibres in Composites by the Finish Formulation*, Composites Science and Technology, v. 67, p. 2027-2035, 2007.
- ⁵⁵ PLONKA, R., MADER, E., GAO, S.L., BELLMANN, C., DUTSCHK, V., ZHANDAROV, S., *Adhesion of Epoxy/Glass Fibre Composites Influenced by Aging Effects on Sizings*, Composites: Part A, v. 35, p. 1207-1216, 2004.
- ⁵⁶ YANG, Y., LU, C., SU, X., WANG, X., *Effects of Emulsion Sizing with Nano-SiO₂ on Interfacial Properties of Carbon Fibers/Epoxy Composites*, Journal Materials Science, v. 42, p. 6347-6352, 2007.

- ⁵⁷ ZHAO, F., HUANG, Y., *Improved Interfacial Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites Through Grafting Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane on Carbon Fiber Surface*, *Materials Letters*, v. 64, p. 2742-2744, 2010.
- ⁵⁸ MANGIPUDI, V.S., FALSAFI, A., *Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry & Applications*, ed. A.V. Pocius, Elsevier, v.2, Capítulo 2, 2002.
- ⁵⁹ PACKHAM, D.E., *Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry & Applications*, ed. A.V. Pocius, Elsevier, v. 2, Capítulo 7, 2002.
- ⁶⁰ VASCONCELOS, P.V., *Fabrico Rápido Indirecto de Ferramentas Compósitas a Partir de Modelos de Prototipagem Rápida*, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 398p, 2004.
- ⁶¹ BASCOM, W.D., DRZAL, L.T., *The Surface Properties of Carbon Fibers and Their Adhesion to Organic Polymers*, NASA Contractor Report 4084, 91p, 1987.

