

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MESTRADO PROFISSIONAL EM**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**THIAGO DE FREITAS SILVANO**

**DETERMINAÇÃO DO FATOR DE MUDANÇA DE TEMPO-TEMPERATURA**  
**PARA PREVISÃO DE VIDA A LONGO PRAZO DE**  
**COMPÓSITOS E RESINAS EPÓXI POR DMA**

Itajubá

2024

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MESTRADO PROFISSIONAL EM**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**THIAGO DE FREITAS SILVANO**

**DETERMINAÇÃO DO FATOR DE MUDANÇA DE TEMPO-TEMPERATURA**  
**PARA PREVISÃO DE VIDA A LONGO PRAZO DE**  
**COMPÓSITOS E RESINAS EPÓXI POR DMA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação MESTRADO **PROFISSIONAL EM ENGENHARIA DE MATERIAIS** como parte dos requisitos para obtenção do Título de *Mestre em Engenharia de Materiais*.

Área de Concentração: Materiais não-metálicos

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Carlos Ancelotti Junior

Coorientador:

Prof. Dr. Ricardo Mello Di Benedetto

Itajubá

2024

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**THIAGO DE FREITAS SILVANO**

**DETERMINAÇÃO DO FATOR DE MUDANÇA DE TEMPO-TEMPERATURA  
PARA PREVISÃO DE VIDA A LONGO PRAZO DE  
COMPÓSITOS E RESINAS EPÓXI POR DMA**

Dissertação de Mestrado aprovada por banca examinadora em 26 de setembro de 2024, conferindo ao autor o título de *Mestre em Engenharia de Materiais*.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Clodoaldo Saron  
Prof. Dr. Marília Sonego  
Prof. Dr. Ricardo Luiz Perez Teixeira  
Prof. Dr. Ricardo Mello Di Benedetto  
Prof. Dr. Antônio Carlos Ancelotti Junior

Itajubá

2024

Dedico este trabalho à minha família, minha esposa Samantha Carvalho de Oliveira Silvano, meus filhos Sarah Rafaelle de Carvalho Silvano e Miguel de Carvalho Silvano e meus pais, Wagner Alves Silvano e Marilene de Freitas Alves Silvano.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela saúde, sabedoria e discernimento necessários para desenvolver este trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antônio Carlos Ancelotti Junior por me presentear com a oportunidade de estar realizando este trabalho, colaborando para o meu desenvolvimento profissional; por me oferecer diversas outras oportunidades de aprendizagem; e pela confiança em meu trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Ricardo Mello Di Benedetto pelo apoio, incentivo e parceria, fundamentais para realização deste trabalho.

Aos colegas técnicos de laboratório do Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI e aos colegas de trabalho do Núcleo de Tecnologia em Compósitos-NTC.

Ao Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI, representado pelos seus dedicados Professores e Funcionários, pela possibilidade que me concedeu na realização deste trabalho, e aos amigos deste Instituto, pelo convívio profissional.

A empresa General Eletric(GE), pelo fornecimento dos materiais utilizados neste trabalho.

À Universidade Federal de Itajubá pela possibilidade de realização deste Mestrado.

## RESUMO

O presente estudo apresenta o resultado da construção da curva mestre por análise dinâmico mecânica (DMA) em compósitos unidirecionais de fibra de vidro e resina epóxi classes F e H para avaliação da estabilidade térmica e durabilidade desses materiais. Para tanto, o comportamento viscoelástico dos polímeros e dos compósitos foram avaliados por meio do modelo da superposição tempo-temperatura (TTS) utilizando equação empírica Sigmoidal e o método de Williams, Landel e Ferry (WLF) para estimar o comportamento em diferentes temperaturas, o qual permite a extensão das frequências experimentalmente acessíveis e a descrição de todo o comportamento de relaxação dos polímeros. O fator de mudança tempo-temperatura foi determinado pelas curvas de análise dinâmico mecânica (DMA), em isotérmicas individuais na condição de diferentes frequências de oscilação. Foi observado que o comportamento viscoelástico depende da frequência e da temperatura, e há uma equivalência geral entre o comportamento relacionado à frequência e à temperatura durante os processos de transição. Os materiais compósitos fabricados por enrolamento filamental também foram submetidos à caracterização física e térmica, através de análise calorimétrica diferencial (DSC), DMA e verificação do volume de fibra, garantindo a qualidade compatível de compósitos estruturais de alta performance. Uma vez que os fatores de mudança tempo-temperatura tenham sido descritos pelo modelo, a curva mestre pode ser transposta para qualquer valor desejado de temperatura, reduzindo a necessidade de ensaios empíricos.

Palavras-Chave: comportamento viscoelástico, curvas de análise dinâmico mecânica (DMA), resina epóxi classes F e H, superposição tempo-temperatura.

## ABSTRACT

The present study presents the result of the construction of the master curve by dynamic mechanical analysis (DMA) in unidirectional composites of glass fiber and epoxy resin classes F and H to evaluate the thermal stability and durability of these materials. To this end, the viscoelastic behavior of polymers and composites was evaluated using the time-temperature superposition (TTS) model of Williams, Landel and Ferry (WLF), which allows the extension of experimentally accessible frequencies and the description of the entire relaxation behavior of polymers. The time-temperature change factor was determined by dynamic mechanical analysis (DMA) curves, in individual isotherms under the condition of different oscillation frequencies. It has been observed that viscoelastic behavior depends on frequency and temperature, and there is a general equivalence between frequency- and temperature-related behavior during transition processes. The composite materials manufactured by filament winding were also subjected to physical and thermal characterization, ensuring the compatible quality of high-performance structural composites. Once the time-temperature change factors have been described by the model, the master curve can be transposed to any desired temperature value, reducing the number of empirical testings.

Keywords: Dynamic mechanical analysis (DMA) curves, time-temperature superposition, epoxy resin classes F and H, viscoelastic behavior.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do grupo epóxi.

Figura 2 – Reação de cura entre uma resina epoxídica e uma diamina.

Figura 3 – Classificação para os diversos tipos de compósitos.

Figura 4 – Máquina de laminação da SAAB.

Figura 5 – Padrão de deformação na matriz em volta de uma fibra que está sujeita à aplicação de uma carga de tração.

Figura 6 – Curva típica obtida via análise DSC.

Figura 7 – Determinação da  $T_g$  via análise DSC.

Figura 8 – Ensaio dinâmico mecânico em material viscoelástico em diferentes modos de oscilação forçada e oscilação livre.

Figura 9 – Relação entre os parâmetros obtidos pela técnica dinâmico mecânica.

Figura 10 – Comparação entre comportamento elástico e viscoso.

Figura 11 – Comportamento viscoelástico de materiais poliméricos.

Figura 12 – Curva Mestre módulo armazenamento.

Figura 13 – *Roving* e resinas.

Figura 14 – Em (a) Resina classe F sendo carregada no reservatório do máquina e (b) enrolamento do compósito em molde metálico.

Figura 15 – Em (a) Resina classe H sendo carregada no reservatório do máquina e (b) enrolamento do compósito em molde metálico.

Figura 16 – Em (a) amostras classe F e (b) amostras classe H.

Figura 17 – Corpos de prova de compósito.

Figura 18 – Molde fabricação corpos de prova resina.

Figura 19 – Corpos de prova de compósito.

Figura 20 – Detalhe do posicionamento da garra do DMA.

Figura 21 – Curva DSC resina classe F.

Figura 22 - Curva DSC resina classe H.

Figura 23 – Curva DSC resina classe F, totalmente cura.

Figura 24 - Curva DSC resina classe H, totalmente cura.

Figura 25 – Curva reometria torque resina classe F e classe H.

Figura 26 – Curva de DMA da resina da classe F.

Figura 27 – Curva de DMA do compósito da classe F.

Figura 28 - Curva de DMA da resina da classe H.

Figura 29 - Curva de DMA do compósito da classe H.

Figura 30 – Curva mestre resina da classe F na temperatura de referência.

Figura 31 – Curva mestre do compósito classe F na temperatura de referência.

Figura 32 – Curva mestre da resina classe H na temperatura de referência.

Figura 33 – Curva mestre do compósito classe H na temperatura de referência.

Figura 34 – Comparação Curva Mestre resinas na  $T_r = 155^\circ\text{C}$ .

Figura 35 – Comparação Curva Mestre compósitos na  $T_r = 155^\circ\text{C}$ .

Figura 36 – Fator de mudança da resina classe F.

Figura 37 – Fator de mudança do compósito classe F.

Figura 38 – Fator de mudança da resina classe H.

Figura 39 – Fator de mudança do compósito classe H.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades da resina DR 3252 RL – (Classe H).

Tabela 2 – Propriedades do endurecedor 2112 HL.

Tabela 3 – Propriedades da resina EPON 828 – (Classe F).

Tabela 4 - Condições aplicadas na análise de DSC resinas epoxídicas.

Tabela 5 – Corpos de prova fabricados para as análises dinâmico-mecânicas.

Tabela 6 – Parâmetros obtenção Curva Mestre.

Tabela 7 – Temperatura máxima ( $T_{pico}$ ), e a entalpia ( $\Delta H$ ) do pico de reação de cura para cada taxa de aquecimento.

Tabela 8 - Cura (%), temperatura e transição Vítrea ( $T_g$ ).

Tabela 9 - Volume de fibra (%) dos compósitos.

Tabela 10 - Temperatura transição vítrea( $T_{onset}$ ), Temperatura transição vítrea por delta ( $\tan\delta$ ).

Tabela 11 – Resultados módulo armazenamento( $E'$ ), módulo perda( $E''$ ) e módulo complexo da resina classe F.

Tabela 12 – Resultados módulo armazenamento( $E'$ ), módulo perda( $E''$ ) e módulo complexo do compósito classe F.

Tabela 13 – Resultados módulo armazenamento( $E'$ ), módulo perda( $E''$ ) e módulo complexo da resina classe H.

Tabela 14 – Resultados Módulo armazenamento( $E'$ ), módulo perda( $E''$ ) e módulo complexo( $E^*$ ) do compósito classe H.

Tabela 15 - Valores utilizados no fator de mudança.

Tabela 16- Valores obtidos módulo complexo previsto resina classe F.

Tabela 17- Valores obtidos módulo complexo compósito previsto classe F.

Tabela 18- Valores obtidos módulo complexo resina previsto classe H.

Tabela 19- Valores obtidos módulo complexo previsto compósito classe H.

Tabela 20 - Valores obtidos equação WLF comportamento tempo – temperatura resina classe F.

Tabela 21 - Valores obtidos equação WLF comportamento tempo – temperatura compósito classe F.

Tabela 22 - Valores obtidos equação WLF comportamento tempo – temperatura resina classe H.

Tabela 23 - Valores obtidos equação WLF comportamento tempo – temperatura compósito classe H.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC – Calorimetria exploratória diferencial.

ASTM – American Society for Testing and Materials.

DMA – Análise dinâmico-mecânico.

$\Delta H$  – Entalpia cura.

$T_g$  – Transição vítrea.

$|E^*|$  - Módulo complexo.

$E'$  - Módulo de armazenamento.

$E''$  - Módulo de perda.

$\delta$  - Delta.

$\alpha$  – Alfa.

$\beta$  – Beta.

$\gamma$  – Gama.

NTC – Núcleo de Tecnologia em Compósitos.

TTS – Superposição Tempo - Temperatura

# SUMÁRIO

## Sumário

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>12</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1. Considerações iniciais.....</b>	<b>15</b>
<b>1.2. Objetivos.....</b>	<b>16</b>
1.2.1. Objetivo geral .....	16
1.2.2. Objetivos específicos .....	16
<b>1.3. Justificativa .....</b>	<b>17</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Materiais termorrígidos .....</b>	<b>18</b>
2.1.1. Matrizes epoxídicas .....	19
<b>2.2. Materiais compósitos .....</b>	<b>21</b>
2.2.1. Reforços de compósitos.....	23
2.2.2. Processamento de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras .....	24
<b>2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....</b>	<b>26</b>
<b>2.4. Caracterização dinâmico-mecânica .....</b>	<b>28</b>
2.4.1. Superposição Tempo – Temperatura .....	32
<b>2.5. Estudos Correlatos.....</b>	<b>34</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1. Materiais.....</b>	<b>36</b>
<b>3.2. Calorimetria exploratória diferencial.....</b>	<b>38</b>
<b>3.3. Análise viscosimétrica por reometria de torque .....</b>	<b>38</b>
<b>3.4. Preparação dos Corpos de Prova .....</b>	<b>39</b>
<b>3.5. Análise Teor Fibra vidro.....</b>	<b>43</b>

	14
3.6. Análise Dinâmico Mecânica(DMA).....	43
3.7. DMA para obtenção da curva mestre .....	44
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>47</b>
4.1. Análise Térmica .....	47
4.2. Reometria de Torque.....	51
4.3. Digestão por forno mufla .....	51
4.4. Análise Dinâmico-Mecânico.....	52
4.5. Construção Curva Master por DMA .....	56
4.5.1. Fator Mudança (aT) .....	60
4.5.2. Modelo Sigmoidal .....	62
4.5.3. Modelo Williams-Landel-Ferry (WLF).....	72
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>80</b>
5.1. Conclusões .....	80
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	81
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>82</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Considerações iniciais

Nos últimos anos materiais que possuem elevada resistência mecânica e estabilidade térmica foram desenvolvidos para atender à necessidade de estruturas leves avançadas. Plásticos reforçados com fibra (FRP) são materiais de alta performance e estão sendo utilizados em estruturas e componentes estruturais. Compreender o comportamento térmico associado à durabilidade em serviço de componentes compósitos tem se tornando uma alta prioridade, em virtude da ação da temperatura e tempo e suas influências no comportamento do material(ANCELOTTI JUNIOR, A. C.; PARDINI, L. C.; BEZERRA, 2010).

A classe térmica dos polímeros termorrígidos utilizados como matriz em compósitos estruturais refere-se ao comportamento do material quando submetido a temperatura e tempo de exposição. Estudar o comportamento térmico desses materiais por meio do princípio da superposição tempo-temperatura e propriedades térmicas é o principal desafio deste trabalho. Este princípio de superposição é usado para determinar as propriedades mecânicas de materiais viscoelásticos que são dependentes da temperatura, a partir de propriedades conhecidas em uma temperatura de referência(PRIME, R. B. THERMOSETS. IN: TURI, 1997).

A classificação térmica das resinas e outros materiais isolantes é essencial para determinar a adequação de um material para aplicações específicas, especialmente em ambientes onde a resistência ao calor é crítica. Essas classificações são regidas por normas como a IEC 60085, que define as classes térmicas de materiais isolantes elétricos com base na temperatura máxima de operação contínua. A resina classe F apresenta temperatura máxima indicada de operação 155°C, possui boa resistência térmica, excelente adesão e boa resistência química. A classe H apresenta temperatura máxima de operação 180°C, e é destinada a aplicações onde as temperaturas são ainda mais elevadas(60085:2017, 2017).

O presente estudo consiste no desenvolvimento de uma curva mestre (*master curve*) por meio da análise dinâmico-mecânica (DMA) em compósitos fabricados com fibra de vidro utilizando enrolamento filamentar e placas de resina epóxi classes F e H. As resinas foram primeiramente submetidas à caracterização física e térmica. Posteriormente as amostras foram então submetidas à análise de DMA em diferentes temperaturas e frequências para construção e interpretação da curva mestre, utilizando equação empírica *Sigmoidal*. Após a construção da

curva mestre foi utilizado a equação empírica de Williams–Landel–Ferry (WLF), para estimar o comportamento em outras temperaturas.

A aplicabilidade da curva mestre, que segue o princípio da superposição tempo-temperatura, é um conceito fundamental na física dos polímeros. Em polímeros amorfos típicos, os módulos elásticos aumentam com a taxa de carregamento, mas diminuem com o aumento da temperatura. As curvas do módulo instantâneo em função do tempo mantêm sua forma com variações de temperatura, mas se deslocam para a esquerda ou para a direita. Isso significa que uma curva mestre determinada a uma temperatura específica pode servir como referência para prever comportamentos em diversas temperaturas, ao longo do tempo, apenas aplicando uma operação de deslocamento.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo geral**

O objetivo geral da pesquisa é a obtenção e o estudo da curva mestre por meio da técnica DMA em amostras de compósito e resina epóxi da classe F e da classe H, baseado no princípio da superposição tempo-temperatura para a previsão do comportamento do material fora da faixa de temperatura do ensaio e por longos períodos.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

Os objetivos específicos da pesquisa compreendem:

- i. Caracterizar as propriedades térmicas e mecânicas das amostras de compósito fibra de vidro com resinas classe F e classe H e amostras de resina epóxi classe F e classe H utilizando a técnica dinâmico mecânica para obtenção da temperatura de transição vítrea.
- ii. Realizar ensaios DMA em diferentes temperaturas para obter dados experimentais relevantes das amostras, tendo como referência a temperatura de transição vítrea das resinas.

- iii. Realizar verificação do teor de fibras de vidro nas amostras de compósito, para avaliação da qualidade do processamento.
- iv. Aplicar o princípio da superposição tempo-temperatura para construir a curva mestre das amostras de compósito e resina epóxi, utilizando a equação empírica *Sigmoidal*.
- v. Comparar os comportamentos das amostras em diferentes faixas de temperatura, utilizando as curvas mestre construídas, através de gráficos e planilhas, utilizando o método de Williams–Landel–Ferry (WLF), para estimar o comportamento em outras temperaturas.

### 1.3. Justificativa

Os testes para identificar a classe térmica de uma resina envolvem uma série de procedimentos para verificar a capacidade da resina de suportar temperaturas elevadas durante um período prolongado, sem redução de suas propriedades mecânicas. As amostras são submetidas a longos períodos de exposição em temperaturas elevadas, utilizando como referência a temperatura de transição vítrea, usualmente em estufas térmicas. Assim, pode-se avaliar o envelhecimento térmico de materiais. No entanto, esse processo é lento e oneroso pelos longos períodos de exposição, podendo ser de 12 meses, por exemplo(COATES, P. D., HITCHEN, S. M., & O'BRIEN, 2016).

O DMA tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas às mudanças conformacionais e às deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares(CASSU, 2005a).

A Técnica de análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) é utilizada para estudar a estabilidade térmica e as transições térmicas de materiais poliméricos. O DMA, portanto, pode ser utilizado para verificar o comportamento viscoelástico em períodos muito menores, reduzir consideravelmente o custo e tempo de ensaio(MENARD, 2008).

O presente estudo abordou a construção da curva mestre DMA para estudo do comportamento térmico e a estabilidade dos materiais selecionados além da faixa de temperatura e frequência testada experimentalmente. O ensaio DMA é uma ferramenta muito importante no estudo e previsão do comportamento de materiais compósitos, eliminando a necessidade de testes longos realizados na prática.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Materiais termorrígidos

Conforme sua resposta à aplicação de temperatura, os materiais podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos. Um material termoplástico se comporta como um fluido quando supera uma certa faixa de temperatura, enquanto o aquecimento de um material termorrígido leva à sua degradação sem passar por um estado fluido.

Os polímeros termorrígidos tornam-se infusíveis e insolúveis devido à formação de ligações cruzadas durante o processo de cura (polimerização) desses materiais. Sua síntese envolve um ou mais monômeros, presentes em quantidade suficiente para formar um gel em determinado estágio. Nas formulações comerciais, pode-se usar uma mistura de diversos monômeros com diferentes estruturas químicas e funcionalidades, e o gel pode se formar por meio de reações competitivas entre esses monômeros.(PASCAULT *et al.*, 2002)

Aditivos como carbonato de cálcio, serragem e termorrígidos reciclados pulverizados podem ser utilizados para melhorar as propriedades mecânicas e reduzir o custo(PASCAULT; WILLIAMS, 2012). Fibras curtas (vidro, carbono, celulose, etc.) também podem ser empregadas para aprimorar as propriedades mecânicas. Fibras contínuas (vidro, basalto, aramida, carbono, etc.) são utilizadas na produção de materiais compósitos, nos quais o polímero termorrígido atua como matriz. Outros aditivos comuns incluem antioxidantes, pigmentos, aditivos para aumento de resistência e melhoria do processamento(PASCAULT, J. P.; WILLIAMS, 2012).

O tempo de armazenamento da formulação inicial em relação à temperatura é um parâmetro importante para o processamento. Esta primeira etapa é crucial em técnicas onde a taxa de polimerização deve ser muito baixa, permitindo o uso da solução reativa durante todo o ciclo de processamento. Um exemplo é a técnica de *filament winding*, onde as fibras de vidro são impregnadas por imersão na solução reativa antes de serem enroladas no mandril aquecido. Quando a temperatura da segunda etapa promove a reação da formulação inicial a uma taxa elevada, a preparação deve ser feita in situ e distribuída rapidamente no molde ou substrato, como ocorre na moldagem por injeção e reação (RIM)(SAUTEREAU, J. P. P. H.; VERDU, J.; WILLIAMS, 2002).

A cura dos polímeros termorrígidos envolve a alteração das propriedades físicas e químicas dessas resinas. Isso ocorre através de reações de polimerização desencadeadas pela adição de um catalisador, endurecedor ou por energia na forma de luz e calor.(LEE, 2014)

Durante o processo de cura de resinas termorrígidas, ocorrem mudanças irreversíveis, sendo os fenômenos macroscópicos mais significativos a gelificação e a vitrificação. Na gelificação, a resina transita de um estado líquido viscoso para um gel com comportamento elástico, resultando em uma desaceleração da cura devido à diminuição da mobilidade do sistema devido à formação de ligações cruzadas. Já na vitrificação, o polímero perde sua fluidez, tornando-se não processável, e alcança sua forma e espessura finais(PEREIRA, 2011).

### 2.1.1. Matrizes epoxídicas

As resinas epóxi, também conhecidas como epoxídicas, formam o principal grupo de matrizes termorrígidas empregadas no processamento de materiais compósitos poliméricos(BENEDETTO, R. M.; (GAMA) HAQUE, B. Z.; M. A. ALI; TIERNEY, DI, 2018). Elas são identificadas por apresentarem em sua estrutura química o grupo epóxi, composto por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono (conforme ilustrado na Figura 1).

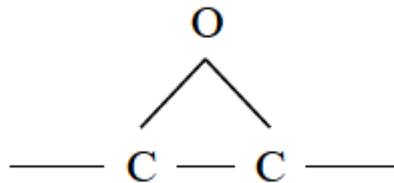


Figura 1 – Estrutura Química do grupo epóxi(ROSU; MUSTATA; CASCAVAL, 2001)

Frequentemente, na formulação de sistemas epóxi, são incorporados aditivos para modificar suas características. Isso inclui o uso de solventes para reduzir a viscosidade, agentes para aumentar a tenacidade e aditivos para proteção contra radiação ultravioleta(CHAWLA, 1998). Nestes sistemas, geralmente, os agentes de cura consistem em compostos amino-

orgânicos ou ácidos, promovendo a reticulação das ligações por meio da interação com os grupos epóxi e hidroxila entre cadeias adjacentes(ROSU; MUSTATA; CASCAVAL, 2001).

Na reação de cura, o anel epóxi se abre e um doador de hidrogênio de um grupo amina ou hidroxila se liga ao átomo de oxigênio ou grupo epóxi (conforme ilustrado na Figura 2). A etilenodiamina é comumente utilizada e desempenha um papel crucial na reação como agente de reticulação(MAY, 1987).

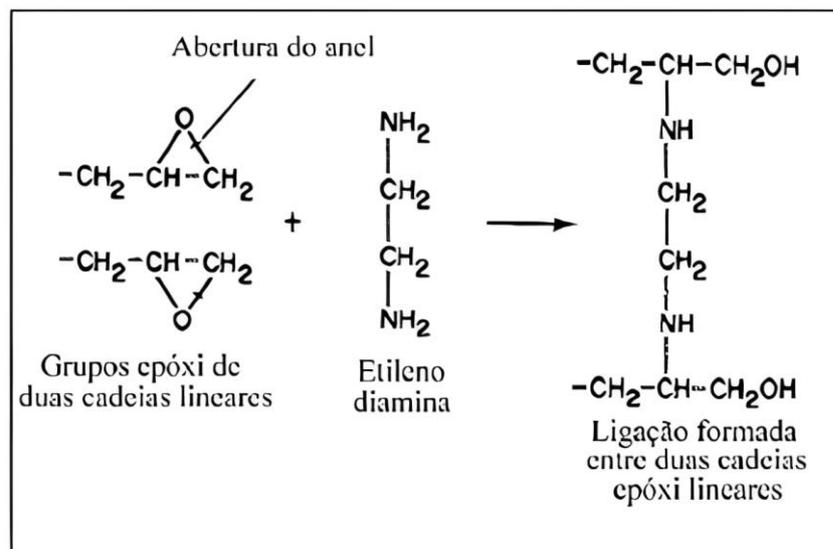


Figura 2 – Reação de cura entre uma resina epoxídica e uma diamina(MAY, 1987)

Essa fase do processo visa solidificar o polímero que constitui a matriz. Em todas as resinas epóxi, gases voláteis são liberados durante o processo de cura. Esses gases originam-se do aquecimento dos solventes usados para manter a resina em seu estado pré-curado. A temperatura de cura geralmente é elevada porque alguns catalisadores e/ou endurecedores não reagem abaixo de uma temperatura crítica específica; a mobilidade molecular é crucial para o contato entre os grupos quimicamente reativos, e, sob temperatura elevada, a resina deve fluir facilmente para garantir uma distribuição uniforme e a impregnação do reforço. A aplicação de pressão durante a cura é essencial para consolidar o sistema fibra/matriz e remover o excesso de resina.

Por meio da reação com seus agentes de cura, a resina epóxi demonstra uma notável versatilidade, proporcionando um desempenho excelente em diversas aplicações, como pisos industriais, revestimentos anticorrosivos, embalagens metálicas, compósitos com fibras de vidro e carbono, entre outras(SANTOS, 2009).

As classificações classe F e classe H referem-se à classificação térmica dos materiais isolantes, de acordo com norma como a IEC 60085. Essas classes indicam a temperatura máxima de operação contínua do material sem que ele perca suas propriedades essenciais.(60085:2017, 2017)

A resina classe F apresentada temperatura máxima de operação em 155°C, possui boa resistência térmica, excelente adesão e boa resistência química. A classe H apresenta temperatura máxima de operação em 180°C, e é destinada a aplicações onde as temperaturas são ainda mais elevadas. Ela possui alta resistência térmica, química e mecânica, mantendo suas propriedades adesivas e isolantes em temperaturas elevadas.

## **2.2. Materiais compósitos**

Define-se um material compósito constituído por duas ou mais fases distintas, cujas propriedades combinadas proporcionam características que não seriam alcançáveis pelos componentes individuais sozinhos(MATTHEWS; RD, 1999).

A utilização dos materiais compósitos estruturais vem crescendo nos setores industriais desde as décadas passadas, devido às suas elevadas propriedades mecânicas quando comparados aos tradicionais materiais de engenharia, como os aços(ZHAO; SEAH; CHAI, 2016). A versatilidade desses materiais atrai cada vez mais a atenção das indústrias automotiva, espacial, aeronáutica, naval, de construção civil, de materiais biomédicos, de artigos esportivos, entre outras(HU, 2012).

Os materiais compósitos apresentam duas fases distintas, conhecidas como a fase de reforço e a fase de matriz, a qual é responsável pela forma do componente a ser fabricado. Por sua vez, a fase de reforço em materiais compósitos pode ser constituída em forma de fibras, contínuas ou não, e particulados. A fase matriz é sempre contínua(KAW, 2005)(SUMMERSCALES, 1987). A matriz tem ainda a função de distribuição e transmissão dos esforços para a fase de reforço, a qual é responsável por suportar as cargas aplicadas ao material(GAY; HOA; TSAI, 2002).

As propriedades dos materiais compósitos estão relacionadas às características dos constituintes, à geometria do componente, à orientação das fibras de reforço e à distribuição das fases. A geometria e a orientação do reforço afetam a anisotropia do material compósito e a distribuição das fases determina a homogeneidade ou uniformidade do componente

fabricado(DANIEL; ISHAI, 1994). Muitos autores, como Di Benedetto(BENEDETTO, R. M.; JANOTTI, A. J.; GOMES, G. F.; ANCELOTTI JUNIOR, DI, 2022) ainda classificam os materiais compósitos conforme o tipo de matriz, o tipo de reforço, a orientação e distribuição do reforço. Outros autores utilizam-se das propriedades mecânicas e também pelo método de processamento como modo de classificação destes materiais(BOWER, 1992).

As matrizes utilizadas nos materiais compósitos são, por sua vez, classificadas por muitos autores de acordo com sua estrutura e natureza química. Dentre as principais matrizes, destacam-se as matrizes poliméricas (termoplásticas e termofixas), cerâmicas e metálicas. Quanto aos reforços utilizados nos materiais compósitos estruturais, destacam-se as fibras de carbono, de vidro e de aramida. Além destes, há também as fibras naturais como fibras de bananeira, coco, juta, bambu, entre outros tipos. Alguns compósitos ainda são fabricados com fibras de boro, fibras de quartzo e fibras cerâmicas como alumina. Os reforços podem apresentar diferentes formas, entre elas as fibras longas, curtas e contínuas, na forma de partículas, *whiskers* ou até mesmo em forma de lâminas. A maioria dos reforços utilizados em materiais compósitos são do formato de fibras, por serem mais fortes e resistentes. Neste caso, o maior interesse é nas fibras avançadas, que oferecem alta resistência e rigidez combinadas a uma baixa massa específica(CHAWLA, 1998).

Os compósitos reforçados por fibras abrangem uma variedade de materiais, incluindo os utilizados em aplicações estruturais, como laminados e painéis sanduíches. Uma forma básica de classificação para esses materiais compósitos é ilustrada na Figura 3, dividida em duas categorias principais, cada uma com duas subdivisões.



Figura 3 – Classificação para os diversos tipos de compósitos.(CHAWLA, 1998)

Conforme demonstrado na Figura 3, um compósito estrutural pode ser constituído tanto por painéis sanduíche quanto por laminados. O desempenho do material em uma aplicação específica é influenciado pelo design geométrico dos vários elementos estruturais, mas as propriedades dos três componentes básicos que compõem o compósito também desempenham um papel crucial: a matriz polimérica, o reforço (fibra ou carga mineral) e a interface matriz-reforço. Cada um desses elementos deve possuir características que favoreçam a aplicação, tanto individualmente quanto em conjunto, para alcançar a máxima eficiência das propriedades desejadas no compósito(CHA WLA, 1998).

Comparativamente, a matriz polimérica é o componente que possui menor rigidez e resistência, mas é tenaz ou dúctil, tem baixa densidade e um coeficiente de expansão térmica maior do que o componente de reforço. O reforço, por sua vez, tem um alto módulo e resistência, mas geralmente é frágil. Dessa forma, a fibra é responsável por suportar a maior parte da carga mecânica ou tensão no sistema, enquanto a matriz polimérica distribui e transmite essas tensões uniformemente entre as fibras ou partículas de reforço. Esse é o princípio básico que determina a eficácia do reforço em compósitos poliméricos, desde que a adesão interfacial entre o polímero e o reforço seja mantida de forma integral.

A interface entre o polímero e o reforço é crucial para determinar até que ponto as propriedades mecânicas do compósito serão atingidas e mantidas durante seu uso. As tensões geralmente se concentram na interface ou próximo a ela e, dependendo da natureza das interações entre o polímero e o reforço, essas tensões podem iniciar falhas prematuras no compósito. Portanto, a interface deve ter as características físicas e químicas adequadas para garantir uma transferência eficiente de tensão da matriz para o elemento de reforço(CHA WLA, 1998).

### **2.2.1. Reforços de compósitos**

A seleção do reforço depende do tipo e magnitude de esforço ao qual o compósito será submetido, assim como a temperatura de operação e dos custos envolvidos no processo de fabricação. Os reforços fibrosos mais utilizados em compósitos estruturais são as fibras de vidro, de carbono e aramida.

Atualmente, uma das fibras de reforço mais amplamente utilizadas na indústria aeroespacial é a fibra de carbono. Suas propriedades, como alta resistência e rigidez,

combinadas com baixa densidade, possibilitam aplicações em compósitos de alto desempenho em relação ao peso. Isso é uma vantagem em comparação com metais ou outros tipos de compósitos, como os reforçados com fibras de vidro(CHUNG, 1994).

Os reforços podem se apresentar na forma de partículas, flocos, whiskers, fibras curtas, fibras contínuas ou folhas. A inserção da fase dispersa na matriz polimérica tem como objetivo aumentar suas propriedades mecânicas, incluindo tração, compressão, cisalhamento, tenacidade e resistência ao impacto, que dependem diretamente do tipo de reforço e da matriz polimérica reforçada. Além disso, essa incorporação pode trazer benefícios como aumento do módulo de elasticidade/rigidez do polímero, elevação da temperatura de termo-distorção, redução do encolhimento do molde e até mesmo redução de custos(SOUSA; HAGE, 2005).

Na natureza, há uma variedade de fibras disponíveis. Fibras de celulose, como algodão, juta e sisal, são amplamente utilizadas na indústria têxtil. Além disso, fibras artificialmente produzidas, como as de vidro, boro e carbono, têm aplicações diversificadas em setores como energia (incluindo pás para geradores eólicos), aviação civil e militar, indústria náutica e artigos esportivos.

### **2.2.2. Processamento de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras**

A técnica de laminação manual, também conhecida como *hand lay-up*, para materiais compósitos reforçados por fibras, continua sendo amplamente empregada em todo o mundo. Embora a automação seja responsável pela maioria dos investimentos atualmente, a laminação manual ainda é considerada a opção mais vantajosa em termos de custo/benefício para empresas fabricantes de peças aeroespaciais em países em desenvolvimento. Isso se deve ao custo relativamente baixo da mão de obra nesses países, em comparação com os investimentos necessários para implementar sistemas automatizados de laminação. Conforme ilustrado na Figura 4, nos países industrializados, é possível realizar o mesmo processo de laminação utilizando máquinas de última geração(CHAWLA, 1998).

A laminação manual pode ser realizada de duas maneiras distintas. Na primeira abordagem, utiliza-se tecido seco, resina e catalisador. Nesse caso, as fibras do tecido seco precisam ser impregnadas com a resina desejada para formar o compósito após a cura. É essencial ter um cuidado especial durante esse processo, pois o excesso de resina pode

prejudicar o laminado, aumentando consideravelmente o peso da estrutura e comprometendo sua qualidade devido à presença de regiões com excesso de resina. Uma alternativa é o uso de tecidos pré-impregnados, nos quais o tecido seco já vem impregnado com a quantidade adequada de resina (com uma proporção de reforço/resina próxima de 60:40). Nessas condições, a laminação manual se resume à simples posição das camadas de acordo com a orientação desejada(KAW, 2005).



Figura 4 – Máquina de Laminação Automática da SAAB(ROBERTS, 2006).

O processo de cura deve ser executado meticulosamente para garantir as propriedades finais desejadas da resina. A reatividade química e a cinética são fatores cruciais para o sucesso da polimerização. A maioria dos parâmetros é estabelecida para assegurar a eficiência das reações químicas da resina, empregando calor de forma controlada. Além disso, é recomendável aplicar pressão para obter vantagens sobre a viscosidade da resina, considerando as reações químicas e as condições térmicas(ROBERTS, 2006).

O comportamento da resina durante o processo de cura deve ser monitorado cuidadosamente. Antes da cura, o laminado está no estágio-B, com camadas sobrepostas e parcialmente curado para reduzir a fluidez da resina durante a laminação. Nesse estágio, a resina está semissólida, com resistência ou rigidez praticamente nulas. A temperatura é então elevada, promovendo a formação de ligações cruzadas até atingir uma quantidade significativa na região de gel, momento em que a viscosidade não apresenta mais alterações dimensionais(JONES, 1998).

As resinas termorrígidas podem exibir uma cura parcial quando as reações de endurecimento são interrompidas devido à redução da temperatura. Em materiais desse tipo, o processo de cura pode prosseguir lentamente por longos períodos se a temperatura for mantida abaixo do ponto de cura. No entanto, pode acelerar rapidamente quando a temperatura é elevada novamente. Se essa reação química persistir, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e o módulo também aumentam(DAVID; ROBERT; JEARL, 1997).

Conforme ilustrado na Figura 3(pagina 23), os compósitos reforçados por fibras podem ser categorizados com base no comprimento das fibras. Portanto, é crucial avaliar o impacto do tamanho das fibras nas propriedades do compósito, já que as características mecânicas dependem da eficiência com que uma carga aplicada é transferida para as fibras pela matriz. Além disso, a força da ligação interfacial entre as fases fibra e matriz desempenha um papel significativo na extensão dessa transferência de carga. Quando submetidas a tensão, as ligações fibra-matriz cessam nas extremidades das fibras, resultando em um padrão de deformação na matriz, conforme demonstrado na Figura 5(DAVID; ROBERT; JEARL, 1997).

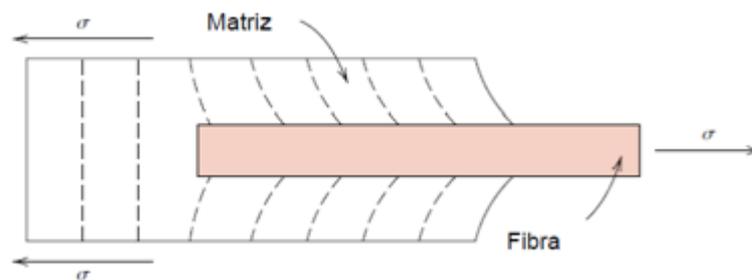


Figura 5 – Padrão de deformação na matriz em volta de uma fibra que está sujeita à aplicação de uma carga de tração(DAVID; ROBERT; JEARL, 1997).

### 2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mede diferença de fluxo de calor (ou potência) entre uma amostra específica e um material de referência, enquanto ambos são submetidos a um programa de temperatura predefinido. Esse programa pode consistir em ciclos de aquecimento e/ou resfriamento (rampas), assim como ciclos isotérmicos, durante os quais a temperatura permanece constante por um período determinado. Em consequência, são geradas curvas de fluxo de calor em relação ao tempo e à temperatura. A forma e o tamanho dessas

curvas são influenciados pela atmosfera que envolve a amostra e a referência, pelo mecanismo que governa a reação e pelas propriedades do material da amostra (HALE, A. THERMOSETS. IN: CHENG, 2002).

A Figura 6 demonstra uma curva característica associada à análise DSC, na qual estão identificados alguns dos eventos térmicos mencionados anteriormente. A representação dos eventos exotérmicos ou endotérmicos por meio de picos ascendentes ou descendentes varia de acordo com o equipamento utilizado. Por essa razão, é comum encontrar setas indicativas do sentido adotado para cada tipo de evento nos gráficos obtidos via DSC. Nessa Figura, pode-se observar a possibilidade de caracterizar a reação em função das temperaturas de início ( $T_{onset}$ ) e fim ( $T_{endset}$ ) da reação, bem como da temperatura de pico ( $T_{pico}$ ), na qual a taxa de reação é máxima. Além disso, é viável calcular a entalpia de reação, equivalente à área sob o pico, mediante integração da curva (CANEVAROLO, 2003).

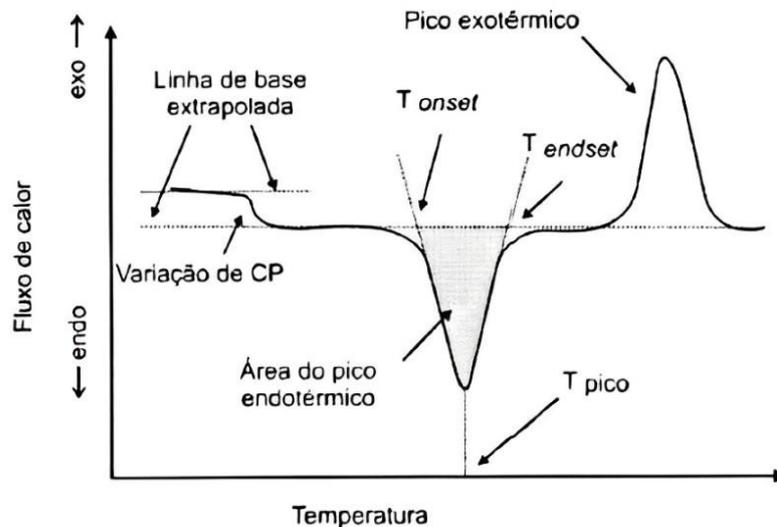


Figura 6 – Curva típica obtida via análise DSC (CANEVAROLO, 2003).

Entre os eventos térmicos detectáveis por DSC para materiais poliméricos, destaca-se a capacidade de monitorar a cinética de polimerização ou cura, especialmente para polímeros termorrígidos. No geral, ao lidar com o processamento de um material termorrígido, é crucial ter um entendimento aprofundado da cinética química da reação e da formação de ligações cruzadas. A polimerização desses materiais é acompanhada pela liberação de calor (reação exotérmica), sendo que a quantidade de calor liberada é proporcional ao número de grupos reagidos (CHENG, 2002).

Para a resina curada, é possível determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material por meio da análise DSC, a qual fornece uma medida adicional do grau de cura<sup>25</sup>. Esta temperatura é geralmente identificada como uma mudança na linha de base da curva de fluxo de calor e pode ser determinada conforme mostrado na Figura 7, onde a  $T_g$  é a temperatura na meia altura do degrau correspondente a essa mudança (MENCZEL; PRIME, 2009).

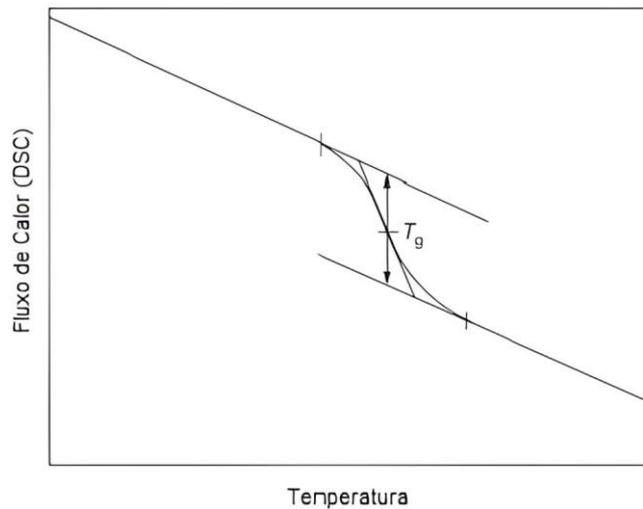


Figura 7 – Determinação da  $T_g$  via análise DSC.

## 2.4. Caracterização dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica térmica (DMA) é amplamente empregada na caracterização de polímeros, permitindo a detecção de processos de relaxação em níveis macroscópicos e moleculares. Ela se destaca por sua sensibilidade superior em comparação com outras técnicas tradicionais de análise térmica, tais como a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise termomecânica (TMA) (JUNIOR, 2007).

Uma das aplicações mais comuns para o equipamento de DMA é a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Sua vantagem sobre outras técnicas está no método direto de medição, que possibilita a identificação de transições secundárias associadas à relaxação de grupos laterais na cadeia polimérica (CASSU, 2005b).

Os ensaios dinâmico-mecânicos são conduzidos para avaliar a resposta dos materiais quando submetidos a uma tensão senoidal ou periódica. Geralmente, a tensão aplicada não está

em fase com a deformação, permitindo a obtenção de duas propriedades principais: o módulo e o ângulo de fase, ou módulo de perda. Os equipamentos utilizados baseiam-se na aplicação de oscilações livres ou forçadas. Como ilustrado na Figura 8, na oscilação forçada, uma amplitude específica é aplicada ao material, enquanto durante o ensaio, a temperatura ou frequência pode variar, mas a amplitude permanece constante. No experimento em modo de oscilação livre, a amostra é submetida à deformação em sua frequência natural de ressonância, e registra-se o decréscimo da amplitude ao longo do tempo(CASSU; FELISBERTI, 2005).

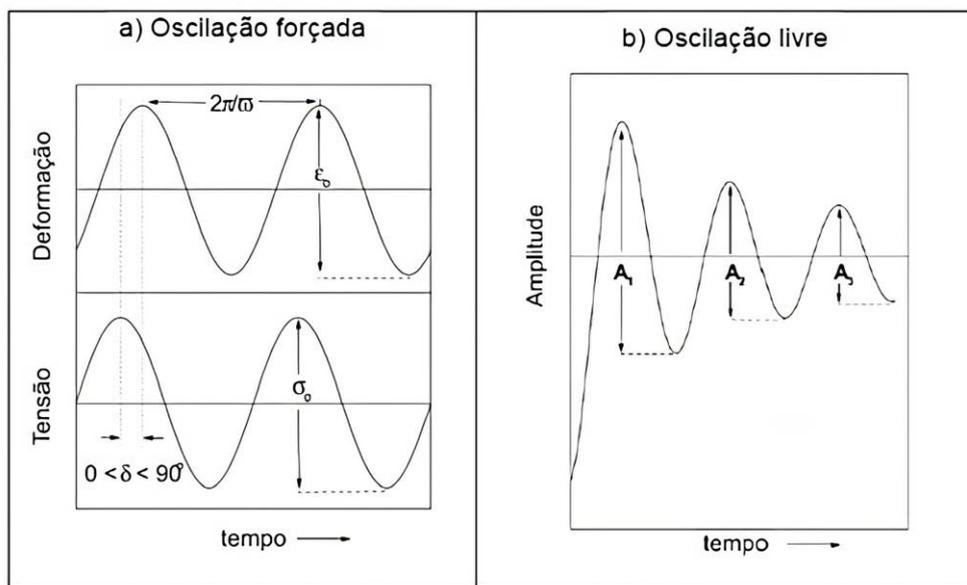


Figura 8 – Ensaio dinâmico – mecânico em material viscoelástico em diferentes modos de oscilação forçada e oscilação livre(JUNIOR, 2007).

A análise termo-dinâmico-mecânica fornece dados sobre o módulo de armazenamento ( $E'$ ), também conhecido como módulo de rigidez dinâmica, o módulo de perda ( $E''$ ) e a tangente do ângulo de defasagem ( $\tan\delta = E''/E'$ ), que é denominado de amortecimento mecânico ou atrito interno. A relação entre essas características possibilita obter informações sobre os materiais, como grau de cristalinidade ou de cura, orientação molecular, massa molar, além de propriedades mecânicas como tenacidade, resistência ao impacto, rigidez, envelhecimento e resistência à fadiga(JUNIOR, 2007).

Quando um material elástico é submetido à aplicação de uma tensão senoidal, ele responde imediatamente com uma deformação também senoidal. No entanto, devido à natureza viscoelástica dos materiais poliméricos, que possuem componentes tanto elásticos quanto

plásticos, a deformação resultante de uma tensão senoidal é também senoidal, mas com um desfaseamento em relação à própria tensão (conforme ilustrado na Figura 9).

Esse atraso decorre do tempo exigido para os rearranjos moleculares associados à relaxação da cadeia polimérica ou de seus segmentos, incluindo grupos laterais ou partes deles. O resultado à resposta da deformação ocorrerá fora de fase em relação à tensão aplicada(JUNIOR, 2007).

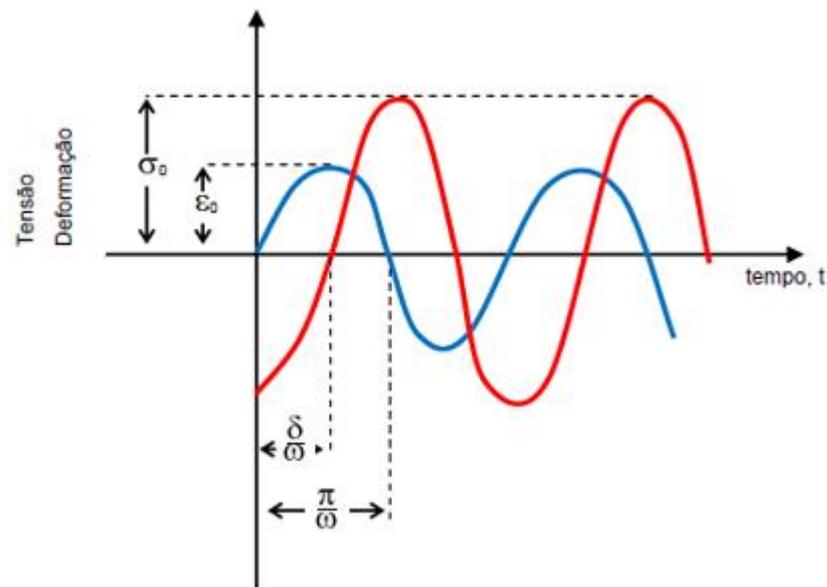


Figura 9 – Relação entre os parâmetros obtidos pela técnica dinâmico mecânica(JUNIOR, 2007):

O amortecimento indica o quão distante o comportamento do material está do comportamento elástico ideal. Assim, materiais com alto amortecimento dissipam uma quantidade significativa de energia na forma de calor, um comportamento típico de materiais puramente viscosos (como a água, por exemplo); enquanto materiais perfeitamente elásticos não apresentam amortecimento, como no caso de uma mola ideal. A Figura 10 ilustra a diferença entre o comportamento puramente elástico e o comportamento puramente viscoso(JONES, 1998).

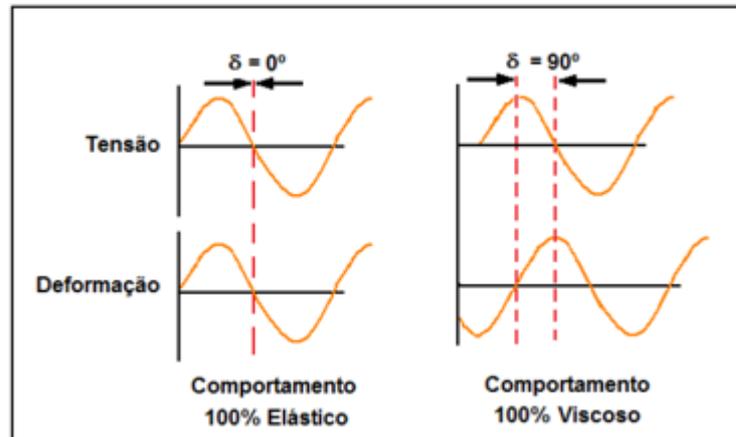


Figura 10 – Comparação entre comportamento elástico e viscoso(CHENG, 2002).

Materiais poliméricos exibem um comportamento intermediário e, portanto, são denominados viscoelásticos, onde  $0^\circ < \delta < 90^\circ$ , demonstrados na Figura 11. Um alto valor da tangente de perda indica uma redução das propriedades mecânicas do material em serviço: menor estabilidade estrutural e, possivelmente, instabilidade dimensional, devido à considerável dissipação de calor. Esse efeito é indesejável em estruturas que suportam cargas por períodos prolongados(JUNIOR, 2007).

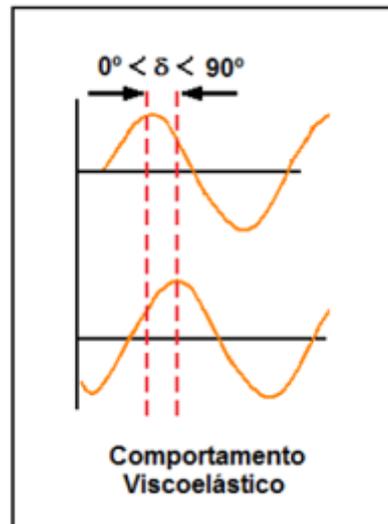


Figura 11 – Comportamento viscoelástico de materiais poliméricos(CHENG, 2002).

Os ensaios dinâmico-mecânicos geralmente fornecem mais informações sobre o material do que outros testes em geral, embora todos os tipos de ensaios teoricamente devam fornecer a mesma informação. A característica distintiva dos ensaios realizados em uma ampla

faixa de temperatura e frequência é sua sensibilidade à estrutura química e física dos polímeros. Em muitos casos, essas análises são mais reconhecidas por estudos sobre transições vítreas e secundárias, assim como por avaliações morfológicas de polímeros cristalinos(CHENG, 2002).

### 2.4.1. Superposição Tempo – Temperatura

A superposição tempo-temperatura (TTS) é um princípio usado para construir curvas mestras. Este método assume que os efeitos do tempo (ou frequência) e da variação da temperatura são equivalentes e pode ser usado para prever o comportamento de longo prazo de um material a partir de medições de curto prazo.(FERRY, 1980)

Devido à sua natureza viscoelástica, os polímeros apresentam um comportamento durante a deformação que depende tanto da temperatura quanto do tempo (frequência). Por exemplo, quando um polímero é submetido a uma carga constante, seu módulo elástico diminui com o tempo. Isso ocorre porque o polímero, sob carga, sofre rearranjo molecular na tentativa de minimizar as tensões localizadas. Portanto, medições de módulo elástico (rigidez) realizadas em curtos intervalos de tempo resultam em valores mais altos do que medições feitas a longo prazo.<sup>28</sup> Esse comportamento dependente do tempo e sugere que, para avaliar com precisão o desempenho do material para uma determinada aplicação, é necessário testá-lo sob as condições reais de temperatura e tempo que enfrentará em seu uso final. Felizmente, esse tipo de teste exaustivo não é necessário. Utilizando medições aceleradas de temperatura ou multifrequência e a superposição teórica de tempo/temperatura dos dados, testes laboratoriais limitados (*creep*, oscilação de frequência fixa ou relaxamento de tensão) são suficientes para projetar propriedades de longo prazo sob diversas condições. A análise dinâmico mecânica (DMA), que mede o módulo (rigidez) e as propriedades de amortecimento (dissipação de energia) de um material enquanto ele é deformado sob estresse periódico, é uma das melhores técnicas de análise térmica para aplicar essa abordagem preditiva de tempo/temperatura.(LANDEL; NIELSEN, 1994)

A base para a superposição tempo/temperatura é a equivalência demonstrada entre tempo (ou frequência) e temperatura. Foi comprovado que os dados viscoelásticos coletados a uma determinada temperatura pode ser sobrepostos aos dados obtidos a uma temperatura diferente, bastando deslocar uma das curvas ao longo do eixo do tempo (ou frequência).(FERRY, 1980)

O princípio da superposição se fundamenta na ideia de que os processos relacionados ao relaxamento molecular ou rearranjos acontecem em velocidades mais altas em temperaturas mais elevadas. O tempo necessário para esses processos pode ser reduzido ao realizar medições em temperaturas elevadas e depois transpor os dados para temperaturas mais baixas. Dessa forma, as mudanças viscoelásticas que ocorrem rapidamente em temperaturas mais altas podem ser ajustadas para parecerem como se tivessem ocorrido em períodos mais longos ou em frequências diferentes, simplesmente deslocando os dados ao longo do tempo (ou frequência).(LANDEL; NIELSEN, 1994)

A equação WLF é comumente utilizada para descrever o comportamento tempo/temperatura de polímeros na região de transição vítrea. Ela se baseia na suposição de que, acima da temperatura de transição vítrea, o volume livre aumenta linearmente em relação à temperatura. Além disso, o modelo pressupõe que, à medida que o volume livre do material aumenta, sua viscosidade diminui rapidamente.(LANDEL; NIELSEN, 1994) O deslocamento horizontal (ou seja, no tempo) necessário para ajustar um conjunto específico de dados em relação a uma referência pode ser descrito matematicamente em relação à temperatura. Um modelo frequentemente empregado para isso é a relação conhecida como Williams-Landel-Ferry (WLF), representado na Equação 1 abaixo:

$$\log(aT) = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)}$$

Equação 1 – Equação Williams-Landel-Ferry (WLF). (1)

Em que  $\log(aT)$  é o logaritmo na base 10 do fator de deslocamento WLF,  $T$  é a temperatura,  $T_r$  é uma temperatura de referência escolhida para construir a curva mestre de conformidade, e  $C_1$  e  $C_2$  são constantes empíricas ajustadas para adaptar os valores do parâmetro de superposição  $aT$ .(LANDEL; NIELSEN, 1994)

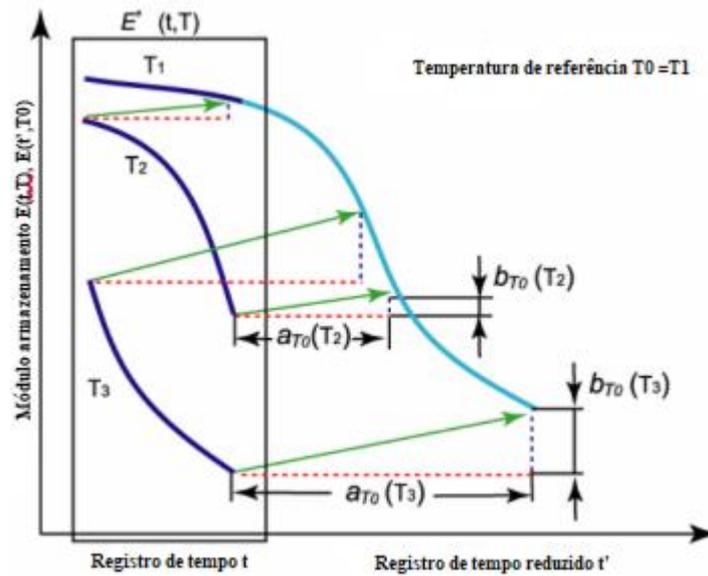


Figura 12 – Curva Mestre Módulo Armazenamento<sup>28</sup>.

No gráfico acima o eixo vertical (Y) tem-se, o módulo de armazenamento  $E'$ , no eixo horizontal (X) representa o tempo em escala logarítmica e o tempo reduzido. As temperaturas  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$  são os dados experimentais coletados em diferentes temperaturas. Os fatores de deslocamento  $a_{T_0}(T_2)$  e  $a_{T_0}(T_3)$  são deslocados horizontalmente para alinhar a curva de referência. Os fatores  $b_{T_0}(T_2)$  e  $b_{T_0}(T_3)$  são aplicados para alinhar as amplitudes das curvas.

## 2.5. Estudos Correlatos

Tan, *et al.*(TAN G, WANG W, CHENG Y, WANG Y, 2020) estabeleceu a curva mestre do módulo complexo da mistura asfáltica incorporando copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) e fibra de basalto utilizando o modelo Sigmoidal generalizado. Os resultados indicaram que o modelo Sigmoidal generalizado utilizado poderia refletir melhor a resposta mecânica dinâmica com precisão com coeficientes de correlação acima de 0,97, que é utilizado para prever com precisão o desempenho mecânico dinâmico. Simultaneamente, os valores do módulo apresentam uma tendência crescente com a frequência de carregamento e diminuição em relação à temperatura. Porém, os valores do ângulo de fase apresentaram tendências diferentes com a frequência e a temperatura.

O desempenho de materiais betuminosos foi avaliado por meio de propriedades reológicas medidas dentro da região viscoelástica linear por Polacco(POLACCO G, 2024). Se houver uma dependência unívoca da temperatura de todos os tempos de relaxação, os dados

obtidos em diferentes condições operacionais podem ser traduzidos em uma escala logarítmica onde eles se sobrepõem parcialmente e se fundem em uma única curva mestre. De acordo com o autor, este é o conhecido princípio de superposição tempo-temperatura. A revisão resume essas afirmações básicas juntamente com as abordagens empíricas e fenomenológicas desenvolvidas ao longo dos anos.

O artigo publicado por Virag, *et al.*(VIRAG AD, JUHASZ Z, KOSSA A, 2024) apresenta uma nova abordagem combinando técnicas de reometria de cisalhamento oscilatório e análise dinâmico mecânica para obter curvas mestres de ampla faixa de frequência. Os autores realizaram análises de elementos finitos para investigar a influência da espessura da amostra e do coeficiente de Poisson nos módulos medidos. Eles demonstraram que a relação espessura/altura da amostra influencia muito seu estado de tensão de cisalhamento. Usando poliestireno, que é um termoplástico simples, os autores determinaram que curvas mestras contínuas podem ser geradas a partir de testes de torção no estado fundido e cisalhamento no estado sólido.

Segundo Jalocha, *et al.*(JALOCHA D, CONSTANTINESCU A, 2015) os Elastômeros altamente preenchidos exibem uma microestrutura complexa composta de cargas rígidas delimitadas por uma matriz polimérica de camada fina. O objetivo do trabalho foi analisar a influência da pré-deformação no comportamento viscoelástico do material e propor um modelo constitutivo viscoelástico dependente de pré-deformação. O modelo é uma superposição de três espectros de relaxação, cada um correspondendo a uma família de cadeias poliméricas, e pode ser considerado em sua expressão contínua ou discreta. A análise foi realizada comparando experimentos de relaxamento e DMA usando o espectro de tempos de relaxamento. Esta técnica levou a modelos com números de parâmetros menores e ótimos do que os métodos clássicos baseados em uma distribuição logarítmica de tempos de relaxação.

O artigo publicado por K. Fukushima *et al.*(K. FUKUSHIMA, [s.d.]) determina com precisão o fator de mudança tempo-temperatura usado no teste acelerado para a previsão de vida a longo prazo de compósitos poliméricos. As curvas mestres do módulo de armazenamento e da conformidade de fluência foram construídas pelo programa de mudança automática e o fator de mudança tempo-temperatura é determinado sem erros. A partir das comparações dos resultados de ambos os testes, pode-se considerar que o fator de mudança tempo-temperatura é obtido com precisão e facilidade pelo teste viscoelástico dinâmico.

Jaeho *et al.*(YOON., 2022) determinou o fator de deslocamento para prever o comportamento de longo prazo de um compósito de fibra de carbono/epóxi usando o princípio

de superposição tempo-temperatura (TTS). Foram realizados testes multifrequência, TTS de fluência e TTS de relaxamento de tensão e obteve as respostas da análise dinâmico mecânica, como o módulo de armazenamento, a conformidade de fluência e o módulo de relaxamento. Um fator de deslocamento que determina o movimento dos dados é essencial na criação das curvas mestras. O fator de deslocamento foi estimado usando vários métodos, como a equação de Arrhenius, a equação de William-Landel-Ferry e o método de deslocamento manual. A mudança nas propriedades viscoelásticas em uma ampla faixa de tempo foi investigada comparando as curvas mestras para determinar a abordagem mais racional para estimar o fator de deslocamento. As curvas mestras foram obtidas a partir dos três métodos com base no módulo de armazenamento. Para a equação de Arrhenius, as curvas mestras suaves não puderam ser obtidas ao aplicar um valor de energia de ativação constante. Ainda assim, usando dois valores de energia de ativação para o compósito reforçado com fibra de carbono, as curvas mestras suaves puderam ser obtidas. No entanto, o método de deslocamento manual pode obter as curvas mestras que se sobrepõem suavemente no TTS de fluência e no TTS de relaxamento de tensão, mesmo sem calcular os valores de energia de ativação. Como o procedimento proposto pode estimar as propriedades viscoelásticas de longo prazo razoavelmente, a vida útil da estrutura pode ser prevista no estágio de projeto usando as curvas mestras considerando as propriedades viscoelásticas.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Materiais**

As resinas epoxídicas utilizadas nos experimentos foram fornecidas pela empresa General Electric, a resina classe F é fabricada pela empresa HEXION, e a resina classe H é fabricada pela empresa KREMPEL. A viscosidade da resina KREMPEL DMR 3252 RL à 60°C é 2800 – 3600 mPa.s, conforme apresentada na Tabela 1. O Catalisador utilizado para endurecimento é DMH 2112 HL que possui propriedades descritas na Tabela 2. A viscosidade da resina EPON 828 a 25°C é de 110 – 150 mPa.s, conforme apresentada na Tabela 3. O Catalisador utilizado para endurecimento é *Curezol 2E4MZ*.

Todas as placas utilizadas no estudo foram fabricadas nos laboratórios do NTC, seguindo a temperatura e o tempo de processamento recomendados pelo fabricante. As placas feitas com a resina KREMPEL DMR 3252 RL, classe H, utilizaram uma proporção de 100 g

de resina para 85 g do catalisador DMH 2112 HL. O processamento das placas ocorreu a 100°C por 8 horas, seguido de 140°C por 10 horas, com uma rampa de aquecimento de 2°C/min. Devido ao alto grau de viscosidade da resina classe H em temperatura ambiente, foi necessário aquecer a resina em estufa a 60°C por 4 horas antes do processamento.

Para a resina classe F, a fabricante HEXION EPON 828 indica proporção de 100g de resina para 1,8g de catalisador CUREZOL 2E4MZ. As placas de resina classe F foram processadas a temperatura de 120° C durante 12 horas, com rampa de aquecimento de 2°C/min. Esta resina apresenta viscosidade adequada para processamento em temperatura ambiente, não sendo necessário nenhum processo de aquecimento para utilização. As placas de compósito utilizam fibra de vidro *Roving* SE1200 1100 como reforço.

Tabela 1 – Propriedades da resina DR 3252 RL - (Classe H)

<b>Resina epóxi formulada de alta viscosidade (semissólida à temperatura ambiente)</b>					
	Viscosidade	60°C	DIN 53019	mPa.s	2800 - 3600
<b>DMR 3352 RL</b>	Densidade	25°C	ISO 1675	g/cm <sup>3</sup>	1.18 – 1.23
	Ponto de inflamação	-	DIN 51758	°C	>180

Tabela 2 – Propriedades do endurecedor 2112 HL

<b>Endurecedor de anidrido líquido</b>					
	Viscosidade	25°C	DIN 53019	mPa.s	50 - 120
<b>DMR 2112 HL</b>	Densidade	25°C	ISO 1675	g/cm <sup>3</sup>	1.13 – 1.17
	Ponto de inflamação	-	DIN 51758	°C	>160

Tabela 3 – Propriedades da resina EPON 828 - (Classe F)

<b>Resina epóxi formulada</b>					
	Viscosidade	25°C	ASTM D445	mPa.s	110 - 150
<b>EPON 828</b>	Densidade	25°C	ISO 1675	g/cm <sup>3</sup>	1.16
	Pressão de vapor	-	DIN 51758	mm Hg	0.03

### 3.2. Calorimetria exploratória diferencial

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada para a avaliação das propriedades térmicas das resinas, incluindo a natureza exotérmica dos eventos térmicos, e pico máximo obtidos no processo de cura, além das entalpias envolvidas, e após processamento das placas a técnica foi utilizada para avaliação da cura. O ensaio utilizado para determinação dessas propriedades térmicas é baseado no método padrão contido na norma ASTM-D3418(D3418 ASTM, 2020).

A análise de DSC foi conduzida pelo equipamento TA *Instruments* DSC Q-20 2151 com unidade de refrigeração RCS40, sob atmosfera de nitrogênio(N<sub>2</sub>) com taxa de fluxo de 50 ml/min. O ensaio consistiu em submeter 3 mg de amostra resina/Catalisador em uma panela de alumínio hermeticamente fechado em dois ciclos térmicos de aquecimento. No primeiro ciclo foi utilizado rampa de 2°C/min em uma faixa de temperatura de 25°C a 250°C. O segundo ciclo foi realizado, após o processamento dos materiais, para confirmação da cura, utilizando rampa de 10°C. A Tabela 4 lista as condições térmicas utilizadas para aplicação da análise de DSC, cujo objetivo é obter o ciclo térmico de cura do das resinas e comprovação total da cura da amostra.

Tabela 4 - Condições aplicadas na análise de DSC Resinas Epoxídicas.

<b>Ciclo Térmico</b>	<b>Processo Térmico</b>	<b>Condições Térmicas</b>	<b>Justificativa</b>
<b>1</b>	<b>1</b>	Isoterma: 25°C (1 min) Aquecer: 25°C-250°C (2°C/min)	Estabilizar o equipamento e iniciar o ensaio
<b>2</b>	<b>2</b>	Isoterma: 25°C (1 min) Aquecer 25°C-250°C (10°C/min)	Estabilizar o equipamento Confirmar cura completa das amostras

### 3.3. Análise viscosimétrica por reometria de torque

A análise viscosimétrica foi realizada pelo equipamento reômetro de torque placa plana, TA *Instruments* modelo AR 2000, conforme norma ASTM D2196(ASTM, 2020). O ensaio foi realizado em amostras Resina/Catalisador de aproximadamente 5g, a qual foi realizada rampa de aquecimento. A técnica foi utilizada para verificação do comportamento viscoso das resinas em função do tempo. O torque de 100mN.m foi mantido constante durante

os ensaios. Para resina classe F a rampa de aquecimento foi 25°C a 110.0 °C sob taxa de aquecimento de 10°C/min. Na resina classe H a rampa de aquecimento foi 25°C a 140.0°C sob taxa de aquecimento de 10°C/min.

### 3.4. Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova de compósito utilizados neste trabalho foram fabricados utilizando *Roving* SE1200 1100, respectivamente com resinas classe F e classe H. A Figura 13 apresenta os materiais utilizados.



Figura 13 – *Roving* e resinas.

A fabricação dos compósitos foi realizada por máquina de enrolamento filamental *Korthfiber*, modelo FW4-CNC, 4 eixos, adotando velocidade de avanço 2000 mm/min, com orientação das fibras à 0°. Uma placa plana de metal com dimensões (350x350x2,5 mm) foi usada como molde para envolver a mecha de fibra de vidro, conforme apresentado nas Figuras 14 e 15.

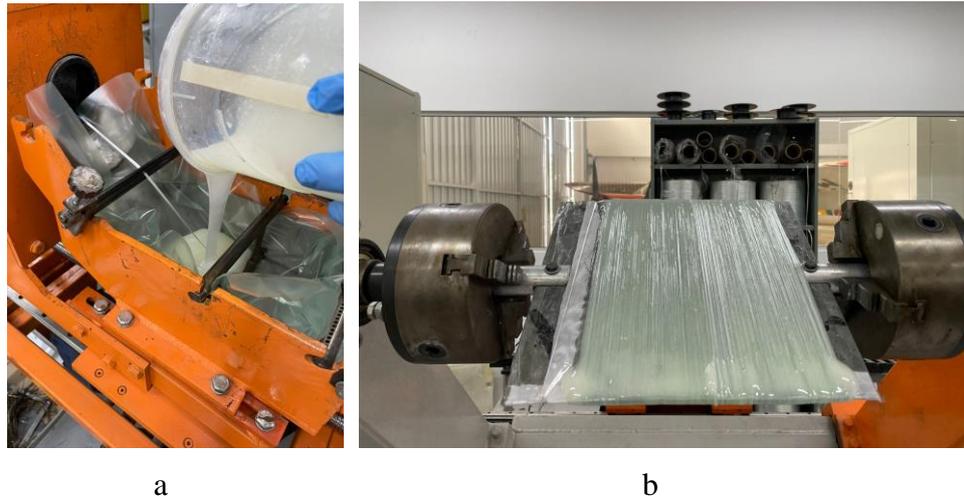


Figura 14 – Em (a) Resina classe F sendo carregada no reservatório do máquina e (b) enrolamento do compósito em molde metálico.

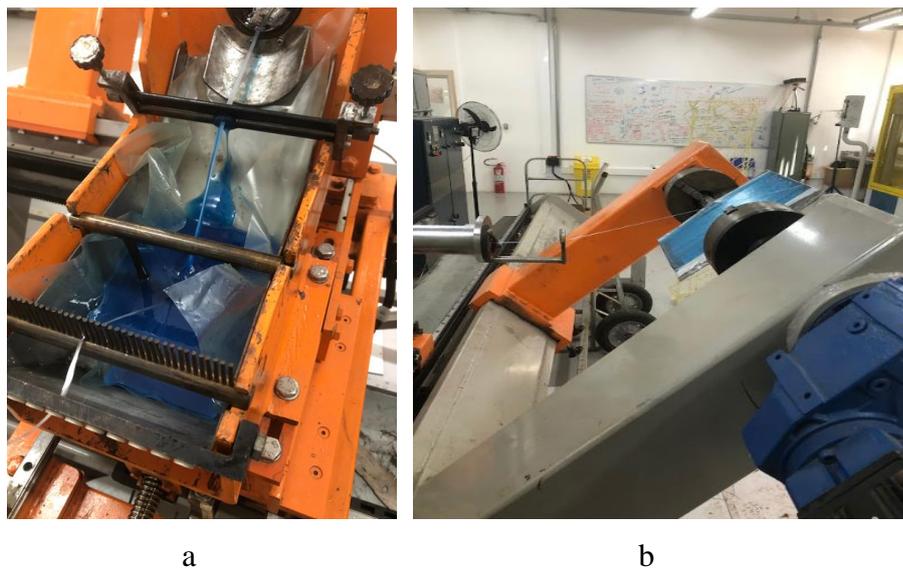


Figura 15 – Em (a) Resina classe H sendo carregada no reservatório do máquina e (b) enrolamento do compósito em molde metálico.

*Peel-ply* modelo A30900 foi usado na placa de metal e posteriormente no laminado para garantir superfície lisa e com boa distribuição de resina por todo o material, além de facilitar no processo desmolde.

Após o enrolamento, as placas passaram por processo de cura em estufa, de acordo com o informado pelo fabricante. Para verificar a qualidade do compósito foi determinado o volume de fibra (teor de fibra), medindo 3 amostras de cada compósito conforme procedimento

baseado na norma ASTM D3171(D3171-22 ASTM, 2022). A Figura 16, apresenta as amostras utilizadas no ensaio.



Figura 16 – Em (a) amostras classe F e (b) amostras classe H.

Os corpos de prova foram usinados de acordo com a norma ASTM D7028(D7028, 2015), e o equipamento utilizado para os ensaios é DMA SEIKO SII EXSTAR 6000. Os corpos de prova apresentados na Figura 17 têm 55 mm de comprimento por 12 mm de largura. As espessuras variaram conforme é apresentado na Tabela 5.



Figura 17 – Corpos de prova de compósito.

As amostras contendo apenas resina foram produzidas a partir do processamento de uma placa. Utilizou-se uma placa plana de alumínio como molde, com bordas delimitadas por Tack Tape para facilitar o desmolde. Aplicou-se o desmoldante Redelease YCON RDL 40, conforme mostrado na Figura 18. Após o processo de cura em estufa, as placas foram usinadas no CNC Router SHG 1212 para obter os corpos de prova.

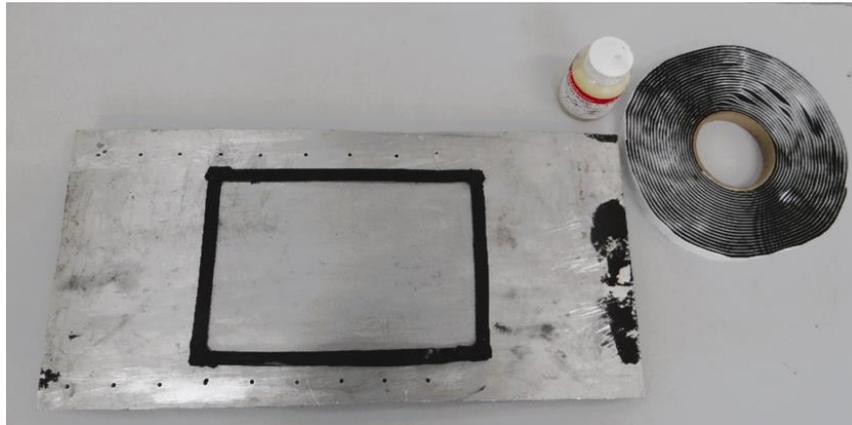


Figura 18 – Molde fabricação corpos de prova resina.

Tabela 5 – Corpos de Prova fabricados para as análises dinâmico-mecânicas

Matriz	Reforço	Número de Camadas	Espessura Nominal (mm)
Resina epóxi classe F	-	-	2.45
	-	-	2.40
	<i>Roving SE1200</i>	5	3.45
			3.40
Resina epóxi classe H	-	-	2.50
	-	-	2.44
	<i>Roving SE1200</i>	5	3.34
			3.39

Conforme indicado na Tabela 5, foram realizados ensaios em corpos de prova constituídos exclusivamente de resina, com as mesmas dimensões dos corpos de prova do material compósito, conforme ilustrado na Figura 19.

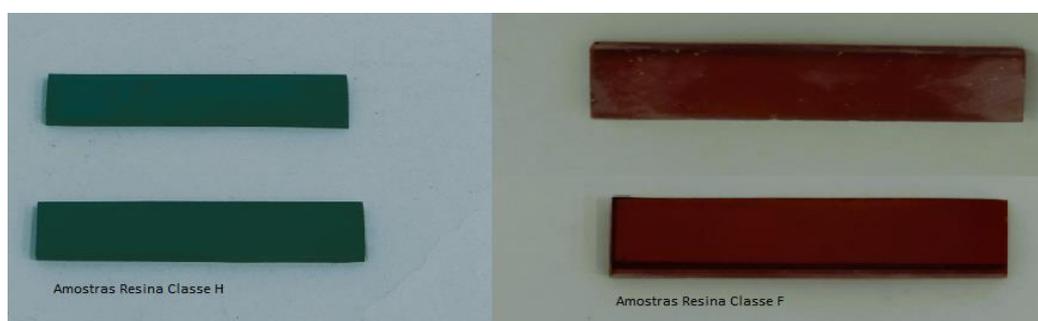


Figura 19 – Corpos de prova de compósito.

As amostras de resina não possuem o reforço das fibras de vidro posicionadas unidirecionalmente. Os corpos de prova de resina (Figura 19) foram preparados utilizando os mesmos parâmetros de processamento das amostras de compósito.

### **3.5. Análise Teor Fibra vidro**

Para obtenção do teor de fibra de vidro, foram fabricadas 3 amostras de cada placa para obter uma média do percentual de fibras. A norma utilizada foi ASTM-D3171. As amostras permaneceram em estufa por um período de 24 horas a temperatura de 60°C para secagem. Após esse período, foi realizado a medição da densidade dos compósitos através de balança analítica pelo método de Arquimedes. As amostras foram pesadas e permaneceram durante 4 horas a temperatura de 500°C em forno mufla, para queima da matriz polimérica. As amostras foram pesadas novamente para obtenção do teor de vidro.

### **3.6. Análise Dinâmico Mecânica(DMA)**

As amostras de compósito e resina foram ensaiadas pela técnica de DMA por meio do equipamento Exstar SII 6000, com frequência de oscilação de 1 Hz, amplitude de 10  $\mu\text{m}$ , no intervalo de temperatura de 25°C a 250°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min. A força aplicada foi de 4000 mN, com o objetivo de obter temperatura de transição vítrea do material. A análise baseou-se na metodologia e parâmetros de ensaio contidos na norma ASTM D7028(D7028, 2015). A metodologia de ensaios de DMA, para obtenção dos dados para estudo da curva foi realizada da mesma forma para todos os materiais. A Figura 20 apresenta o detalhe do posicionamento dos corpos de prova na garra, utilizando o método de flexão.



Figura 20 – Detalhe do posicionamento da garra do DMA.

### 3.7. DMA para obtenção da curva mestre

As amostras foram submetidas a ensaios de isoterma de 2 minutos em diferentes temperaturas, com oscilação da frequência, com a finalidade de obtenção de dados para construção da curva mestre. A Tabela 6 lista os parâmetros dos ensaios, utilizados na análise de todas as amostras, submetidas as mesmas condições.

Tabela 6 – Parâmetros Obtenção Curva Mestre

Amplitude( $\mu\text{m}$ )	Força(mN)	Frequência (Hz)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>10</b>	<b>4000</b>	0,1	
		0,5	115
		1	135
		5	<b>155*</b>
		10	175
		10	195
		25	

\*Tr – Temperatura de referência

Para obter a curva mestre, foi necessário definir um valor de temperatura de referência, para aplicação do fator de mudança( $aT$ ), que é utilizado para deslocar as curvas dos ensaios de isotermas, essencial para calcular a frequência reduzida. A frequência reduzida é obtida

multiplicando a frequência utilizada nos ensaios pelo fator de mudança(aT) correspondente a cada temperatura, e será utilizada na construção da curva de referência.

A Equação utilizada para o cálculo do Módulo Complexo, obtidos em experimento, está apresentada à seguir:

$$E^* = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad (2)$$

Equação 2 – Fórmula obtenção Módulo Complexo (E\*).

Em que, E\* é o módulo complexo, E' é o módulo de armazenamento e E'' é o módulo de perda.

O módulo complexo é uma medida de rigidez de um material viscoelástico e é composto por dois componentes: o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E''). O módulo de armazenamento descreve a rigidez, quantidade de energia armazenada e o módulo de perda descreve o comportamento de amortecimento (ou viscoelástico), energia dissipada.

Foi utilizado o modelo matemático Sigmoidal, para construção da curva mestre, esse modelo é apresentado à seguir.

$$\log(E^*) = \delta + \frac{\alpha}{1 + e^{\beta + \log(xr)}} \quad (3)$$

Equação 3 – Modelo matemático Sigmoidal.

Em que,  $\log(E^*)$  é o Logaritmo do módulo complexo previsto E\*, que é uma medida da rigidez de um material viscoelástico; Delta ( $\delta$ ) é um parâmetro ajustável que representa um valor base no modelo; Alpha ( $\alpha$ ) é um parâmetro ajustável que influencia a amplitude da curva; Beta ( $\beta$ ) e Gamma ( $\gamma$ ) são parâmetros ajustáveis que afetam a forma da curva; Xr é a frequência uma variável de entrada, frequência reduzida do modelo.

A frequência reduzida é o resultado da multiplicação da frequência de ensaio pelo fator de mudança. Esta técnica permite a superposição de dados experimentais obtidos a várias temperaturas para criar uma única curva contínua.

As variáveis ajustáveis (Delta, Alfa, Beta, Gama) são parâmetros ajustáveis usados em modelos matemáticos para minimizar o erro quadrático. Ajustando essas variáveis, o modelo pode ser calibrado para melhor se adequar aos dados experimentais.

A ferramenta Excel (Solver) é utilizada para ajustar modelos a dados experimentais. Essas ferramentas permitem realizar cálculos complexos e testar várias hipóteses para encontrar o melhor ajuste para os dados, analisando as variáveis de entrada e a soma do erro quadrático.

O erro quadrático é a soma dos quadrados das diferenças entre os valores observados e os valores previstos por um modelo. É uma medida da precisão do modelo, com um erro quadrático menor indicando um melhor ajuste dos dados.

O módulo complexo ( $E^*$ ) previsto é calculado pela soma do erro quadrático, utilizando variáveis ajustáveis Delta ( $\delta$ ), Alfa ( $\alpha$ ), Beta ( $\beta$ ) e Gama ( $\gamma$ ), que são obtidas através do complemento do software Excel (Solver) utilizado para testar hipóteses, com o objetivo de encontrar um valor ideal. Para usar essa ferramenta, foi necessário calcular a soma do erro quadrático, que é a subtração do Módulo Complexo pelo Módulo Complexo Previsto elevado à potência. A seguir, o detalhamento das etapas para obtenção do módulo complexo previsto.

1. Calcular o módulo complexo previsto ( $E^*$ ):
  - Através do modelo Sigmoidal defina valores aleatórios para as variáveis ajustáveis.
2. Calcular a soma do erro quadrático:
  - Subtraia o módulo complexo pelo módulo complexo previsto.
  - Eleve o resultado à potência.
3. Utilizar o completo Solver do Excel para obtenção dos parâmetros ideais das variáveis ajustáveis
  - Configure as variáveis ajustáveis: Delta ( $\delta$ ), Alfa ( $\alpha$ ), Beta ( $\beta$ ) e Gama ( $\gamma$ ).
  - Teste hipóteses para encontrar o valor ideal dessas variáveis.

A equação Williams-Landel-Ferry (WLF) é uma relação empírica usada para descrever a dependência da temperatura nas propriedades viscoelásticas dos polímeros. Neste estudo WLF foi utilizado para estimar o comportamento em outras temperaturas. Esta equação

é frequentemente utilizada para ajustar a dependência da temperatura de tempos de relaxação e viscosidades. A forma da equação WLF é:

$$\log(aT) = \frac{-C1(T - Tr)}{C2 + (T - Tr)} \quad (1)$$

Equação 1 – Equação Williams-Landel-Ferry (WLF).

Em que,  $aT$  é o fator de deslocamento de tempo-temperatura, definido pela divisão entre frequência na temperatura de teste ( $f_T$ ) com a frequência na temperatura de referência ( $f$ );  $T$  é a temperatura em Celsius;  $T_r$  é a temperatura de referência em Celsius e  $C1$  e  $C2$  são constantes empíricas específicas do material.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Análise Térmica

O resultado da análise de DSC indicou os principais fenômenos físicos decorrente do ciclo térmico aplicado, como o processo de cura do material. A partir das curvas de DSC contida na Figura 21 e Figura 22, pode-se identificar o dado relativo à temperatura de entalpia do processo de cura, em relação a taxa de aquecimento.

A resina classe F, apresenta temperatura de pico 109 °C com entalpia de cura ( $\Delta H$ ), equivalente a 374,7 J/g. A resina classe H, possui temperatura de pico à 135 °C e entalpia de cura ( $\Delta H$ ), equivalente a 361,8 J/g. A entalpia de cura está diretamente relacionada com o grau de reticulação da resina, que afeta suas propriedades mecânicas e térmicas.

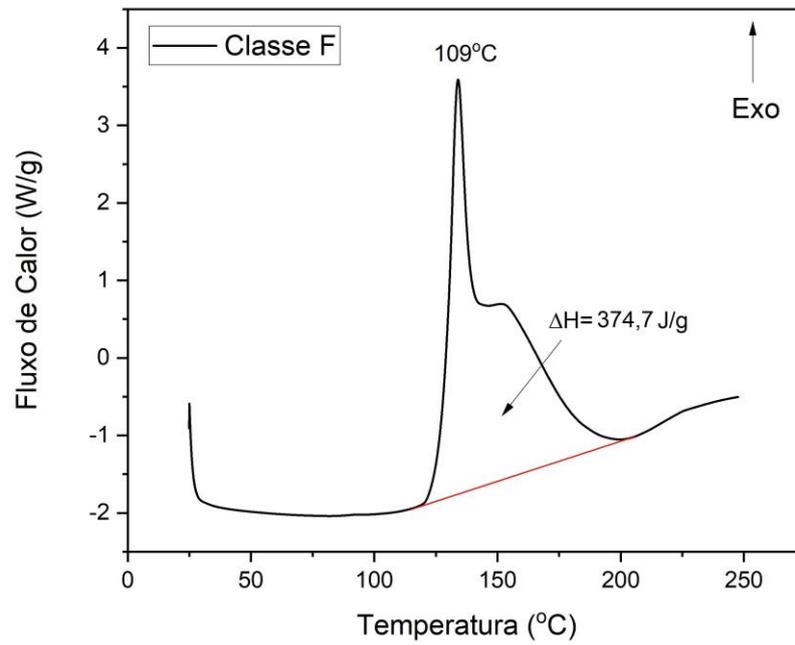


Figura 21 – Curva DSC resina classe F.

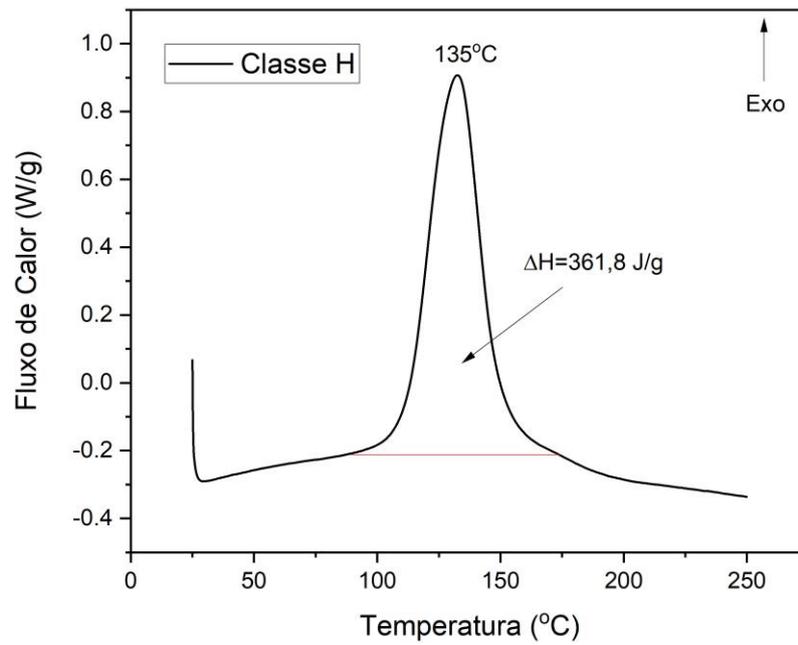


Figura 22 - Curva DSC resina classe H.

Todos os valores de temperatura e entalpia apresentados estão resumidos na Tabela 7 e foram utilizados no processo de ciclo de cura.

Tabela 7 – Temperatura máxima ( $T_{pico}$ ), e a entalpia ( $\Delta H$ ) do pico de reação de cura para cada taxa de aquecimento.

Matriz	Tonset	Tpico	Tend	$\Delta H$ (J/g)
Resina epóxi classe F	88,00	109,00	165,00	374,7
Resina epóxi classe H	89,00	135,00	198,00	361,8

Após o processamento das resinas, considerando os valores obtidos em DSC, uma nova corrida foi realizada, para comprovação da cura completa do material. Os resultados estão apresentados nas Figuras 23 e 24.

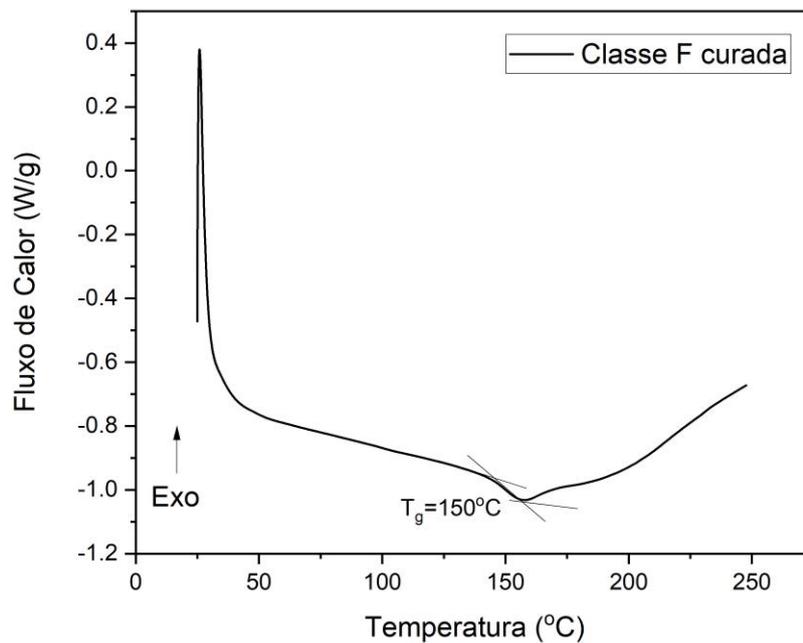


Figura 23 – Curva DSC resina classe F, totalmente cura.

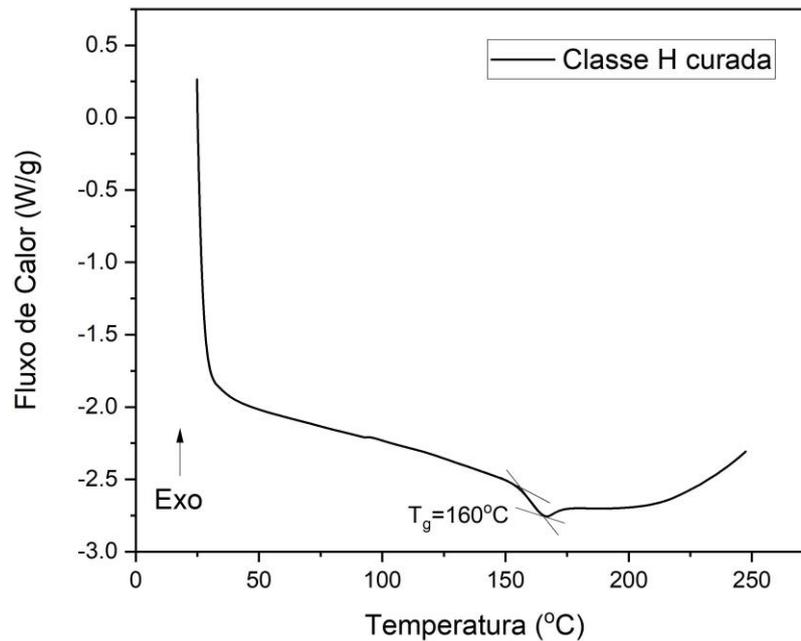


Figura 24 - Curva DSC resina classe H, totalmente cura.

Pode-se observar nas Figuras 23 e 24 que as resinas estão totalmente curadas. O processo de cura a que foram submetidas garantiu a cura completa. É possível ver uma mudança na linha de base, que é típico da transição vítrea ( $T_g$ ) do material. A resina classe H possui maior rigidez estrutural em comparação com a classe F, resultando em um grau de reticulação maior devido à sua cadeia polimérica mais densa, que restringe a mobilidade das cadeias. A Tabela 8 apresenta os valores obtidos em cada corrida.

Tabela 8 - Cura (%), temperatura e transição Vítrea ( $T_g$ )

<b>Matriz</b>	<b>Cura(%)</b>	<b><math>T_g</math>(°C)</b>
<b>Resina epóxi classe F</b>	100	150.00
<b>Resina epóxi classe H</b>	100	160.00

## 4.2. Reometria de Torque

A Figura 25 apresenta o resultado da reometria de toque das resinas.

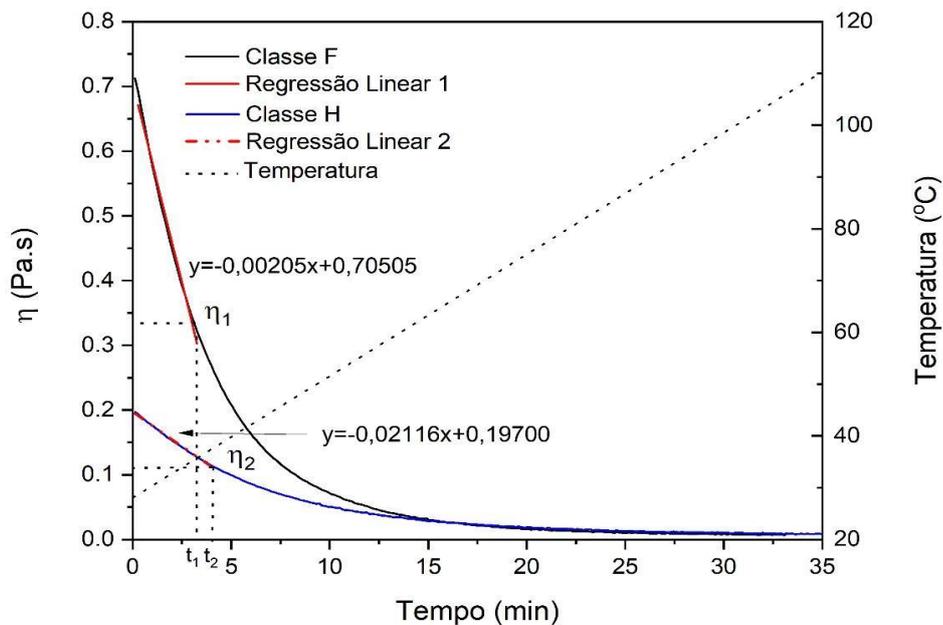


Figura 25 – Curva reometria torque resina classe F e classe H.

É possível observar que a resina classe F apresenta uma maior viscosidade em temperatura ambiente, com maior regressão linear com o aumento da temperatura. No entanto a resina classe H é semissólida em temperatura ambiente, não possibilitando o processamento desta classe para realização do ensaio reológico com temperatura inicial de 25°C, sendo necessário realizar o aquecimento em estufa à 60°C por um período de 4(quatro) horas para possibilitar o processamento. Com isso, ao iniciar o ensaio reológico a resina classe H se encontra em temperatura superior ambiente, justificando assim, menor viscosidade no início do experimento.

## 4.3. Digestão por forno mufla

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos da digestão por forno mufla de acordo com o método I procedimento G proposto pela norma ASTM-D3171. Considera-se esse método de

identificação de conteúdo constituinte o mais aplicado e representativo para determinação do conteúdo de fibra de reforço em um material compósito. Ressalta-se novamente que o processo de digestão por forno mufla é capaz de remover a matriz polimérica do compósito, restando apenas a quantidade de fibra. Assim, o percentual de fibra pode ser calculado levando em consideração o valor de massa específica do componente.

Tabela 9 - Teor de fibra (%) dos compósitos.

Classe	Amostras	Massa Compósito(g)	Densidade Compósito(g)	Massa Fibra(g)	Teor Fibras (%)
F	1	7,84	1,59	4,31	34,33
	2	8,37	1,60	5,06	38,05
	3	8,59	1,58	4,99	36,06
				Média	36,15
				Desvio	1,86
H	1	8,75	1,64	5,16	38,08
	2	8,65	1,61	5,16	37,75
	3	8,62	1,56	5,17	38,89
				Média	38,24
				Desvio	0,59

Considerando o resultado apresentado na Tabela 9, o teor de fibras das placas está semelhante, com pequena variação, indicando que o processamento foi realizado garantindo a mesma qualidade entre as placas e a mesma proporção de reforço/matriz.

#### 4.4. Análise Dinâmico-Mecânico

A Figura 26 apresenta o resultado do ensaio de DMA da amostra somente de resina classe F. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) por  $T_{onset}$  pode ser identificada na temperatura de 137°C, e a temperatura de transição vítrea por delta ( $\tan\delta$ ) 159°C.

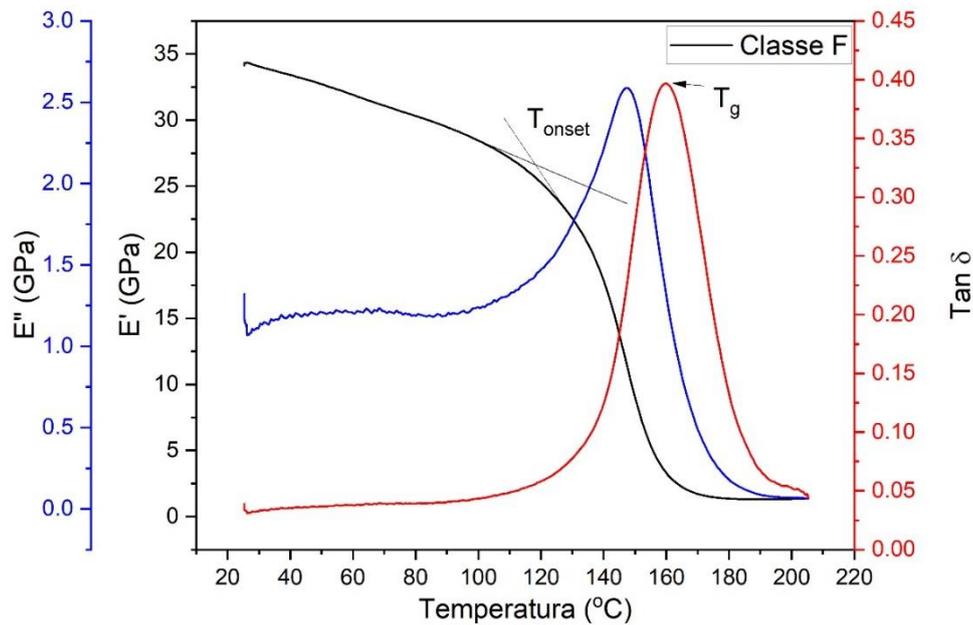


Figura 26 – Curva de DMA da resina da classe F.

A Figura 27 apresenta o resultado do ensaio de DMA do compósito com matriz resina classe F. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) por  $T_{onset}$  pode ser identificada na temperatura de 135°C, e a temperatura de transição vítrea por pico de delta ( $\tan\delta$ ) 163°C. A  $T_g$  representa a principal transição da matriz, à medida que o material vai de um estado vítreo rígido para um estado elástico ou borrachoso e, portanto, as propriedades físicas mudam drasticamente. A  $T_g$  do material ainda define a temperatura de uso máximo, sobre a qual o polímero pode ser utilizado, muitas vezes chamado de faixa de operação. Neste caso, 135° C é então a temperatura admissível de trabalho da resina classe F, em que se deseja rigidez total na sollicitação mecânica.

Os valores obtidos com o ensaio de DMA são compatíveis com os obtidos com a análise DSC.

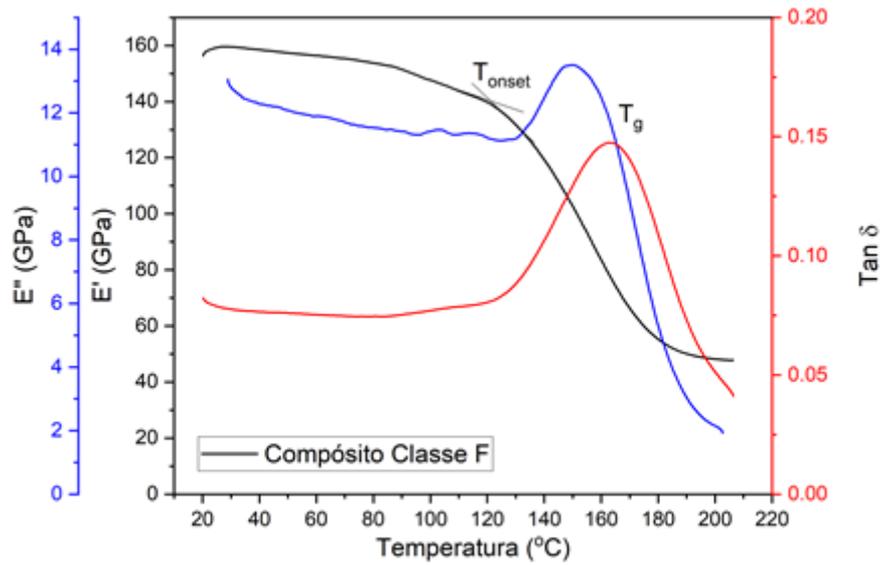


Figura 27 – Curva de DMA do compósito da classe F.

A Figura 28 apresenta o resultado do ensaio de DMA da amostra somente de resina classe H. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) por  $T_{onset}$  pode ser identificada na temperatura de 147°C, e a temperatura de transição vítrea por delta ( $\tan \delta$ ) 180°C.

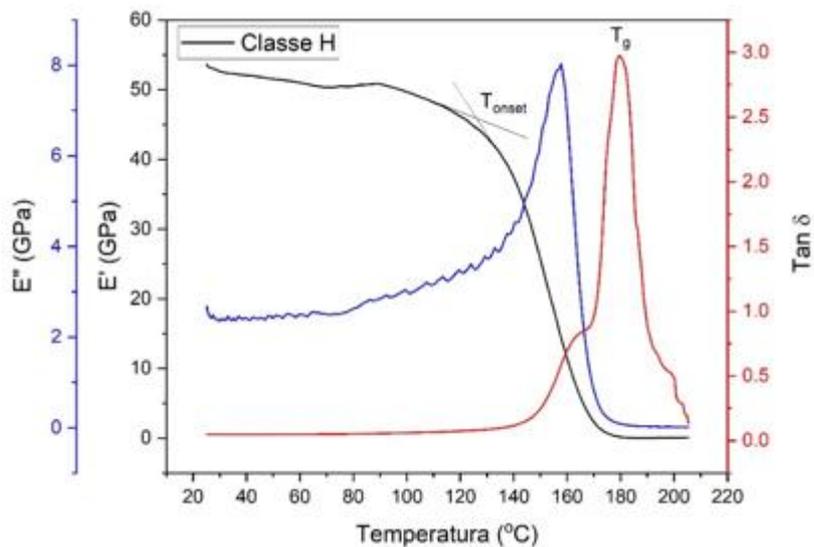


Figura 28 - Curva de DMA da resina da classe H.

A Figura 29 apresenta o resultado do ensaio de DMA do compósito com matriz resina classe H. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) por  $T_{onset}$  pode ser identificada na temperatura de 134°C, e a temperatura de transição vítrea por delta ( $\tan \delta$ ) 153°C. Neste caso, 134°C é então

a temperatura admissível de trabalho da resina classe H, em que se deseja rigidez total na sollicitação mecânica.

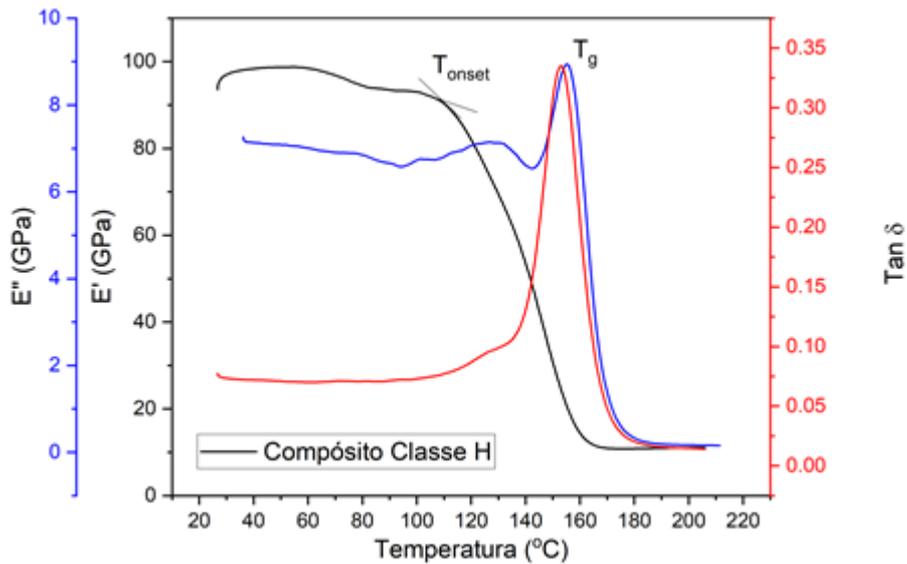


Figura 29 - Curva de DMA do compósito da classe H.

Os valores de  $T_g$  obtidos nos ensaios de DMA, estão resumidos na Tabela 10.

Tabela 10 - Temperatura transição vítrea ( $T_{onset}$ ), Temperatura transição vítrea por delta ( $\tan\delta$ )

Matriz	Amostra	$T_g$ $T_{onset}$ (°C)	$T_g$ $\tan\delta$ (°C)
Resina epóxi classe F	Resina	137	159
	Compósito	135	163
Resina epóxi classe H	Resina	147	180
	Compósito	134	153

Os resultados apresentados mostram que a resina classe H possui propriedades térmicas e mecânicas superiores devido à sua maior temperatura de transição vítrea. No entanto, ao analisar os resultados dos compósitos, observa-se que o compósito classe F apresenta valores semelhantes ao da resina. Por outro lado, os valores do compósito classe H são inferiores aos da resina pura, indicando uma interface comprometida entre a fibra e a matriz, possivelmente relacionada à viscosidade da resina, considerando que o processamento foi realizado a temperatura ambiente.

## 4.5. Construção Curva Master por DMA

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos nos ensaios realizados utilizando resina classe F, nas temperaturas e frequências determinadas.

Tabela 11 – Resultados módulo armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e módulo complexo ( $E^*$ ) da resina classe F.

<b>Temperatura</b>	<b>Frequência(Hz)</b>	<b><math>E'</math>(GPa)</b>	<b><math>E''</math>(GPa)</b>	<b><math>E^*</math>(GPa)</b>
<b>115</b>	0,1	2,52E+01	2,03E+00	25,1
	0,5	2,63E+01	2,29E+00	26,5
	1,0	2,51E+01	2,09E+00	25,2
	5,0	2,64E+01	2,34E+00	26,5
	10	2,71E+01	2,42E+00	27,2
	25	2,79E+01	2,67E+00	28,0
	<b>135</b>	0,1	1,50E+01	2,68E+00
0,5		1,72E+01	2,90E+00	17,2
1,0		1,62E+01	2,58E+00	16,4
5,0		1,84E+01	2,86E+00	18,6
10		1,98E+01	3,07E+00	20,1
25		2,09E+01	3,14E+00	21,1
<b>155</b>		0,1	9,20E+00	2,26E+00
	0,5	1,12E+01	2,55E+00	11,5
	1,0	9,88E+00	2,16E+00	10,1
	5,0	1,31E+01	2,78E+00	13,3
	10	1,43E+01	3,27E+00	14,7
	25	1,56E+01	3,93E+00	16,1
	<b>175</b>	0,1	6,66E+00	2,01E+00
0,5		8,02E+00	2,70E+00	8,5
1,0		6,96E+00	1,91E+00	7,2
5,0		8,36E+00	2,69E+00	8,8
10		9,15E+00	3,19E+00	9,7
25		1,10E+01	3,68E+00	11,6
<b>195</b>		0,1	5,23E+00	1,36E+00
	0,5	5,68E+00	1,65E+00	5,9
	1,0	5,25E+00	1,18E+00	5,4
	5,0	5,79E+00	1,58E+00	6,0
	10	6,05E+00	1,66E+00	6,3
	25	6,54E+00	1,92E+00	6,8

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos nos ensaios realizados utilizando compósito classe F, nas temperaturas e frequências determinadas.

Tabela 12 – Resultados módulo armazenamento (E'), módulo perda (E'') e módulo complexo (E\*) do compósito classe F.

<b>Temperatura</b>	<b>Frequência(Hz)</b>	<b>E'(GPa)</b>	<b>E''(GPa)</b>	<b>E*(GPa)</b>
<b>115</b>	0,1	1,16E+02	1,09E+01	116,8
	0,5	1,30E+02	1,55E+01	130,6
	1,0	1,34E+02	1,52E+01	134,7
	5,0	1,32E+02	1,59E+01	133,3
	10	1,31E+02	1,68E+01	131,8
	25	1,30E+02	1,90E+01	131,3
	<b>135</b>	0,1	1,11E+02	1,15E+01
0,5		1,20E+02	1,04E+01	120,4
1,0		1,25E+02	9,79E+00	125,7
5,0		1,28E+02	1,13E+01	128,4
10		1,28E+02	1,21E+01	128,4
25		1,27E+02	1,47E+01	127,7
<b>155</b>		0,1	8,92E+01	1,10E+01
	0,5	9,84E+01	1,02E+01	98,9
	1,0	1,02E+02	1,01E+01	102,4
	5,0	1,07E+02	1,08E+01	107,2
	10	1,06E+02	1,15E+01	106,5
	25	1,10E+02	1,36E+01	110,7
	<b>175</b>	0,1	5,28E+01	4,83E+00
0,5		9,84E+01	9,99E+00	60,0
1,0		9,24E+01	9,94E+00	71,5
5,0		8,37E+01	1,04E+01	72,2
10		7,82E+01	1,08E+01	79,0
25		8,07E+01	1,23E+01	81,6
<b>195</b>		0,1	1,26E+01	1,03E+00
	0,5	1,11E+01	1,04E+00	11,1
	1,0	1,24E+01	9,07E-01	15,4
	5,0	1,11E+01	1,06E+00	20,1
	10	1,10E+01	1,21E+00	23,4
	25	1,08E+01	1,55E+00	26,7

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos nos ensaios realizados utilizando resina classe H, nas temperaturas e frequências determinadas.

Tabela 13 – Resultados módulo armazenamento (E'), módulo perda (E'') e módulo complexo (E\*) da resina classe H.

<b>Temperatura</b>	<b>Frequência(Hz)</b>	<b>E'(GPA)</b>	<b>E''(GPA)</b>	<b>E*(GPA)</b>
<b>115</b>	0,1	3,34E+01	2,67E+00	33,5
	0,5	3,51E+01	2,73E+00	35,2
	1,0	3,36E+01	2,63E+00	33,7
	5,0	3,53E+01	2,73E+00	35,4
	10	3,60E+01	2,85E+00	36,1
	25	3,68E+01	3,17E+00	36,9
	<b>135</b>	0,1	2,33E+01	4,75E+00
0,5		2,55E+01	4,96E+00	26,0
1,0		2,21E+01	4,75E+00	22,6
5,0		2,58E+01	4,91E+00	26,3
10		2,72E+01	4,99E+00	27,7
25		2,91E+01	5,30E+00	29,6
<b>155</b>		0,1	5,08E+00	5,65E+00
	0,5	6,52E+00	6,78E+00	9,4
	1,0	4,67E+00	4,94E+00	11
	5,0	6,31E+00	6,37E+00	12
	10	7,60E+00	6,93E+00	13
	25	9,05E+00	7,25E+00	15
	<b>175</b>	0,1	7,37E+00	3,30E+00
0,5		3,96E+00	2,94E+00	5,2
1,0		6,98E+00	1,95E+00	7,4
5,0		4,27E+00	3,02E+00	5,4
10		4,15E+00	3,86E+00	5,9
25		4,02E+00	4,45E+00	6,1
<b>195</b>		0,1	7,80E-01	1,33E+00
	0,5	8,60E-01	1,63E+00	1,8
	1,0	1,11E+00	1,35E+00	1,8
	5,0	1,06E+00	1,69E+00	2,0
	10	9,95E-01	1,82E+00	2,1
	25	7,72E-01	2,22E+00	2,4

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos nos ensaios realizados utilizando compósito classe H, nas temperaturas e frequências determinadas.

Tabela 14 – Resultados módulo armazenamento ( $E'$ ), módulo perda ( $E''$ ) e módulo complexo ( $E^*$ ) do compósito classe H.

<b>Temperatura</b>	<b>Frequência(Hz)</b>	<b><math>E'</math>(GPa)</b>	<b><math>E''</math>(GPa)</b>	<b><math>E^*</math>(GPa)</b>
<b>115</b>	0,1	1,45E+02	1,49E+01	145,4
	0,5	1,47E+02	1,54E+01	147,5
	1,0	1,40E+02	1,31E+01	140,7
	5,0	1,44E+02	1,57E+01	145,2
	10	1,47E+02	1,74E+01	147,6
	25	1,47E+02	2,04E+01	148,7
<b>135</b>	0,1	9,06E+01	1,94E+01	92,7
	0,5	1,08E+02	2,05E+01	110,0
	1,0	1,07E+02	1,96E+01	108,4
	5,0	1,07E+02	1,95E+01	108,4
	10	1,16E+02	2,06E+01	117,8
	25	1,26E+02	2,32E+01	128,4
<b>155</b>	0,1	3,68E+01	6,19E+00	37,3
	0,5	4,24E+01	1,16E+01	44,0
	1,0	3,65E+01	5,93E+00	37,0
	5,0	4,22E+01	1,12E+01	43,7
	10	4,71E+01	1,44E+01	49,2
	25	5,70E+01	1,98E+01	60,3
<b>175</b>	0,1	3,55E+01	2,71E+00	29,8
	0,5	3,60E+01	3,58E+00	28,9
	1,0	3,54E+01	2,40E+00	26,4
	5,0	3,59E+01	3,44E+00	31,1
	10	3,63E+01	3,82E+00	36,5
	25	3,71E+01	4,44E+00	32,4
<b>195</b>	0,1	9,58E+00	5,48E-01	19,6
	0,5	7,09E+00	7,90E-01	18,1
	1,0	8,93E+00	3,80E-01	18,9
	5,0	7,03E+00	5,91E-01	19,1
	10	6,85E+00	6,53E-01	17,9
	25	6,73E+00	8,48E-01	18,8

#### 4.5.1. Fator Mudança (aT)

O fator de mudança (aT) é um conceito importante na construção de curvas mestre, especialmente em estudos de comportamento viscoelástico de materiais. É usado para deslocar as curvas de resposta de um material ao longo do eixo de tempo ou frequência, permitindo a superposição dos dados experimentais para formar uma curva contínua. Isso é feito através da aplicação da superposição tempo-temperatura.

O fator de mudança é um valor utilizado para ajustar a frequência de ensaios realizados a diferentes temperaturas, permitindo que todos os dados sejam referentes a uma única temperatura de referência. Isso é feito usando a equação de Williams-Landel-Ferry (WLF) ou outras relações empíricas, que descrevem como a viscosidade ou a relaxação de um polímero varia com a temperatura.

A temperatura de referência ( $T_r$ ) é um parâmetro crucial na construção de uma curva mestre. Ela serve como a base a partir da qual os dados experimentais são deslocados ao longo do eixo de tempo ou frequência. A escolha da temperatura de referência pode influenciar significativamente a precisão e a utilidade da curva mestre. Portanto, uma combinação de considerações práticas e experimentais, visando obter uma curva mestre que seja representativa e útil para prever o comportamento do material em diversas condições de uso deve ser aplicado. A temperatura de referência utilizada neste trabalho tem relação direta com temperatura de transição vítrea das resinas, momento em que ocorre a transição do estado vítreo, onde as cadeias poliméricas têm mobilidade muito limitada, para um estado borrachoso, onde as cadeias poliméricas ganham mobilidade significativa e foi determinada como base para comparar os dados obtidos a diferentes temperaturas. Definir uma temperatura de referência permite normalizar os resultados de modo que possam ser comparados ou combinados.

A Tabela 15 apresenta os valores adotados para o fator de mudança (aT) em cada amostra, utilizando uma temperatura de referência de 155°C para todos os procedimentos. Essa temperatura de referência foi escolhida e aplicada em ambas as classes de resina com o objetivo de realizar uma comparação mais eficaz dos resultados. Ao padronizar a temperatura de referência em 155°C, foi possível minimizar as variações decorrentes das diferenças de temperatura entre as amostras, facilitando assim uma análise mais direta e comparável dos comportamentos das duas classes de resina. Essa abordagem assegura que quaisquer diferenças observadas nos resultados sejam atribuídas principalmente às propriedades intrínsecas das resinas, e não a variações nas condições de teste.

Tabela 15 - Valores utilizados no fator de mudança.

Amostra	Temperatura (° C)	Fator de Mudança(aT)
Resina classe F	115	1000000
	135	500
	155	1
	175	0,01
	195	0,0001
Compósito classe F	115	150000
	135	300
	155	1
	175	0,0001
	195	0,0000001
Resina classe H	115	100000
	135	1000
	155	1
	175	0,001
	195	0,000001
Compósito classe H	115	100000
	135	1000
	155	1
	175	0,001
	195	0,0000009

A resina classe F apresenta um fator de mudança muito alto a temperaturas mais baixas (115°C e 135°C), que diminui rapidamente com o aumento da temperatura.

O compósito classe F também apresenta uma alta sensibilidade à temperatura, com um fator de mudança que diminui mais drasticamente do que a resina pura.

A resina classe H apresenta um padrão semelhante ao da Resina classe F, mas com uma variação um pouco menos drástica no fator de mudança em temperaturas intermediárias.

O Compósito classe H apresenta comportamento similar ao Compósito classe F, mas com fatores de mudança ligeiramente mais altos a temperaturas mais baixas.

Todas as amostras mostram uma diminuição no fator de mudança com o aumento da temperatura, refletindo a natureza viscoelástica dos materiais. As resinas e compósitos da classe F tendem a ter maiores fatores de mudança a temperaturas mais baixas, enquanto as resinas e compósitos da classe H apresentam fatores de mudança mais estáveis, mas ainda assim decrescentes com o aumento da temperatura.

#### 4.5.2. Modelo Sigmoidal

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos na resina classe F aplicando o fator de mudança em função da frequência em cada temperatura de ensaio.

Tabela 16- Valores obtidos módulo complexo previsto resina classe F.

Temperatura(°C)	Frequência Reduzida (Hz)	E* previsto (GPa)	Erro quadrático
115	100000	23,75	1,81
	500000	25,16	1,79
	1000000	25,71	0,26
	5000000	26,85	0,12
	10000000	27,30	0,010
	25000000	27,83	0,02
	135	50	15,48
250		17,31	0,03
500		18,11	2,94
2500		19,94	1,80
5000		20,71	0,37
12500		21,69	0,35
155		0,1	9,49
	0,5	10,80	0,48
	1	11,42	1,75
	5	12,99	0,09
	10	13,71	0,96
	25	14,70	1,93
	175	0,001	6,81
0,005		7,58	0,83
0,01		7,97	0,59
0,05		8,99	0,03
0,1		9,49	0,04
0,25		10,21	1,91
195		0,00001	5,34
	0,00005	5,75	0,02
	0,0001	5,96	0,31
	0,0005	6,52	0,27
	0,001	6,81	0,26
	0,0025	7,23	0,18

Os dados obtidos na Tabela 16 foram plotados em escala logarítmica e apresentados na Figura 30, onde os dados obtidos em ensaios estão representados na curva azul e os dados do modelo estão representados na cor vermelha.

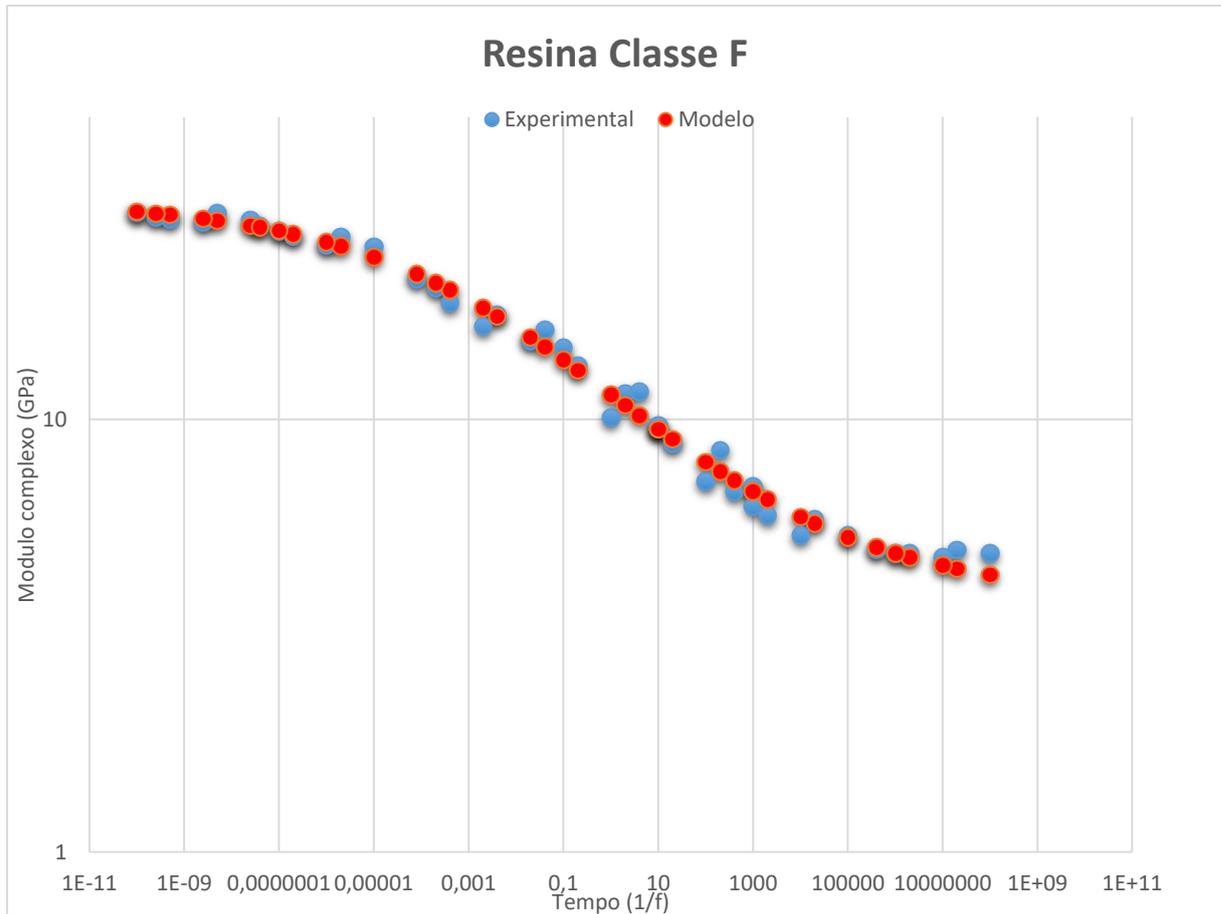


Figura 30 – Curva mestre resina classe F na temperatura de referência.

O gráfico da Figura 30 apresenta uma boa relação entre os dados experimentais e os valores previstos para o modelo. Isso indica que o modelo utilizado é eficaz para descrever o comportamento viscoelástico da resina classe F. Observa-se que o módulo complexo diminui com o aumento do tempo. Esse comportamento é típico de materiais viscoelásticos, onde o material se torna menos rígido à medida que o tempo de aplicação da carga aumenta. Essa queda é progressiva e ocorre de forma suave.

A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos no compósito classe F aplicando o fator de mudança em função da frequência em cada temperatura de ensaio.

Tabela 17- Valores obtidos módulo complexo previsto compósito classe F.

Temperatura(°C)	Frequência Reduzida (Hz)	E* previsto (GPa)	Erro quadrático
115	15000	126,79	99,84
	75000	128,88	2,94
	150000	129,68	25,13
	750000	131,34	3,84
	1500000	131,97	0,02
	3750000	132,73	2,07
135	30	114,80	12,97
	150	118,60	3,21
	300	120,07	31,59
	1500	123,15	27,55
	3000	124,33	16,52
	7500	125,78	3,68
155	0,1	96,31	41,15
	0,5	102,38	12,16
	1	104,78	5,70
	5	109,88	7,18
	10	111,87	28,88
	25	114,33	13,21
175	0,00001	49,93	14,20
	0,00005	58,97	1,06
	0,0001	62,82	75,31
	0,0005	71,53	0,44
	0,001	75,15	14,80
	0,0025	79,78	3,31
195	0,000000001	8,742	0,11
	0,000000005	13,48	5,70
	0,00000001	15,92	0,27
	0,00000005	22,45	5,55
	0,0000001	25,60	4,87
	0,00000025	30,04	11,17

Os dados obtidos na Tabela 17 referente ao compósito classe F foram plotados em escala logarítmica e apresentados na Figura 31, os dados dos ensaios estão representados na curva azul e os dados do modelo estão representados na cor vermelha.

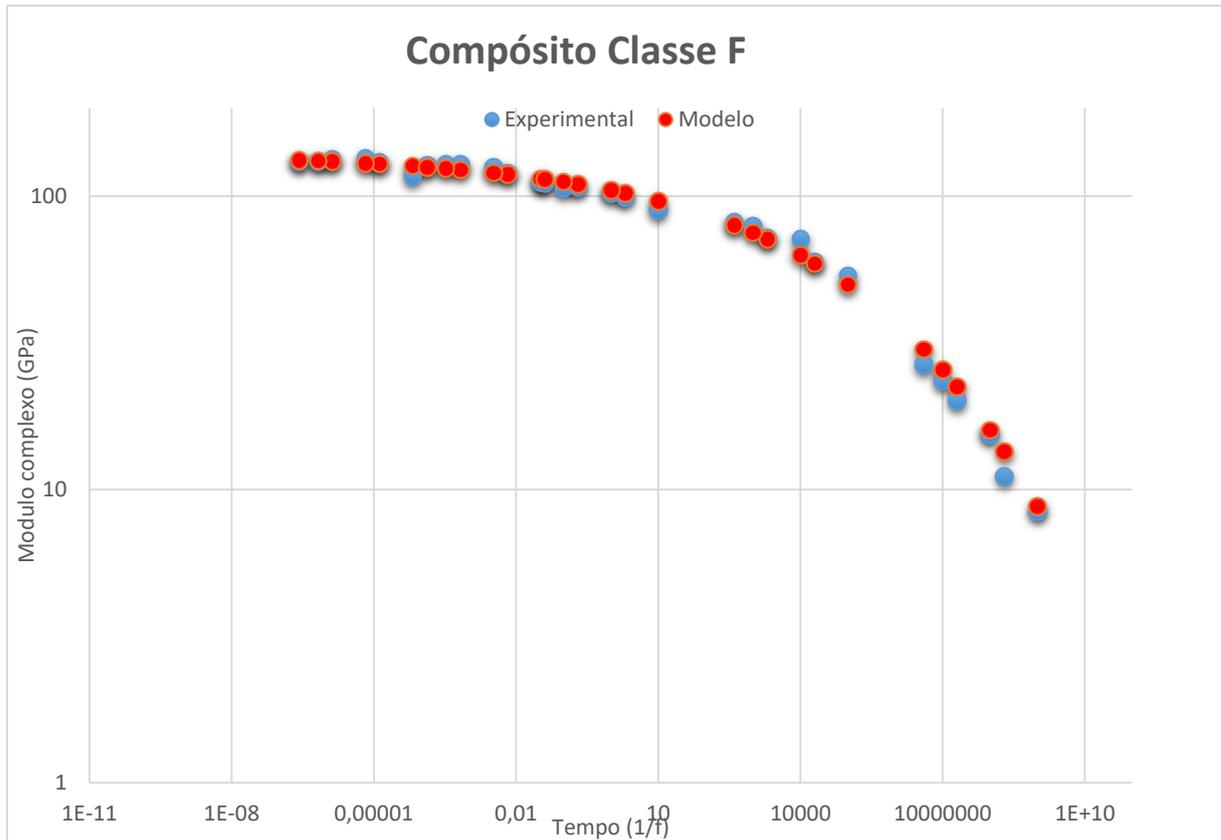


Figura 31 – Curva mestre compósito classe F na temperatura de referência.

O gráfico da Figura 31 também apresenta uma boa relação entre os dados experimentais e os valores previstos para o modelo. Isso indica que o modelo utilizado é eficaz para descrever o comportamento viscoelástico do compósito classe F. Observa-se que o módulo complexo permanece constante por um período maior. Esse comportamento é devido ao reforço de fibra, proporcionando uma resistência mecânica maior. No entanto após um período prolongado a queda do módulo complexo é mais acentuada.

A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos na resina classe H aplicando o fator de mudança em função da frequência em cada temperatura de ensaio.

Tabela 18- Valores obtidos módulo complexo previsto resina classe H.

Temperatura(°C)	Frequência Reduzida (Hz)	E* previsto (GPa)	Erro quadrático
115	100000	32,61	0,78
	500000	34,32	0,78
	1000000	34,89	1,41
	5000000	35,92	0,27
	10000000	36,26	0,03
	25000000	36,63	0,07
135	100	18,64	0,13
	500	22,63	0,39
	1000	24,28	0,84
	5000	27,78	2,20
	10000	29,11	1,98
	25000	30,67	1,14
155	0,1	6,54	1,13
	0,5	8,24	1,35
	1	9,18	3,32
	5	11,89	0,01
	10	13,28	0,08
	25	15,31	0,09
175	0,0001	3,74	1,13
	0,0005	4,02	1,39
	0,001	4,19	1,47
	0,005	4,71	0,47
	0,01	5,02	0,78
	0,025	5,52	0,34
195	0,000001	3,29	0,24
	0,000005	3,33	0,02
	0,000001	3,36	0,13
	0,000005	3,44	0,31
	0,00001	3,49	0,65
	0,000025	3,57	1,27

Os dados obtidos na Tabela 18 foram plotados em escala logarítmica e apresentados na Figura 32, onde os dados obtidos em ensaios estão representados na curva azul e os dados do modelo estão representados na cor vermelha.

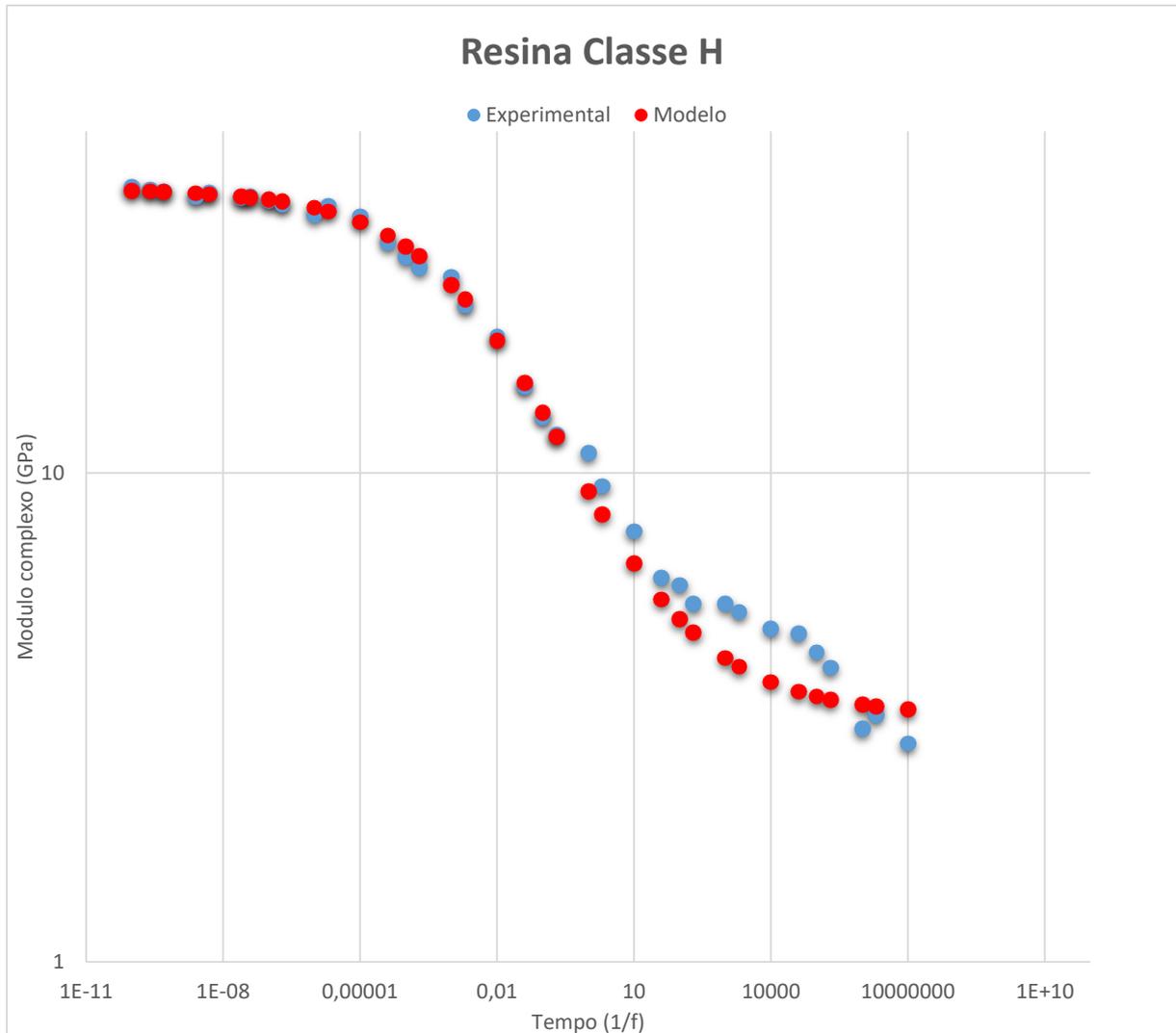


Figura 32 – Curva mestre resina classe H na temperatura de referência.

O gráfico da Figura 32 apresenta alguns pontos experimentais divergentes do modelo, ainda assim, indica uma boa relação entre os dados experimentais e os valores previstos para o modelo. Isso indica que o modelo utilizado é eficaz para descrever o comportamento viscoelástico da resina classe H. Observa-se que o módulo complexo permanece constante no início do tempo, decaindo no decorrer da curva. Esse comportamento é típico de materiais viscoelásticos, onde o material se torna menos rígido à medida que o tempo de aplicação da carga aumenta. Essa queda é mais sinuosa ao decorrer do tempo.

A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos no compósito classe H aplicando o fator de mudança em função da frequência em cada temperatura de ensaio.

Tabela 19- Valores obtidos módulo complexo previsto compósito classe H.

Temperatura(°C)	Frequência Reduzida (Hz)	E* previsto (GPa)	Erro quadrático
115	10000	129,34	257,87
	50000	137,00	110,26
	100000	139,26	2,08
	500000	142,81	22,92
	1000000	143,81	23,88
	2500000	144,80	182,24
135	100	83,41	86,39
	500	103,06	48,20
	1000	110,60	4,85
	5000	124,75	122,15
	10000	129,34	133,21
	25000	134,16	33,22
155	0,1	30,48	46,48
	0,5	35,79	67,43
	1	39,14	4,59
	5	50,27	43,12
	10	56,66	55,61
	25	66,50	38,38
175	0,0001	24,48	28,27
	0,0005	24,87	16,21
	0,001	25,13	1,60
	0,005	26,08	25,18
	0,01	26,71	95,85
	0,025	27,84	20,82
195	0,0000009	24,06	19,89
	0,0000045	24,09	35,83
	0,000009	24,10	27,07
	0,000045	24,17	25,67
	0,00009	24,21	39,80
	0,000225	24,28	30,08

Os dados obtidos na Tabela 19 foram plotados em escala logarítmica e apresentados na Figura 33, onde os dados obtidos em ensaios estão representados na curva azul e os dados do modelo estão representados na cor vermelha.

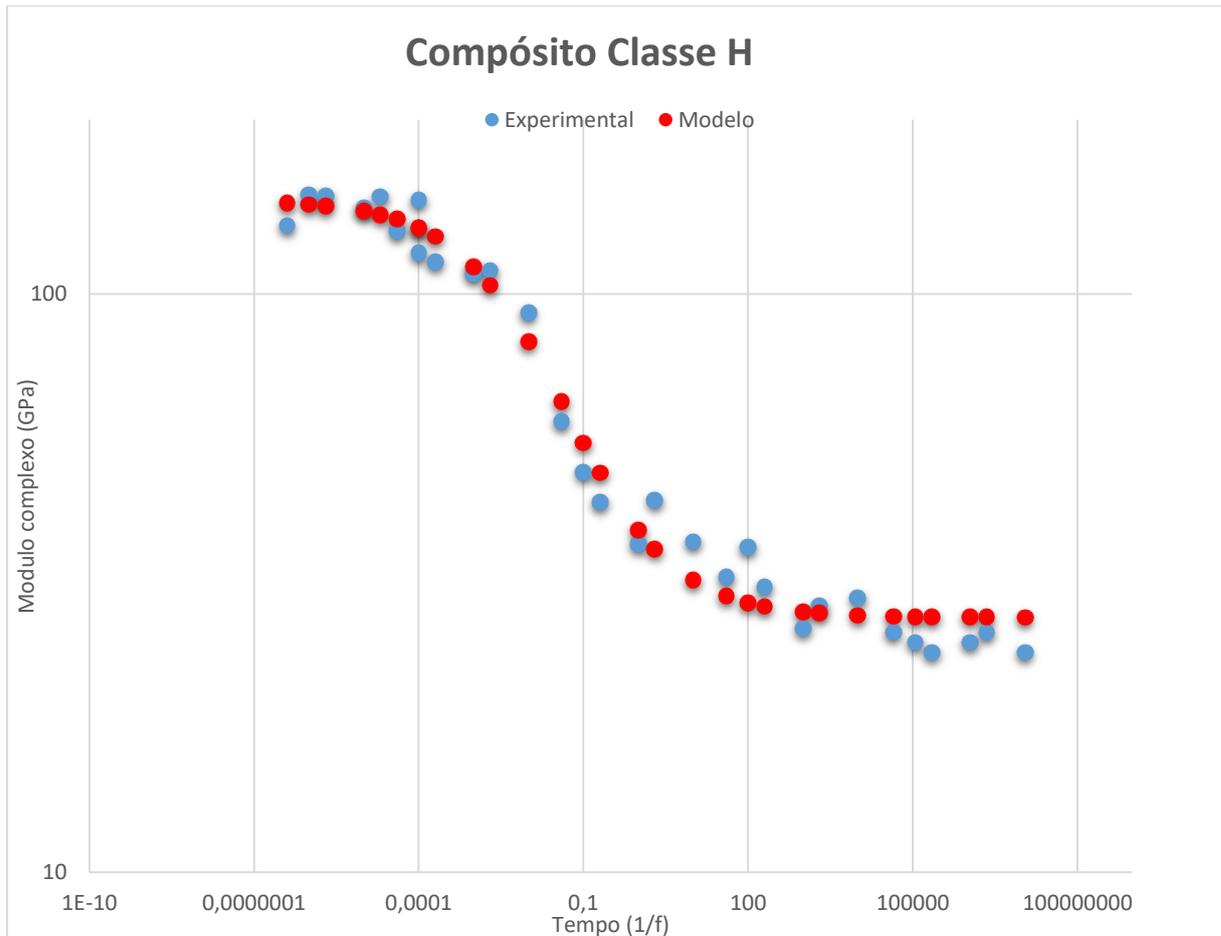


Figura 33 – Curva mestre compósito classe H na temperatura de referência.

O gráfico da Figura 33, mesmo que apresente alguns pontos experimentais divergentes do modelo, ainda assim, indica uma boa relação entre os dados experimentais e os valores previstos para o modelo. Isso indica que o modelo utilizado é eficaz para descrever o comportamento viscoelástico da compósito classe H. Observa-se que o módulo complexo começa a diminuir em um curto espaço de tempo, mesmo com o reforço de fibra, que proporciona uma resistência mecânica maior. Esse fenômeno pode estar relacionado a uma possível má interface entre fibra/matriz.

Nos gráficos a seguir é realizado um comparativo e discussões entres as resinas e compósitos.

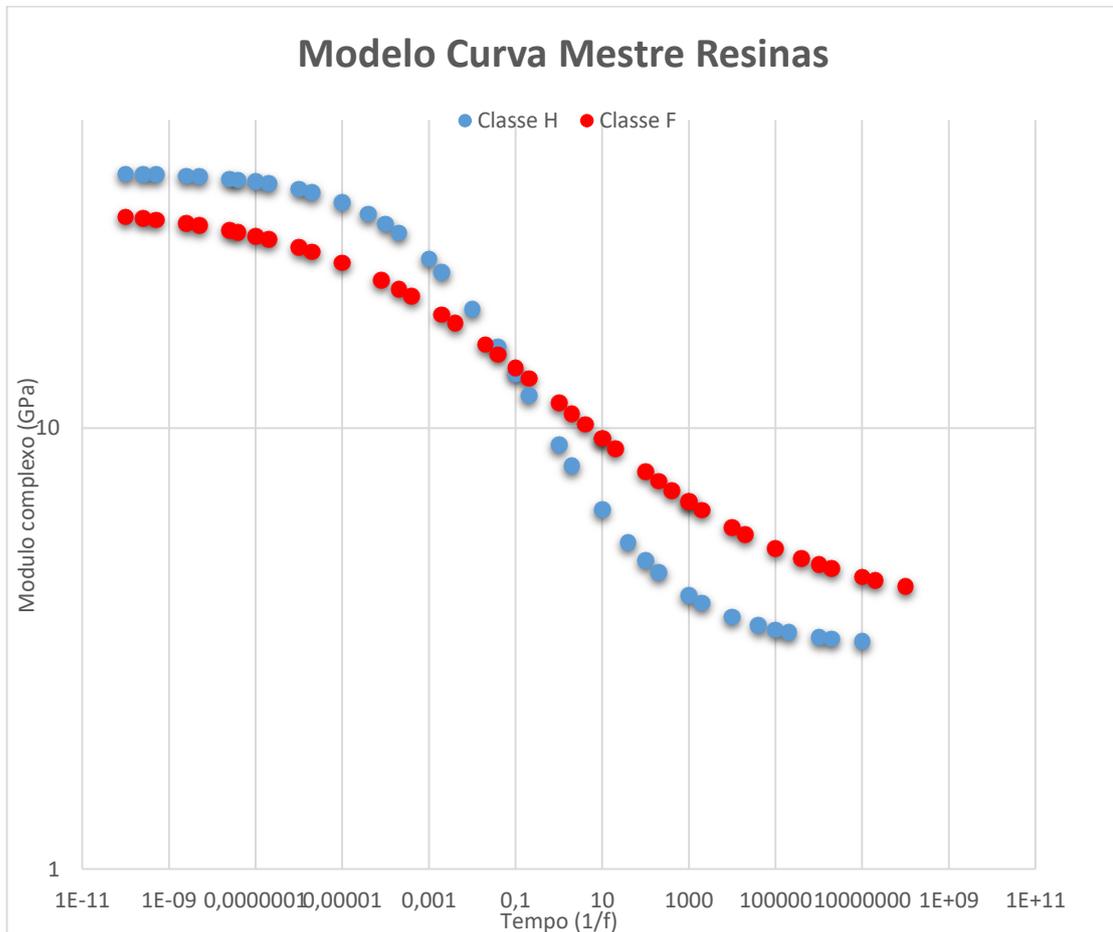


Figura 34 – Comparação Curva Mestre resinas na  $T_r = 155^\circ\text{C}$ .

Na Figura 34 pode-se observar que a resina classe H apresenta módulo complexo inicial superior a resina classe F. Essa resina apresenta-se mais estável no início do tempo. No tempo 0,1 as curvas se cruzam, no módulo complexo de 16 GPa. À partir desse momento a resina classe F apresenta queda no módulo complexo menos intensa ao decorrer do tempo. A Classe F mantém um módulo complexo maior do que a Classe H ao longo de todo o intervalo de tempo, indicando que a Classe F apresenta melhor estabilidade térmica. Pode-se observar também que a diminuição do módulo complexo ocorre de forma mais acentuada em tempos menores, estabilizando-se conforme o tempo aumenta.

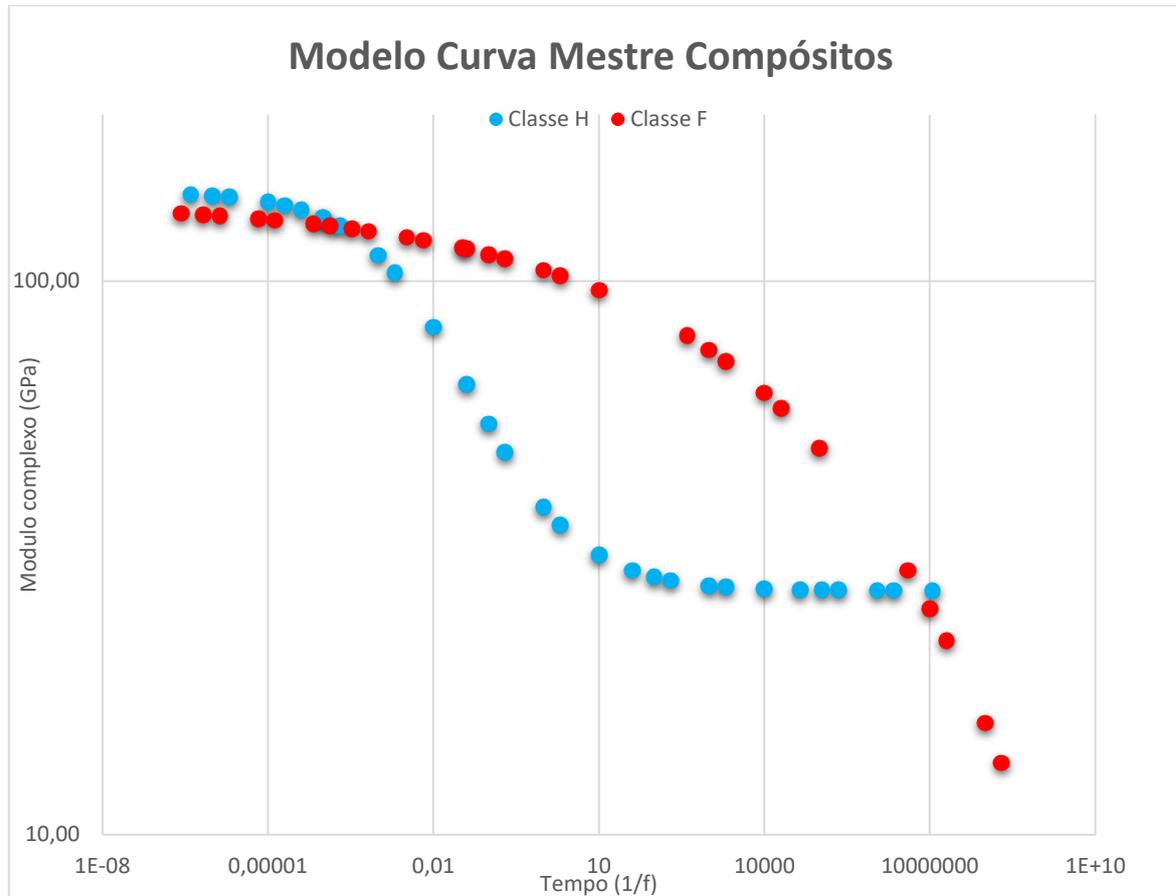


Figura 35 – Comparação Curva Mestre resinas.

Na Figura 35 pode-se observar que o compósito classe H apresenta modulo complexo inicial levemente superior a resina classe F. Essa resina apresenta-se queda do módulo complexo acentuada no início do tempo, enquanto que o compósito F mantém uma rigidez relativamente maior por um período mais longo. Entre o tempo 0,00001 e 0,01 as curvas se cruzam, no modulo complexo de 115 GPa. A partir desse momento o compósito classe F apresenta modulo complexo superior ao decorrer do tempo, indicando que ela possui uma rigidez superior ao compósito H. Em toda a curva apresentada, o compósito classe F apresenta uma melhor estabilidade térmica, com perda progressiva e suave do modulo complexo, comparando com o compósito classe H, que apresenta uma perda maior ao longo do tempo. No entanto, as curvas se cruzam novamente no modulo complexo ( $E^*$ ) de 25 GPa, onde o compósito classe H mantém o modulo constante, indicando uma maior estabilidade térmica em tempos maiores.

### 4.5.3. Modelo Williams-Landel-Ferry (WLF)

A Tabela 20 apresenta os resultados calculados, referente a resina classe F.

Tabela 20 - Valores obtidos equação WLF comportamento tempo – temperatura resina classe F.

Temperatura Ensaio (°C)	a <sub>T</sub>	Temperatura Teste (°C)	a <sub>T</sub> previsto	Erro Quadrático
115	1000000	75	7,85E+10	6,16E+21
	1000000	80	1,64E+10	2,68E+20
	1000000	85	3,41E+09	1,16E+19
	1000000	90	7,11E+08	5,04E+17
	1000000	95	1,48E+08	2,17E+16
	1000000	100	3,09E+07	8,94E+14
135	500	105	6,44E+06	4,15E+13
	500	110	1,34E+06	1,80E+12
	500	115	2,80E+05	7,82E+10
	500	120	5,84E+04	3,35E+09
	500	125	1,22E+04	1,36E+08
	500	130	2,54E+03	4,16E+06
155	1	135	5,29E+02	2,79E+05
	1	140	1,10E+02	1,20E+04
	1	145	2,30E+01	4,84E+02
	1	150	4,80E+00	1,44E+01
	1	155	1,00E+00	0,00E+00
	1	160	2,08E-01	6,26E-01
175	0,01	165	4,35E-02	1,12E-03
	0,01	170	9,06E-03	8,79E-07
	0,01	175	1,89E-03	6,58E-05
	0,01	180	3,94E-04	9,23E-05
	0,01	185	8,21E-05	9,84E-05
	0,01	190	1,71E-05	9,97E-05
195	0,0001	195	3,57E-06	9,30E-09
	0,0001	190	1,71E-05	6,87E-09
	0,0001	195	3,57E-06	9,30E-09
	0,0001	200	7,44E-07	9,85E-09
	0,0001	205	1,55E-07	9,97E-09
	0,0001	210	3,24E-08	9,99E-09

Os dados apresentados na Tabela 20 foram plotados em escala logarítmica e ilustrados na Figura 36. No gráfico, os pontos azuis correspondem aos dados experimentais obtidos para a variável  $aT$ , enquanto os pontos vermelhos representam os valores previstos de  $aT$ .

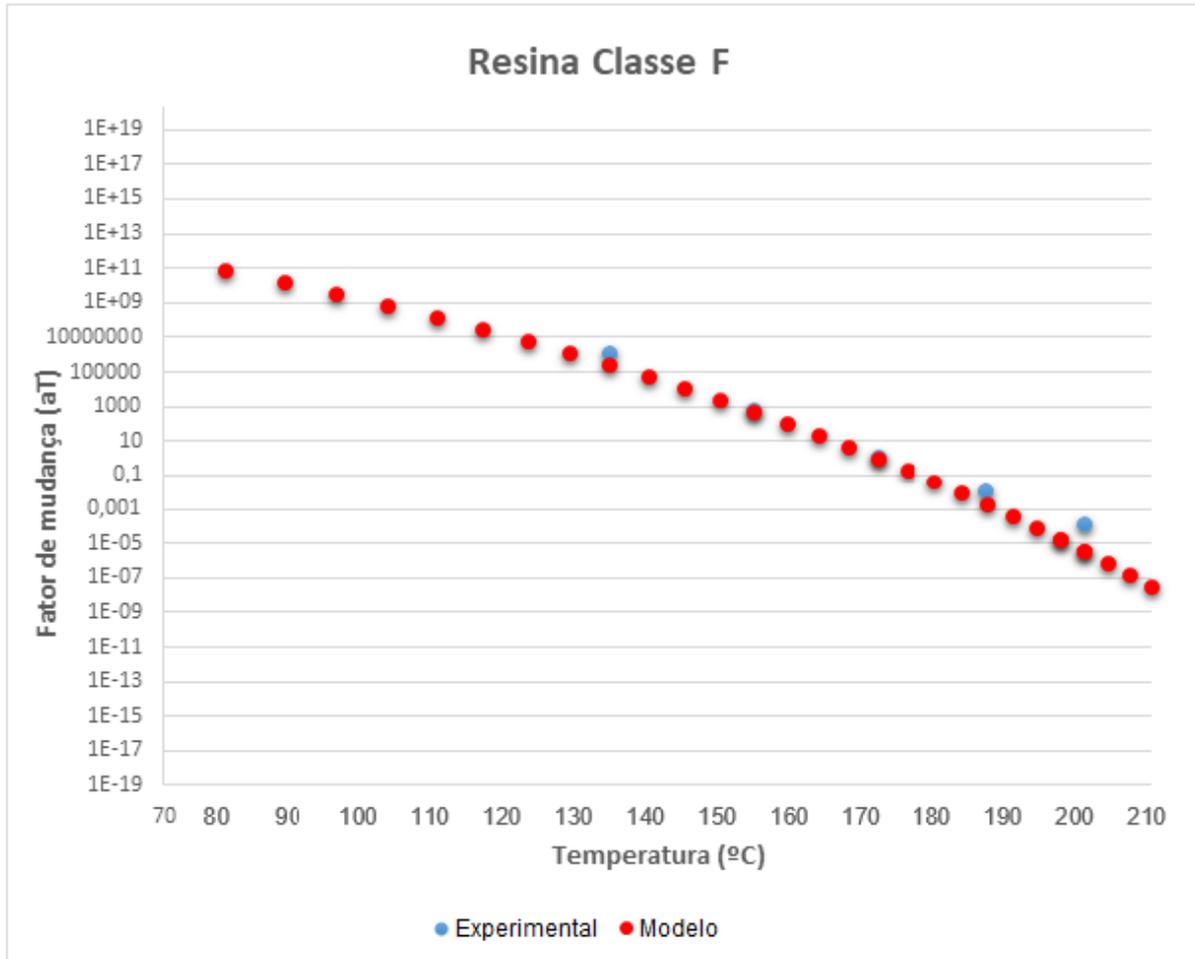


Figura 36 – Fator de mudança da resina classe F.

À medida que a temperatura aumenta, o fator de mudança ( $aT$ ) diminui exponencialmente, tanto no modelo quanto nos dados experimentais. Os dados experimentais (pontos azuis) estão próximos da curva do modelo (pontos vermelhos), indicando que o modelo é uma boa representação dos dados experimentais para essa resina.

A Tabela 21 apresenta os resultados calculados, referente ao compósito classe F.

Tabela 21 - Valores obtidos equação WLF comportamento tempo – temperatura compósito classe F.

Temperatura(°C)	$a_T$	Temperatura Teste(°C)	$a_T$ previsto	Erro Quadrático
115	150000	75	1,97E+12	3,87E+24
	150000	80	3,35E+11	1,12E+23
	150000	85	5,71E+10	3,27E+21
	150000	90	9,74E+09	9,49E+19
	150000	95	1,66E+09	2,76E+18
	150000	100	2,83E+08	8,01E+16
135	300	105	4,83E+07	2,33E+15
	300	110	8,23E+06	6,77E+13
	300	115	1,40E+06	1,97E+12
	300	120	2,39E+05	5,70E+10
	300	125	4,08E+04	1,64E+09
	300	130	6,95E+03	4,42E+07
155	1	135	1,18E+03	1,40E+06
	1	140	2,02E+02	4,03E+04
	1	145	3,44E+01	1,12E+03
	1	150	5,87E+00	2,37E+01
	1	155	1,00E+00	0,00E+00
	1	160	1,70E-01	6,88E-01
175	0,0001	165	2,91E-02	8,39E-04
	0,0001	170	4,95E-03	2,36E-05
	0,0001	175	8,44E-04	5,54E-07
	0,0001	180	1,44E-04	1,93E-09
	0,0001	185	2,45E-05	5,69E-09
	0,0001	190	4,18E-06	9,18E-09
195	0,00000001	195	7,13E-07	4,94E-13
	0,00000001	190	4,18E-06	1,74E-11
	0,00000001	195	7,13E-07	4,94E-13
	0,00000001	200	1,22E-07	1,24E-14
	0,00000001	205	2,07E-08	1,15E-16
	0,00000001	210	3,53E-09	4,18E-17

Os dados obtidos na Tabela 21 foram plotados em escala logarítmica e apresentados na Figura 37, onde os dados obtidos em  $a_T$  estão representados nos pontos em azul e os dados de  $a_T$  previsto estão representados na cor vermelha.

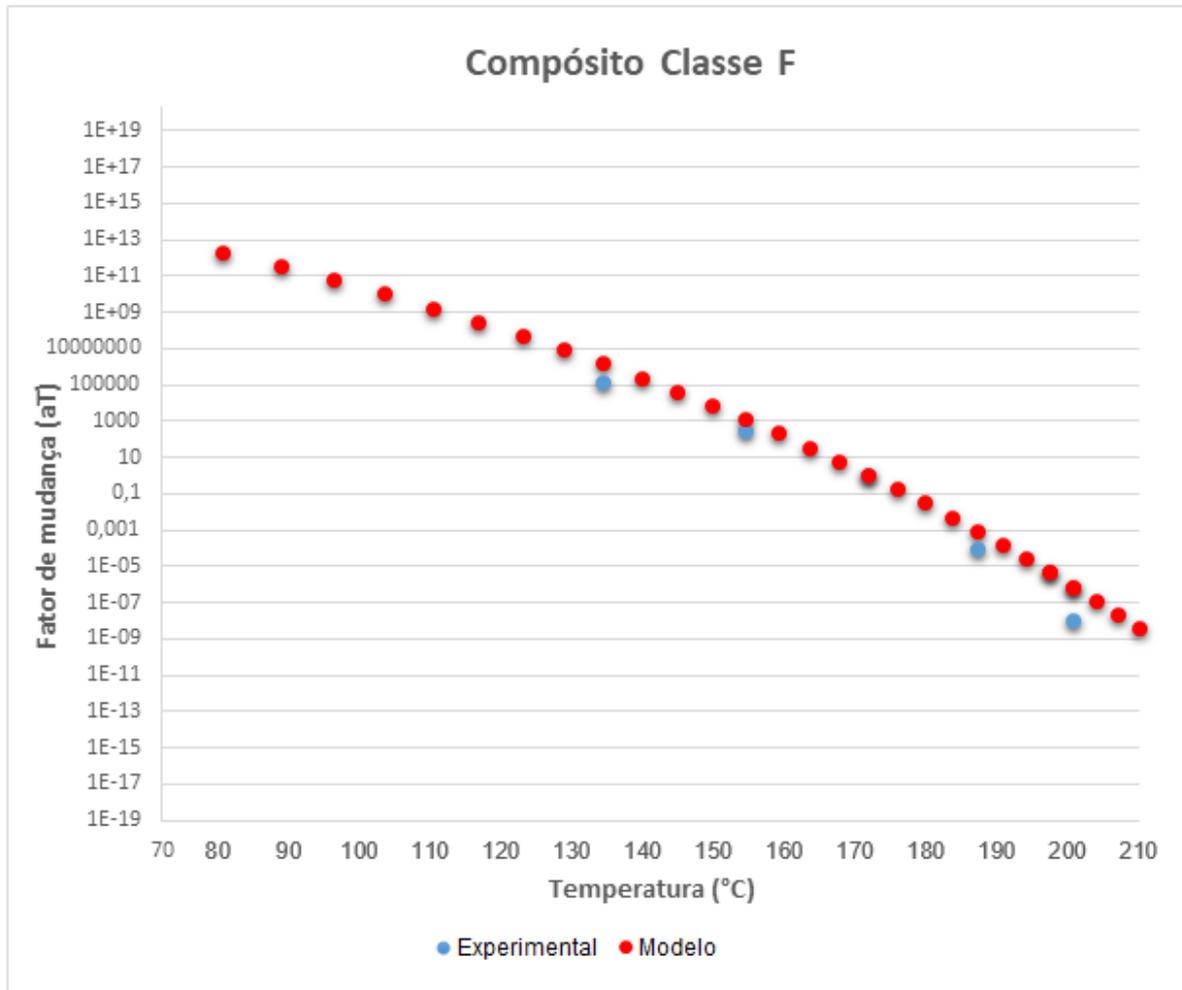


Figura 37 – Fator de mudança do compósito classe F.

À medida que a temperatura aumenta, o fator de mudança ( $a_T$ ) diminui exponencialmente, tanto no modelo quanto nos dados experimentais. Os dados experimentais (pontos azuis) estão próximos da curva do modelo (pontos vermelhos), indicando que o modelo é uma boa representação dos dados experimentais para esse compósito.

A Tabela 22 apresenta os resultados calculados, referente à resina classe H.

Tabela 22 - Valores obtidos equação WLF comportamento tempo – temperatura resina classe H.

Temperatura(°C)	a <sub>T</sub>	Temperatura Teste (°C)	a <sub>T</sub> previsto	Erro Quadrático
115	1000000	75	8,44E+12	7,12E+25
	1000000	80	1,31E+12	1,73E+24
	1000000	85	2,04E+11	4,18E+22
	1000000	90	3,18E+10	1,01E+21
	1000000	95	4,95E+09	2,45E+19
	1000000	100	7,71E+08	5,92E+17
135	1000	105	1,20E+08	1,44E+16
	1000	110	1,87E+07	3,48E+14
	1000	115	2,91E+06	8,43E+12
	1000	120	4,52E+05	2,04E+11
	1000	125	7,04E+04	4,81E+09
	1000	130	1,10E+04	9,90E+07
155	1	135	1,70E+03	2,90E+06
	1	140	2,65E+02	6,98E+04
	1	145	4,13E+01	1,62E+03
	1	150	6,43E+00	2,94E+01
	1	155	1,00E+00	0,00E+00
	1	160	1,56E-01	7,13E-01
175	0,001	165	2,42E-02	5,39E-04
	0,001	170	3,77E-03	7,67E-06
	0,001	175	5,87E-04	1,71E-07
	0,001	180	9,13E-05	8,26E-07
	0,001	185	1,42E-05	9,72E-07
	0,001	190	2,21E-06	9,96E-07
195	0,000001	195	3,44E-07	4,30E-13
	0,000001	190	2,21E-06	1,47E-12
	0,000001	195	3,44E-07	4,30E-13
	0,000001	200	5,36E-08	8,96E-13
	0,000001	205	8,34E-09	9,83E-13
	0,000001	210	1,30E-09	9,97E-13

Os dados obtidos na Tabela 22 foram plotados em escala logarítmica e apresentados na Figura 38, onde os dados obtidos em  $a_T$  estão representados nos pontos em azul e os dados de  $a_T$  previsto estão representados na cor vermelha.

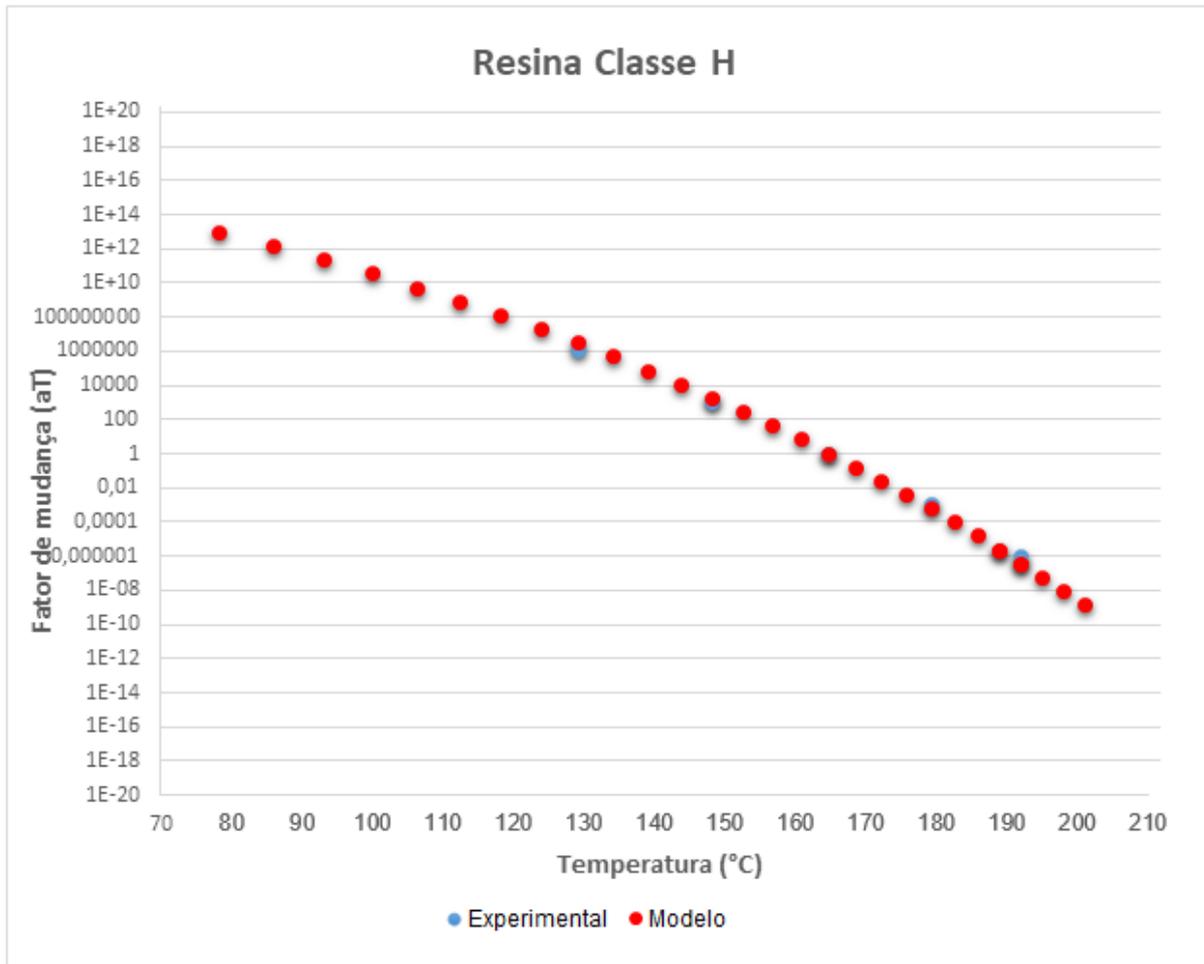


Figura 38 – Fator de mudança da resina classe H.

À medida que a temperatura aumenta, o fator de mudança ( $a_T$ ) diminui exponencialmente, tanto no modelo quanto nos dados experimentais. Os dados experimentais (pontos azuis) estão próximos da curva do modelo (pontos vermelhos), indicando que o modelo é uma boa representação dos dados experimentais para essa resina.

A Tabela 23 apresenta os resultados calculados, referente ao compósito classe H.

Tabela 23 - Valores obtidos equação WLF comportamento tempo – temperatura compósito classe H.

Temperatura(°C)	a <sub>T</sub>	Temperatura Teste (°C)	a <sub>T</sub> previsto	Erro Quadrático
115	100000	75	4,40E+11	1,94E+23
	100000	80	8,24E+10	6,79E+21
	100000	85	1,54E+10	2,38E+20
	100000	90	2,89E+09	8,33E+18
	100000	95	5,40E+08	2,92E+17
	100000	100	1,01E+08	1,02E+16
135	1000	105	1,89E+07	3,58E+14
	1000	110	3,54E+06	1,26E+13
	1000	115	6,63E+05	4,39E+11
	1000	120	1,24E+05	1,52E+10
	1000	125	2,32E+04	4,95E+08
	1000	130	4,35E+03	1,12E+07
155	1	135	8,15E+02	6,62E+05
	1	140	1,52E+02	2,29E+04
	1	145	2,85E+01	7,58E+02
	1	150	5,34E+00	1,89E+01
	1	155	1,00E+00	0,00E+00
	1	160	1,87E-01	6,61E-01
175	0,001	165	3,50E-02	1,16E-03
	0,001	170	6,56E-03	3,09E-05
	0,001	175	1,23E-03	5,19E-08
	0,001	180	2,30E-04	5,93E-07
	0,001	185	4,30E-05	9,16E-07
	0,001	190	8,05E-06	9,84E-07
195	0,0000009	195	1,51E-06	3,69E-13
	0,0000009	190	8,05E-06	5,12E-11
	0,0000009	195	1,51E-06	3,69E-13
	0,0000009	200	2,82E-07	3,82E-13
	0,0000009	205	5,28E-08	7,18E-13
	0,0000009	210	9,89E-09	7,92E-13

Os dados obtidos na Tabela 23 foram plotados em escala logarítmica e apresentados na Figura 39, onde os dados obtidos em  $a_T$  estão representados nos pontos em azul e os dados de  $a_T$  previsto estão representados na cor vermelha.

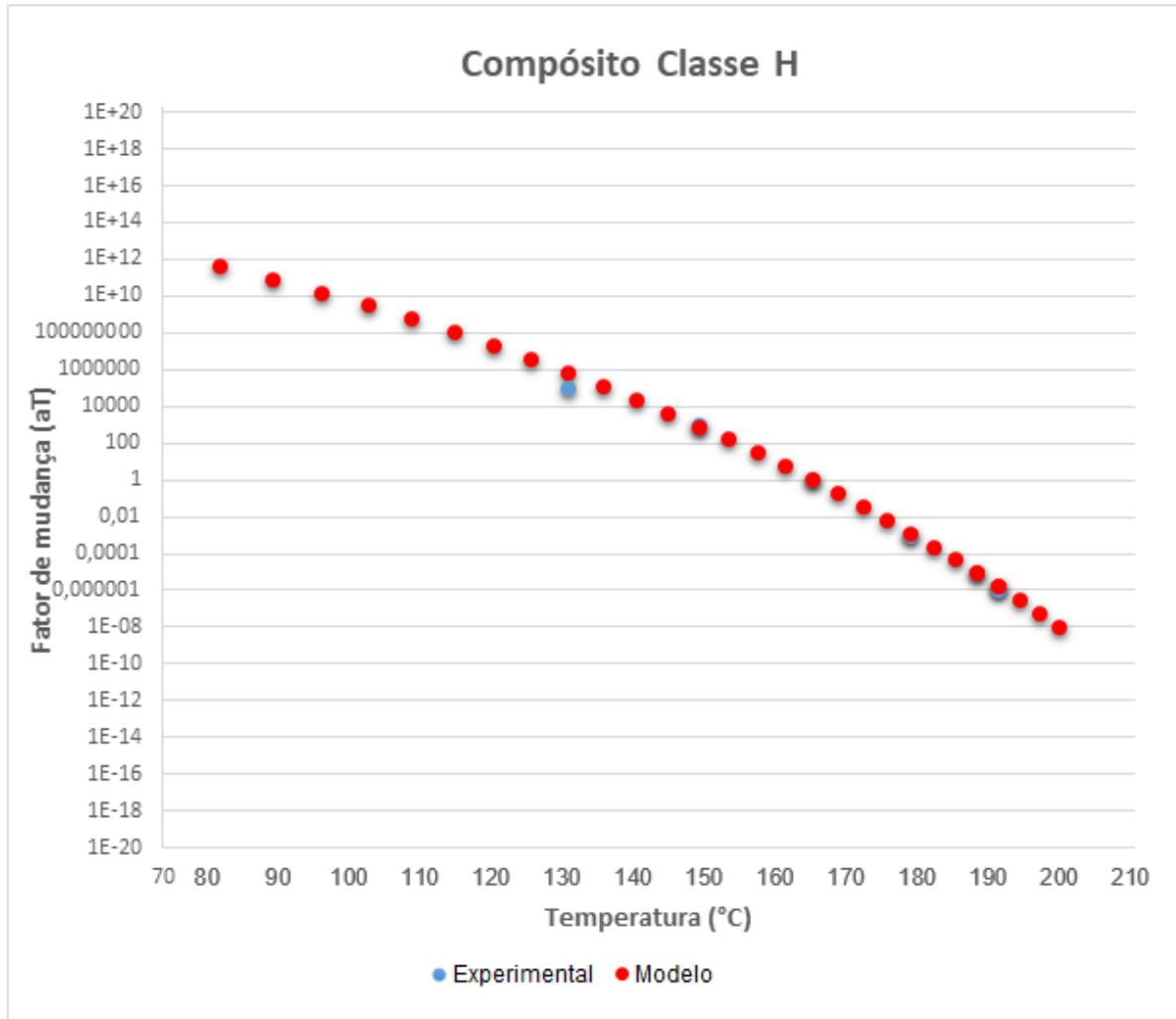


Figura 39 – Fator de mudança do compósito classe H.

À medida que a temperatura aumenta, o fator de mudança ( $a_T$ ) diminui exponencialmente, tanto no modelo quanto nos dados experimentais. Os dados experimentais (pontos azuis) estão próximos da curva do modelo (pontos vermelhos), indicando que o modelo é uma boa representação dos dados experimentais para esse compósito.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1. Conclusões

- A caracterização térmica por DSC determinou a entalpia das resinas, onde a resina classe F possui entalpia 374,7 J/g, sendo superior a resina classe H com 361,8 J/g.
- No resultado de reologia foi possível observar que a resina classe H, por conta de sua característica de semissólida em temperatura ambiente, após passar por um pré-aquecimento, possui viscosidade inferior a resina classe F em temperaturas próximas à temperatura ambiente.
- Nos resultados de DMA das resinas, foi possível observar que a temperatura de transição vítrea da resina classe H é superior a resina classe F. No entanto, quando comparados os valores dos compósitos, o compósito classe F possui Tg superior ao classe H, podendo indicar uma má interface entre fibra/matriz.
- A resina F apresenta módulo complexo inicial de 26 GPa com perda 80% no decorrer do tempo na temperatura de referência. A resina H apresenta módulo complexo superior, 35 GPa, no entanto, a perda é maior no decorrer do tempo, 95%.
- O compósito F apresenta módulo complexo inicial de 132 GPa com perda 84% no decorrer do tempo na temperatura de referência. O compósito H apresenta módulo complexo superior, 145 GPa, no entanto, a perda é ligeiramente maior no decorrer do tempo, 86%.
- A resina classe H na curva mestre apresenta um módulo complexo superior a resina classe F, no entanto, possui uma perda mais acentuada ao longo do tempo.
- O fator de mudança tempo-temperatura foi obtido pelo método WFL com êxito por meio da construção da curva máster, tanto da resina quanto do compósito
- As abordagens empíricas e fenomenológicas desenvolvidas neste estudo provaram que a curva mestre apresenta a dependência do tempo (em termos de frequência) do material a uma temperatura de referência constante  $T_0$ .
- A dependência das propriedades viscoelásticas com a temperatura é notada pela variação do fator de deslocamento com a temperatura.
- A curva mestre é um recurso laboratorial de ensaio que reduz consideravelmente o tempo e custo para avaliação da estabilidade térmica de polímeros e compósitos.

- Pode-se prever as características dinâmico-mecânicas de materiais poliméricos de modo a extrapolar o comportamento de um material em frequências além da faixa de medição.
- Segundo os resultados, o modelo de curva mestre obtida baseada na equação empírica Sigmoïdal e no modelo de Williams-Landy-Ferry (WLF), do princípio da superposição tempo-temperatura para a previsão do comportamento do material fora da faixa de temperatura do ensaio, pode ser utilizado para substituir os ensaios de envelhecimento térmico, os quais são realizados por longos períodos e pode tornar os ensaios onerosos.

## **5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros**

- Aplicação do método desenvolvido para outras resinas.
- Estudo da interação entre matriz e reforço nas condições e materiais utilizadas neste trabalho.
- Ensaio de envelhecimento em resina Classe F e Classe H para comparação dos resultados.
- Realizar um estudo mais avançado nas propriedades reológicas das resinas.
- Estudo da otimização do processo de cura das resinas.
- Realizar o processamento do compósito com resina classe H em temperatura acima da temperatura ambiente, para avaliação dos resultados.
- Estudo das propriedades mecânicas das resinas e compósitos utilizadas neste trabalho.

## 6. REFERÊNCIAS

- 60085:2017, I. Thermal Evaluation and Designation. International Electrotechnical Commission. 2017.
- ANCELOTTI JUNIOR, A. C.; PARDINI, L. C.; BEZERRA, E. M. . R. D. Use of the mar-lin criteria to determine the influence of porosity on the iosipescu and short beam shear properties in carbon fiber polymer matrix composites. **Mater Res J Mater.**, 2010. p. 13(1)63-69.
- ASTM, D. A. **Standard Test Method for Example Testing.**
- BENEDETTO, R. M.; (GAMA) HAQUE, B. Z.; M. A. ALI; TIERNEY, J. . H. D. DI. Energy absorption study considering crush test on carbon fiber/epoxy and carbon fiber/polyurethane structural composite beams. **Compos Struct.**, 2018. p. 203(1):242-253.
- BENEDETTO, R. M.; JANOTTI, A. J.; GOMES, G. F.; ANCELOTTI JUNIOR, A. C. . B. E. DI. Development of hybrid steel-commingled composites cf/peek/bwm by filament winding and thermoforming. *Compos Sci Technol.* 2022. p. 218(8):1–20.
- BOWER, D. **Composite Materials.** Hunstville. University ed. [S.l.]: [s.n.], 1992.
- CANEVAROLO, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. **Artliber.** São Paulo: [s.n.], 2003.
- CASSU, S. N. . F. M. **Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas.** [S.l.]: [s.n.], 2005a.
- \_\_\_\_\_. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Quim Nova.** [S.l.]: [s.n.], 2005b, p. 28(2):1–22.
- CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas. **Química Nova**, 2005. p. 255–263.
- CHAWLA, K. K. **Composite Materials Science and Engineering.** SpringerLi ed. [S.l.]: [s.n.], 1998.
- CHENG, S. Z. D. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry.** Elsevier S ed. [S.l.]: [s.n.], 2002.
- CHUNG, D. L. **Carbon Fiber Composites.** [S.l.]: [s.n.], 1994.
- COATES, P. D., HITCHEN, S. M., & O'BRIEN, P. Thermal aging and mechanical property retention in polymeric materials. **Journal of Applied Polymer Science**, 2016. p. 133(22).
- D3171-22 ASTM, A. **Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials1.**

- D3418 ASTM, A. **Standard Test Method for Example Testing.**
- D7028, A. A. **Standard Test Method for Example Testing.**
- DANIEL, I. M.; ISHAI, O. **ENGINEERING MECHANICS OF COMPOSITE MATERIALS.** Oxford Uni ed. [S.l.]: [s.n.], 1994.
- DAVID, H.; ROBERT, R.; JEARL, W. **The Fundamentals of Physics Extended.** John Wiley ed. [S.l.]: [s.n.], 1997.
- FERRY, J. D. **Viscoelastic Properties of Polymers.** John Wiley ed. [S.l.]: [s.n.], 1980.
- GAY, D.; HOA, S. V.; TSAI, S. W. Composite Materials Design and Applications. **Composite Materials Design and Applications.** CRC Press ed. [S.l.]: [s.n.], 2002, p. 552.
- HALE, A. THERMOSETS. IN: CHENG, S. Z. D. **Handbook of thermal analysis and calorimetry: applications to polymers and plastics.** [S.l.]: [S.l.]: Elsevier Science B.V., 2002.
- HU, N. Composites and Their Properties. **Condensed Matter Physics.** [S.l.]: InterchOpen, 2012, p. 518.
- JALOCHA D, CONSTANTINESCU A, N. R. Prestrain-dependent viscosity of a highly filled elastomer: experiments and modeling. **Mech Time-Dependent Mater.**, 2015. p. 19(1):243-262.
- JONES, R. M. Mechanics Of Composite Materials. **Mechanics Of Composite Materials.** Taylor & F ed. [S.l.]: [s.n.], 1998, p. 538.
- JUNIOR, S. V. C. **Técnicas de Caracterização de Materiais.** ArtLiber ed. [S.l.]: [s.n.], 2007.
- K. FUKUSHIMA, H. C. M. N. Y. M. DETERMINATION OF TIME-TEMPERATURE SHIFT FACTOR FOR LONG-TERM LIFE PREDICTION OF POLYMER COMPOSITES. [s.d.].
- KAW, A. K. Mechanics of Composite Materials. **Mechanics of Composite Materials.** 2nd Editio ed. [S.l.]: [s.n.], 2005, p. 490.
- LANDEL, R. F.; NIELSEN, L. E. **Mechanical Properties of Polymers and Composites.** CRC Press ed. [S.l.]: [s.n.], 1994.
- LEE, H. L. The handbook of dielectric analysis and cure monitoring. 2014.
- MATTHEWS, F. L.; RD, R. Composite Materials. **Engineering and Science.** WOODHEAD P ed. [S.l.]: [s.n.], 1999.
- MAY, C. A. Epoxy Resins: Chemistry and Technology. **Epoxy Resins: Chemistry and Technology.** Taylor & F ed. [S.l.]: [s.n.], 1987.
- MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction.** [S.l.]: CRC Press., 2008.
- MENCZEL, J. D.; PRIME, R. C. **No Title Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and**

**Applications.** John Wiley ed. [S.l.]: [s.n.], 2009.

PASCAULT, J. P.; WILLIAMS, R. J. J. Overview of thermosets: structure, properties and processing for advanced applications. In: GUO, Q. *Thermosets: Structure, Properties and Applications.* **Woodhead Publishing.** [S.l.]: [s.n.], 2012, p. Cap. 1, 3-27.

PASCAULT, J. P. *et al.* *Thermosetting Polymers.* Marcel Dek ed. [S.l.]: [s.n.], 2002, p. 496.

PASCAULT, J. P.; WILLIAMS, R. J. J. Overview of thermosets: structure, properties and processing for advanced applications. [S.l.]: [s.n.], 2012, p. 3–27.

PEREIRA, A. C. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados.**

POLACCO G, F. S. Master curves construction for viscoelastic functions of bituminous materials. *Appl Rheol.* **Appl Rheol**, 2024. p. 34(1):20–30.

PRIME, R. B. THERMOSETS. IN: TURI, E. A. **Thermal characterization of polymeric materials.** San Diego: San Diego: Academic Press, Inc., 1997.

ROBERTS, T. *The Carbon Fiber Industry.* [S.l.], 2006.

ROSU, D.; MUSTATA, F.; CASCAVAL, C. N. **Investigation of the curing reactions of some multifunctional epoxy resins using differential scanning calorimetry.** *Thermochim ed.* [S.l.]: [s.n.], 2001.

SANTOS, R. G. S. **Influência da interação carga-matriz sobre a cinética de cura de nanocompósitos de argila organofílica e resina epoxídica.**

SAUTEREAU, J. P. P. H.; VERDU, J.; WILLIAMS, R. J. J. **Thermosetting Polymers.** New York: Marcel Dekker Inc.: [s.n.], 2002.

SOUSA, J. A.; HAGE, J. *Compósitos Termoplásticos.* [S.l.]: [s.n.], 2005, p. 234.

SUMMERSCALES, J. *Non-destructive Testing of Fibre-reinforced Plastics Composites.* **Non-destructive Testing of Fibre-reinforced Plastics Composites.** Elsevier A ed. [S.l.]: [s.n.], 1987, p. 294.

TAN G, WANG W, CHENG Y, WANG Y, Z. Z. Master Curve Establishment and Complex Modulus Evaluation of SBS-Modified Asphalt Mixture Reinforced with Basalt Fiber Based on Generalized Sigmoidal Model. **Polymers (Basel)**, 2020. p. 1586–1594.

VIRAG AD, JUHASZ Z, KOSSA A, M. K. Combining oscillatory shear rheometry and dynamic mechanical analysis to obtain wide-frequency master curves. **Polymer (Guildf)**, 2024. p. 295(1):126–139.

YOON., J. C. S. Determination of shift factor for long-term life prediction of carbon/fiber epoxy composites using the time-temperature superposition principle. **he Korean Society for**

**Composite Materials and IOP Publishing Limited, 2022.**

ZHAO, Y.; SEAH, L. K.; CHAI, G. B. Measurement of interlaminar fracture properties of composites using the J-integral method. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, 2016. v. 35, n. 14, p. 1143–1154.