

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**“MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FIBRAS DE CARBONO POR
PROCESSO DE DESCARGA CORONA E ESTUDO DAS
CARACTERÍSTICAS DE ADESÃO”**

AUTOR: Sergio Rebello Ferreira

ORIENTADOR: Prof. Dr. Edison Bittencourt

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Campinas – São Paulo
Dezembro/2000

866507008

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

| | |
|--------------|-------------------------------------|
| UNIDADE | BC |
| N.º CHAMADA: | TI UNICAMP |
| | F413m |
| V. | Ex. |
| TOMBO BC/ | 44174 |
| PROC. | 16-392/01 |
| C | <input type="checkbox"/> |
| D | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREC.º | R\$ 11,00 |
| DATA | 26/04/07 |
| N.º CPD | |

CM-00155022-3

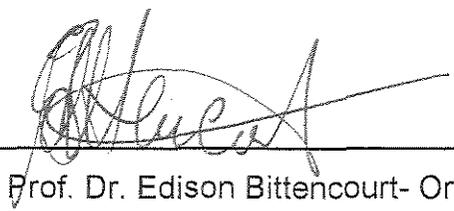
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F413m Ferreira, Sergio Rebello
 Modificação da superfície de fibras de carbono por
 processo de descarga corona e estudo das características
 de adesão / Sergio Rebello Ferreira.--Campinas, SP:
 [s.n.], 2000.

Orientador: Edison Bittencourt
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fibras sintéticas. 2. Adesão. 3. Compostos
 poliméricos. 4. Corona (Eletricidade). I. Bittencourt,
 Edison. III. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida por Sergio Rebello Ferreira e aprovada em 14 de dezembro de 2000 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



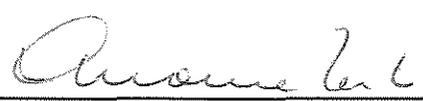
Prof. Dr. Edison Bittencourt- Orientador



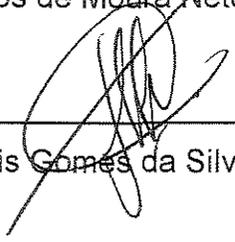
Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Titular



Prof. Dr. Lúcia Helena Innocentini Mei - Titular



Prof. Dr. Carlos de Moura Neto - Titular



Dr. José Luis Gomes da Silva - Titular

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Edison Bittencourt', is written over a solid horizontal line.

Prof. Dr. Edison Bittencourt - Orientador

AGRADECIMENTOS

Ao Comando da Aeronáutica, ao Centro Técnico Aeroespacial – Instituto de Fomento e Coordenação Industrial – Divisão de Normalização e Qualidade Industrial Industrialização, à Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química, por proporcionarem os apoios técnico e financeiro, tornando possível a realização deste trabalho.

À Divisão de Mecânica – Materiais Compostos do Instituto de Aeronáutica e Espaço por proporcionar suporte técnico para a montagem e operação do sistema de tratamento de superfície corona.

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt, pela orientação, apoio, amizade e incentivo.

Ao MC. Gilton Esperidião Ferreira, irmão e companheiro de mestrado e doutorado, pela amizade, apoio e discussões durante todo este trabalho.

Ao Eng^o Lourenço Tércio de Angelis, meu irmão mais velho, pela amizade, paciência (muita), incentivo e discussão dos resultados.

À minha amiga MC. Ana Lúcia da Silva Pastorelli pelo desenvolvimento no trabalho de programação para determinação do ângulo de molhabilidade.

Ao Prof. Dr. Carlos de Moura Neto, meu primeiro mestre do curso de mestrado e amigo, pelo incentivo e apoio para a continuidade deste trabalho de doutorado.

Ao Prof. Dr. José Luís Gomes da Silva, pela amizade, colaboração e discussões dos ensaios de flexão e “pull-out” realizados para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Pascoal Del’Arco, pela amizade, pela colaboração e discussões dos ensaios de caracterização das fibras por infravermelho realizados para este trabalho.

Ao Prof. Dr. João Sinézio C. Campos, pelo incentivo, discussões e apoio durante o curso de doutorado.

À Prof^a Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei, pelo carinho, paciência, incentivo durante toda a etapa deste curso de pós-graduação.

Ao Ten. Cel. Av. Antônio Carlos Bassi, Vice-Diretor do Instituto de Fomento e Coordenação Industrial, à época do início deste trabalho, pela amizade e pelo apoio e confiança para esta conclusão.

Ao Ten. Cel. Antônio César Santana, Chefe da Divisão de Normalização e Qualidade Industrial do Instituto de Fomento e Coordenação Industrial, pelo apoio e incentivo para a conclusão deste trabalho.

Ao amigo José Carlos Troni, que pela sua lealdade sempre me faz acreditar que tudo pode ser conseguido.

Aos Engenheiros Joaquim Pereira Galvão, José Renato Oliveira, Jorge Wanderlei, Luiz A. Chiste Brandão pela amizade, apoio e colaboração durante a realização deste trabalho.

Ao MC. Rodolfo Padilha pela amizade, discussão e realização dos ensaios de caracterização mecânica dos compósitos.

Ao MC. Mário Lima de Alencastro Graça, à MC. Elizabeth Godoy Cezar Salgado e ao Técnico Rogério Duque de Gonçalves pela colaboração e discussões dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

À Dra. Rita de Cássia L. Dutra e ao Técnico Milton Diniz, pela realização dos ensaios de caracterização por espectroscopia na região do infravermelho.

Ao Prof. Dr. Carlos A. Achete e o Sr. Pedro Ivo Guimarães de Vasconcellos, a COPPE-UFRJ, pelo apoio e realização dos ensaios de caracterização das fibras de carbono por espectroscopia Auger.

À amiga Eunice Aparecida Campos e a Dra. Vera Lúcia Lourenço pelo apoio e realização dos ensaios dinâmico mecânico dos compósitos.

Ao Técnico José Santana de Barros, pela colaboração na montagem do sistema corona para o tratamento de superfície, objeto deste estudo.

Aos amigos funcionários, alunos e professores da UNICAMP-FEQ, pelo incentivo durante esta jornada.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

Para tudo há um tempo, para cada coisa há um momento debaixo dos céus:
tempo para nascer, e tempo para morrer;
tempo para plantar, e tempo para arrancar o que foi plantado;
tempo para matar, e tempo para sarar;
tempo para demolir, e tempo para construir;
tempo para chorar, e tempo para rir;
tempo para gemer, e tempo para dançar;
tempo para atirar pedras, e tempo para ajuntá-las;
tempo para dar abraços, e tempo para apartar-se;
tempo para procurar, e tempo para perder;
tempo para guardar, e tempo para jogar fora;
tempo para rasgar, e tempo para costurar;
tempo para calar, e tempo para falar;
tempo para amar, e tempo para odiar;
tempo para a guerra, e tempo para a paz.
Que proveito tira o trabalhador de sua obra?

(Eclesiastes 3 1-9)

Ao meu bom Deus pelo seu infinito amor. À minha doce esposa Eunice pelo amor, paciência e compreensão. Ao meu filho e grande amigo Bruno pelo carinho e amizade apesar da minha ausência. Aos meus pais, Asclepíades e Maria do Carmo, que sempre me amaram e incentivaram. À minha meiga e eterna filha Carolina (Carol linda).

RESUMO

O desempenho de compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono depende das propriedades dos constituintes e, também, da interface entre estes. As características de boa adesão interfacial aumentam a capacidade de transferência de carregamento mecânico do reforço para a matriz polimérica e assegura uma boa integridade do compósito como um todo.

Processos de tratamento de superfície por descarga corona têm sido muito utilizado industrialmente na modificação da superfície de materiais poliméricos. Entretanto, poucos estudos tem sido realizados quanto à utilização deste processo no tratamento superficial de fibras de carbono.

Este trabalho descreve o processo de descarga corona desenvolvido no Centro Técnico Aeroespacial e Universidade Estadual de Campinas, para a utilização em planta industrial contínua de produção de fibras de carbono.

A caracterização química das fibras de carbono obtidas pelo processo corona é feita utilizando-se as técnicas de espectroscopia: na região do infravermelho e Auger. O aspecto físico da superfície dos filamentos é verificado por análise de microscopia eletrônica de varredura.

As características termodinâmicas das superfícies das fibras tais como: ângulo de molhabilidade; energia livre de superfície e seus componentes, dispersivo e polar; e trabalho termodinâmico de adesão são verificadas e relacionadas com as condições de processo utilizadas.

A avaliação do desempenho mecânico das fibras de carbono obtidas é feita utilizando-se técnicas de extração das fibras e análise dinâmico mecânica e flexão de compósitos de resina poliéster reforçados unidirecionalmente com as fibras de carbono obtidas.

Finalmente, verifica-se o bom desempenho de adesão e estabelece a relação entre as características termodinâmicas e mecânicas das amostras obtidas.

PALAVRAS-CHAVE: Fibras sintéticas; adesão; compostos poliméricos; corona (eletricidade)

ABSTRACT

The performance of carbon fiber reinforced polymeric composites depends not only on properties of fibers and matrices, but also on the interface between them. The good interfacial adhesion characteristics improve the load transfer from the fibers into matrix and assure good structural integrity of the whole composite.

The corona surface treatment process has been widely used industrially to modify polymeric material surfaces. However, there has been very little work reported on this issue when referring to carbon fiber surface.

This work describes the corona discharge process developed at Centro Técnico Aeroespacial and Universidade Estadual de Campinas, to be used in industrial process of carbon fiber production.

The chemical characterization of the carbon fibers treated by corona process, is obtained using infrared spectroscopy (IR) and Auger spectroscopy techniques (AES). The physical aspect of the filaments are determined by scanning electron microscopy (SEM).

The fibers surface chemical characteristics such as: contact angle; surface free energy and its components, dispersive and polar; and work of adhesion are determined and related to the used conditions of the corona process.

The mechanical evaluation of the carbon fibers is performed by using pull-out technique and dynamic mechanical analysis (DMA) and four-point bending from the carbon fiber/polyester composites samples.

Finally, is verified the adhesive performance and obtained the correlation between mechanical and thermodynamics characteristics of the carbon fibers samples.

KEY WORDS, Synthetic fibers; polimeric composites; adhesion; corona (electricity)

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 5 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 7 |
| 3.1 APLICAÇÕES DAS FIBRAS DE CARBONO E DE SEUS COMPÓSITOS | 7 |
| 3.2. FIBRAS DE CARBONO | 10 |
| 3.2.1. CARACTERÍSTICAS DAS SUPERFÍCIES DAS FC PARTIR DA PAN | 13 |
| 3.3. MATRIZ POLIMÉRICA | 19 |
| 3.4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA INTERFACE FIBRA-MATRIZ | 22 |
| 3.4.1 INTERFACE FIBRA-MATRIZ | 22 |
| 3.4.2 COMPORTAMENTO MICROMECAÂNICO DE COMPÓSITOS | 25 |
| 3.4.3 - MECANISMOS DE FALHA EM COMPÓSITOS | 26 |
| 3.4.3.1 - MECANISMO DE FALHAS COESIVAS | 28 |
| 3.4.3.2 MECANISMO DE FALHA ADESIVA | 30 |
| 3.4.4 ENERGIA DE SUPERFÍCIE | 31 |
| 3.4.5 INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO | 36 |
| 3.4.5.1 TERMODINÂMICA DAS SUPERFÍCIES. | 37 |
| 3.4.5.2 TEORIA DE INTERDIFUSÃO | 41 |
| 3.4.5.3 TEORIA DE ATRAÇÃO ELETROSTÁTICA | 41 |

| | |
|--|----|
| 3.4.5.4 TEORIA DA ADESÃO QUÍMICA | 42 |
| 3.4.5.5 TEORIA DA ADESÃO MECÂNICA | 43 |
| 3.5. TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE DE FIBRAS DE CARBONO | 44 |
| 3.5.1. ESTRUTURA DOS POROS E ÁREA DA SUPERFÍCIE DAS FIBRAS DE CARBONO | 45 |
| 3.5.2 - SUPERFÍCIE QUÍMICA DOS CARBONOS | 47 |
| 3.5.3 - TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE DAS FC | 49 |
| 3.5.3.1 - OXIDAÇÃO GASOSA | 52 |
| 3.5.3.2 OXIDAÇÃO LÍQUIDA | 53 |
| 3.5.3.3 "WISKERIZATION" | 54 |
| 3.5.3.4 RECOBRIMENTO DA SUPERFÍCIE DA FC COM POLÍMEROS E MATERIAIS ORGÂNICOS - ELETRODEPOSIÇÃO | 55 |
| 3.5.3.5 TRATAMENTO VIA PLASMA | 55 |
| 3.5.3.6 TRATAMENTO CORONA | 56 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 59 |
| 4.1. MATERIAIS | 59 |
| 4.1.1. FIBRAS DE CARBONO | 59 |
| 4.1.2. RESINA POLIÉSTER | 60 |
| 4.2. PROCESSOS | 62 |
| 4.2.1. PROCESSO DE TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA | 62 |
| 4.2.2. PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO | 64 |

| | |
|--|-----|
| 4.3. CARACTERIZAÇÃO | 65 |
| 4.3.1. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO | 65 |
| 4.3.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO | 67 |
| 4.3.3. ESPECTROSCOPIA POR ELÉTRONS AUGER (AES) | 70 |
| 4.3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 73 |
| 4.3.5. DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO (MOLHABILIDADE) ENTRE LÍQUIDOS E AS FC | 73 |
| 4.3.6. ENSAIO MECÂNICO DE EXTRAÇÃO DE FIBRAS DA MATRIZ POLIMÉRICA. | 80 |
| 4.3.7. PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS (DMA) | 84 |
| 4.3.8. ENSAIO DE RESISTÊNCIA EM FLEXÃO | 89 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 91 |
| 5.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO | 91 |
| 5.2 ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER | 94 |
| 5.3 ANÁLISE DAS FIBRAS DE CARBONO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV | 96 |
| 5.4 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO SIMPLES DOS MONOFILAMENTOS DE FIBRAS DE CARBONO | 99 |
| 5.5 CARACTERÍSTICA DE MOLHABILIDADE DAS FIBRAS DE CARBONO | 101 |
| 5.6 ÂNGULO DE MOLHABILIDADE E TRABALHO DE ADESÃO TERMODINÂMICO | 111 |
| 5.7 RESISTÊNCIA E MÓDULO EM FLEXÃO | 116 |

| | |
|---|-----|
| 5.8 AVALIAÇÃO DA ADESÃO ENTRE AS FIBRAS DE CARBONO E A MATRIZ POLIMÉRICA DE RESINA POLIÉSTER | 126 |
| 5.8.1 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO DAS FIBRAS | 126 |
| 5.8.2 TRABALHO MECÂNICO DE ADESÃO | 132 |
| 5.8.3 CORRELAÇÃO ENTRE A ADESÃO INTERFACIAL E A PERFORMANCE ADESIVA | 133 |
| 5.9 PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS | 137 |
| 6. CONCLUSÕES | 139 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 141 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 143 |
| ANEXO A | 157 |
| ANEXO B | 163 |

NOMENCLATURA

Letras gregas

| | |
|---------------------|--|
| ε | deformação longitudinal |
| γ | energia livre de superfície |
| τ | tensão de cisalhamento |
| θ | ângulo de contato |
| σ | resistência em flexão |
| ρ | massa específica |
| η | fator de eficiência |
| γ_c | tensão superficial crítica |
| γ_d | componente dispersivo da energia livre de superfície |
| γ_p | componente polar da energia livre de superfície |
| ω | trabalho |
| ω_{mec} | trabalho mecânico de adesão |
| $\omega_{adesão}^T$ | trabalho termodinâmico de adesão |
| $\tan\delta$ | fator de amortecimento |

Siglas

| | |
|-------|--|
| AES | espectroscopia de elétrons Auger |
| ATR | infravermelho de refletância atenuada |
| CPRF | compósito plástico reforçado com fibras |
| CPRFC | compósito plástico reforçado com fibras de carbono |
| CPRFV | compósito plástico reforçado com fibras de vidro |
| DC | descarga corona |
| DMA | análise dinâmico-mecânica |
| DRIFT | infravermelho de refletância difusa |
| DSC | calorimetria diferencial de varredura |
| EDS | energia dispersiva de raios-X |
| FC | fibra de carbono |
| FTIR | infravermelho com transformada de Fourier |
| HM | alto módulo |
| HS | alta resistência |
| IM | módulo intermediário |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| MEV | microscópio eletrônico de varredura |
| NF | negro de fumo |

| | |
|-------|---------------------------|
| PAN | Poliacrilonitrila |
| PANOX | poliacrilonitrila oxidada |
| PAS | detecção acústica |
| TGA | análise termogravimétrica |

1. INTRODUÇÃO

Compósito é, por definição, a combinação de dois ou mais materiais (elementos de reforço, cargas e ligantes) que diferem macroscopicamente na forma ou composição. Os materiais constituintes mantêm suas próprias características, não se dissolvendo mutuamente, ou fundindo-se, de tal forma que essas características contribuam individualmente para o desempenho global do compósito. Cada constituinte pode ser identificado fisicamente de forma individual, exibindo interfaces entre eles (PEBLY – 1993).

Os compósitos plásticos reforçados com fibras (CPRF - materiais constituídos por uma matriz polimérica termorrígida ou termoplástica como ligante e fibras de reforço) foram desenvolvidos industrialmente durante a Segunda Grande Guerra devido à necessidade de atender à demanda de materiais estruturais para aplicações aeronáuticas. As ligas de alumínio utilizadas para essa finalidade, apesar de resistência mecânica e rigidez satisfatórias, não apresentavam resistência à corrosão e à fadiga adequadas ao uso. Os primeiros CPRF em substituição aos metais utilizavam fibras de vidro como reforço (CPRFV). Atualmente, os compósitos reforçados com fibras de vidro são utilizados em diversas áreas devido, principalmente, ao seu relativo baixo custo (REINHART – 1993).

Com o advento da tecnologia da fibra de carbono na década de 50, iniciou-se o desenvolvimento de compósitos plásticos reforçados com fibras de carbono (CPRFC), cujo desempenho mecânico é superior aos compósitos até então desenvolvidos. Esses materiais compósitos foram desenvolvidos para atender às especificações cada vez mais rigorosas da área aeroespacial. As características de resistência inerentes do carbono (tais como: resistência a temperaturas até 2800°C na ausência de oxigênio, corrosão, química e ao choque térmico) e o valor de seu módulo específico, isto é, rigidez por unidade de massa, foram as principais motivações para a utilização das fibras de carbono para o desenvolvimento de compósitos para aplicação estrutural, na área aeroespacial, em substituição aos materiais metálicos e os CPRFV (FERREIRA – 1992). A Figura 1.1 mostra valores de resistência à tração

e módulo de elasticidade específicos de compósitos de epóxi reforçados unidirecionalmente com fibras (65% em volume) e ligas de alumínio e aço (REINHART – 1993).

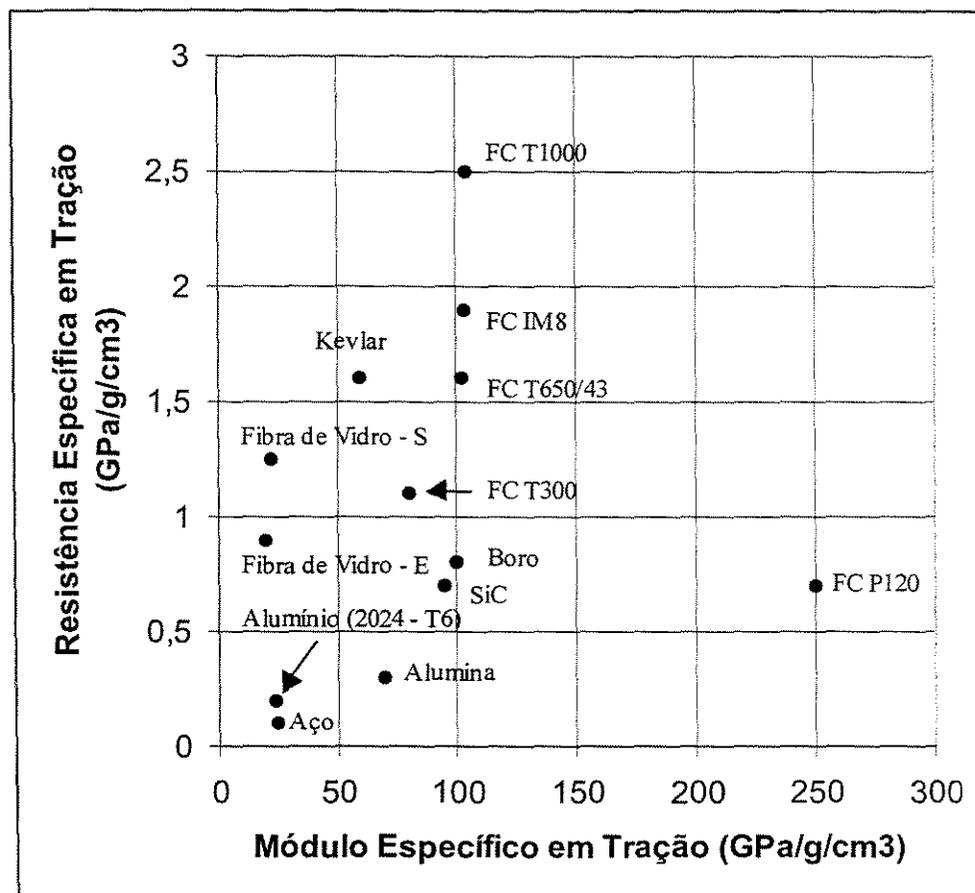


Figura 1.1: Valores de resistência a tração e módulo de elasticidade específicos de compósitos de matriz de epóxi reforçados unidirecionalmente com diferentes fibras (65% em volume) e de ligas de alumínio e aço (REINHART – 1993).

As propriedades mecânicas dos CPRFC dependem não apenas das características intrínsecas dos materiais constituintes, fibras e polímeros, mas, também, das propriedades físico-químicas da interface entre os componentes. Portanto, as superfícies das fibras de carbono são, normalmente, modificadas para aumentar a adesão a resina e, conseqüentemente, aumentar o desempenho mecânico dos seus compósitos (DELAMAR – 1997).

Existem diferentes tipos de tratamentos para modificação da superfície das FC, industriais e laboratoriais. Os principais são citados no capítulo 3 do presente trabalho.

2. OBJETIVOS

O interesse na utilização de fibras de carbono como reforço em compósitos nas mais diversas aplicações decorre, principalmente, de seu alto desempenho mecânico. Desde o início da sua produção industrial vêm sendo feitos esforços para aumentar cada vez mais esse desempenho. Entretanto, a adesão entre as fibras de carbono e a matriz polimérica é uma pré-condição para que ocorra transferência das características mecânicas das fibras para o compósito.

Assim, processos de tratamento da superfície das fibras de carbono têm sido estudados. Os industrialmente mais utilizados são os processos denominados oxidativos que, geralmente, provocam danos severos na superfície da fibra e, portanto, diminuem os respectivos valores de resistência e módulo.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um processo de modificação química da superfície das fibras de carbono por descarga corona, técnica bastante conhecida industrialmente no tratamento de materiais poliméricos, entretanto com muita pouca divulgação na indústria de fibras de carbono.

O trabalho também tem por objetivo o estudo das características termodinâmicas e mecânicas dos filamentos das fibras de carbono de modo que expressem a adesão junto com materiais poliméricos na constituição de compósitos reforçados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 APLICAÇÕES DAS FIBRAS DE CARBONO E DE SEUS COMPÓSITOS

As fibras de carbono têm sido utilizadas tanto na área militar (aviação militar e espacial, onde os requisitos principais são rigidez e leveza) quanto na não-militar, onde o fator custo é predominante. A informação exata a respeito da quantidade e distribuição de fibra de carbono em cada aplicação não está disponível devido, principalmente, à natureza confidencial de certos projetos. Para exemplificar, a Figura 3.1 ilustra dados de 1988 estimados e publicados por FARTH (FARTH - 1988), do consumo de compósitos plásticos reforçados com fibras de carbono. Na Figura 3.1 observa-se que o setor aeroespacial (que abrange as indústrias aeronáuticas, militar e civil, de material de defesa e espaciais) é responsável por 66% do consumo de CPRF.

Na aviação civil, as FC têm sido utilizadas na fabricação de peças estruturais primárias e secundárias, como, por exemplo: estabilizador horizontal e cauda estabilizadora das aeronaves Boeing 727 e 737, estabilizador vertical das aeronaves Douglas DC-10 e Lockheed L-1011, além do leme do DC-10 e do Airbus A300 e do "aileron" do L-1011. A aplicação de materiais compósitos na aviação civil tem sido sempre após utilização na área militar devido às considerações de custos e de segurança (SCHWARTZ - 1984). Uma exceção é a Voyager, aeronave projetada pela Hercules Aerospace Company com 90% (em massa) da estrutura de compósito de fibra de carbono (REINHART - 1993).

Na aviação militar, os CPRFC têm sido amplamente utilizados nas estruturas tanto das aeronaves de combate caça, bombardeiros e de transportes, como também em helicópteros. Algumas aeronaves militares, como a U.S. Navy AV-8B, chega a ter 26% (em massa) da estrutura em CPRFC, cujas peças incluem: bordos de ataque, nervuras, longarinas, "ailerons" e revestimentos das asas, fuselagem frontal, estabilizadores vertical e horizontal, lemes de direção, profundores, sistemas de freios e outras, resultando um total aproximado de 590 quilogramas, que

significa uma redução de 225 quilogramas em relação aos materiais convencionais (ANGLIN – 1993).

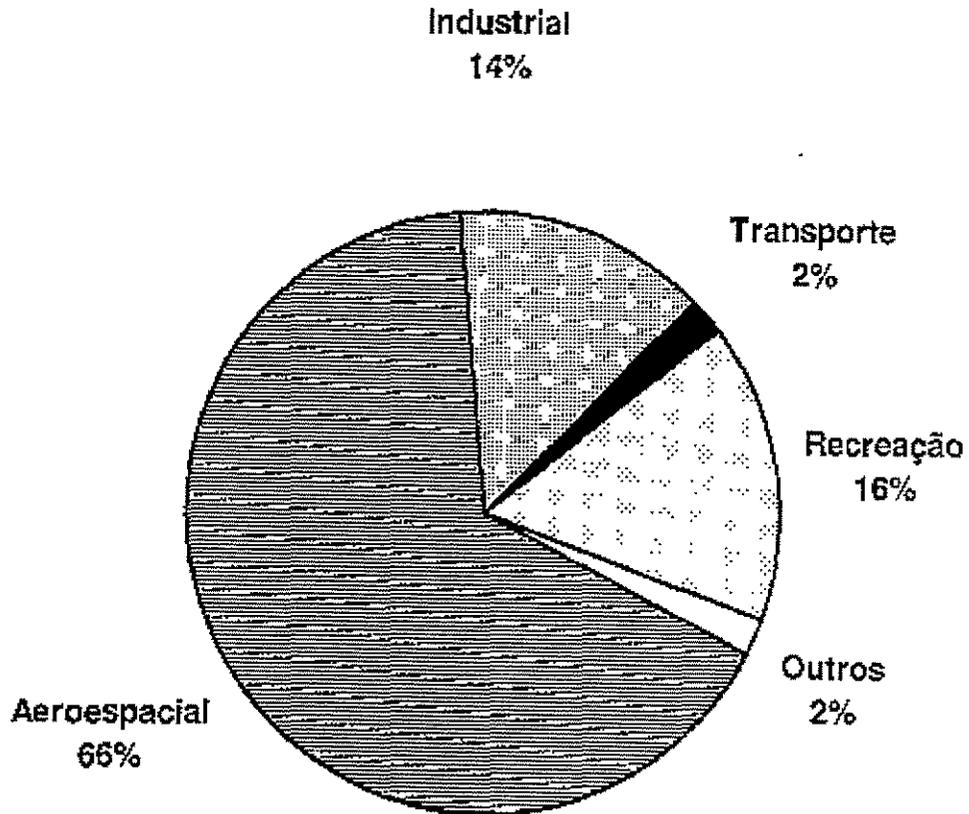


Figura 3.1: Consumo estimado de CFRP, em 1988, por FARTH e ECKERT (FARTH 1988).

Ainda na área aeronáutica, os componentes de CFRP têm sido projetados e fabricados para helicópteros militares e civis, entre os quais: estruturas primárias, fuselagem, portas de acesso, cabine de tripulação, tanque de combustível, carenagens traseiras, estabilizadores,

naceles, pisos e painéis, que contribuem para redução de massa, maior resistência a corrosão e impacto e, no caso de pisos e painéis de CPRFC, transmitem menos vibração que estruturas de metal (BRUNSCH – 1985, SCHWARTZ – 1984).

Na área espacial, os compósitos de fibras de carbono têm sido amplamente aplicados devido a leveza, rigidez, baixo coeficiente de expansão térmica e estabilidade térmica. No caso de foguetes propulsores ou de mísseis, por exemplo, a economia de massa pode ser aproveitada para uma maior economia do combustível propelente ou em "carga útil". Como exemplos de peças de compósitos utilizadas podem ser citados: o próprio envelope motor, sistema da tubeira, empenas e coifa de mísseis e foguetes (ADAMS – 1985, HAYES – 1985a, POLICELL – 1993).

A primeira aplicação de compósitos na área aeroespacial foi como envelope motor do míssil "Vanguard". Hoje, existem diversos componentes de CPRFC em satélites e outros dispositivos aeroespaciais, como suportes, antenas e plataformas de satélites e telescópios espaciais (onde a estabilidade dimensional é um fator crítico - reduziram a massa em 50% em relação às estruturas de alumínio utilizadas), vasos de pressão e tanques para combustíveis líquidos (onde rigidez e resistência específicas são os requisitos) e peças da estrutura de veículos espaciais, como, por exemplo, o "Space Shuttle" cuja temperatura em certas partes externas pode atingir 1480°C durante a reentrada na atmosfera terrestre (resistência à ablação, à temperatura e ao choque térmico) (FERREIRA – 1994, SCHWARTZ – 1984).

A indústria automotiva tem desenvolvido, desde a década de 60, peças de compósitos reforçados com fibras em substituição aos materiais convencionais. As primeiras peças produzidas foram partes exteriores e utilizavam fibras de vidro como reforço. Atualmente, têm-se componentes em CPRFC como feixe de molas, eixo motor, chassis e outros em autos e caminhões e, em carros de competição, onde leveza e resistência mecânica são fatores críticos, como sistema de freios e peças do motor, até a própria carenagem (FITZER - 1990).

A princípio, pode parecer extravagante a utilização de CPRFC em material esportivo como: tacões de golfe, raquetes de tênis, esquis, varas de pesca, dardos, arcos e flechas, estruturas de bicicletas e outros. Porém, deve-se considerar as vantagens, em termos de leveza e resistência, desses materiais em uma competição esportiva em relação aos equipamentos convencionais (FITZER - 1985, KALNIN – 1985a, KALNIN – 1985b).

Outras aplicações industriais dos CPRFC como tanques de armazenagem de produtos químicos, dutos, paletas de compressores, estruturas de plataformas marítimas, estão relacionadas com a resistência ao ataque químico das fibras de carbono. Porém, deve-se considerar a resistência química da matriz polimérica a ser utilizada (KALNIN – 1985a).

As fibras de carbono têm sido estudadas para serem utilizadas como reforço em estruturas de concreto, em substituição aos asbestos e ao próprio metal de reforço, nas construções e pontes (FITZER - 1985).

Na área biomédica, as fibras de carbono, devido à compatibilidade com o sangue, tecido e ossos do corpo humano, têm sido pesquisadas como materiais a serem utilizados como próteses ortopédicas e dentárias e como válvulas do coração (FITZER - 1985, HASTINGS – 1985).

Os CPRFC também têm sido utilizados na fabricação de instrumentos musicais como os violões e violinos. A qualidade do som, com menor massa, é equivalente aos equipamentos construídos com outros materiais convencionais (HAYES – 1985b).

3.2. FIBRAS DE CARBONO

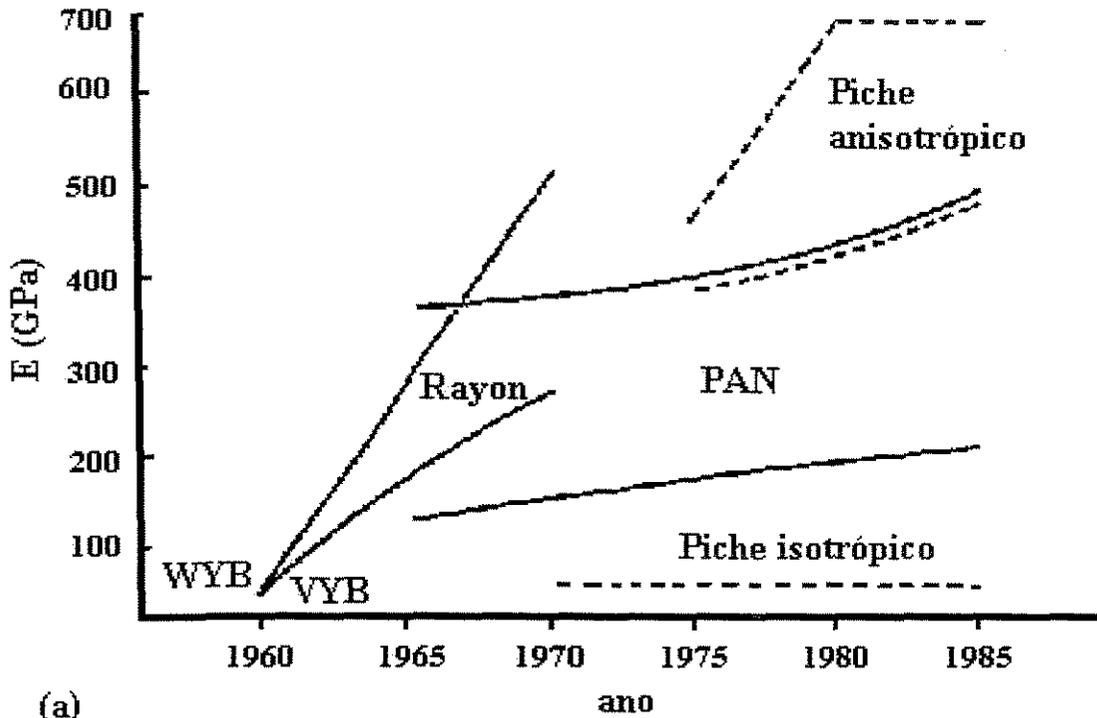
O desenvolvimento das fibras de carbono teve início em 1875, quando Thomas Edison utilizou, em seus experimentos, fibras de celulose carbonizadas como filamentos incandescentes de lâmpadas elétricas. No entanto, esses fios eram muito porosos e extremamente quebradiços. Na década de 60, a Union Carbide, utilizando "rayon" como material precursor, iniciou a produção industrial de dois tipos de fibras de carbono. O primeiro tipo, comercialmente conhecido como VIB, é obtido por processo de carbonização em temperaturas próximas aos 1000°C. O segundo tipo é a fibra WYB, produzida em temperaturas acima de 2500°C, que apresenta porosidade e teor de carbono maior que o primeiro tipo (JOHNSON – 1985).

Na década de 60, a partir de estudos com polímero totalmente sintético e quimicamente homogêneo - a poliácridonitrila (PAN) - foram desenvolvidas as fibras de carbono denominadas tipo I, alto módulo de elasticidade, tratadas termicamente acima dos 2500°C, e tipo II, alta

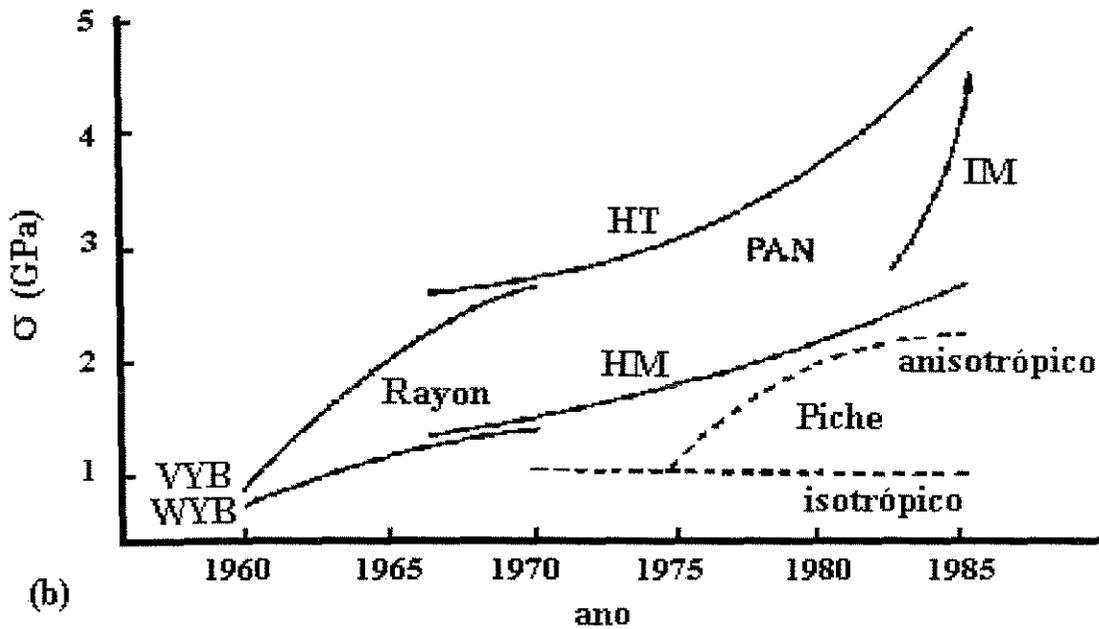
resistência a tração, tratada, aproximadamente, a 1400°C. A orientação preferencial nas fibras, que é um dos fatores que controlam o nível do módulo de elasticidade da FC, é obtida pela orientação das moléculas do polímero precursor e tratamentos térmicos (DA SILVA – 1991, DEL'ARCO – 1992).

A temperatura de processo de 2500°C, denominada de grafitação, faz com que os engenheiros e vendedores técnicos de fibras nos Estados Unidos da América, utilizem, inadequadamente, o termo fibra de grafite. Em 1987, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomendou a todos a seguinte nomenclatura para as fibras de carbono: (i) HT, para fibras de alta resistência a tração; (ii) IM, para as de módulo de elasticidade intermediários; e (iii) HM, para as de alto módulo (FITZER – 1987a). As fibras que poderiam ser consideradas como de grafite são as obtidas a partir da mesofase de piche que possuem estrutura cristalina ordenada tridimensional tipicamente gráfitica (FITZER – 1985). As Figuras 3.2 (a) e (b) mostram a evolução das fibras de carbono, comercializadas entre as décadas de 60 e 80, com relação a resistência à tração e ao módulo de elasticidade.

As propriedades da superfície das fibras de carbono também variam com a temperatura de tratamento térmico. Fibras de alta resistência têm uma superfície muito mais reativa que as de alto módulo e, especificamente, as obtidas a partir de mesofase de piche (FITZER – 1985). Assim, a seleção da FC para aplicação em CPRFC deve ser feita considerando não apenas os requisitos de projeto e processo de fabricação do compósito, mas também as suas características de superfície.



(a)



(b)

Figura 3.2: Evolução das fibras de carbono comerciais, durante as décadas de 60 até 80, com relação (a) ao módulo de elasticidade, E ; (b) à resistência a tração, σ (FITZER - 1985).

3.2.1. CARACTERÍSTICAS DAS SUPERFÍCIES DAS FC PARTIR DA PAN

As fibras de carbono utilizadas na maior parte das aplicações estruturais são as obtidas a partir do processo de oxidação/carbonização da poliacrilonitrila. Os valores relativamente mais altos de módulo de elasticidade e de tensão de ruptura em tração dessas FC dependem da orientação das cadeias carbônicas e dos poucos defeitos do arranjo de empacotamento. Assim, fibras de carbono a partir de PAN, com altos valores relativos nas propriedades de resistência a tração, dependem da sistemática utilizada durante as várias etapas de conversão do precursor (PAN). Um efetivo aumento do módulo de elasticidade da FC pode ser obtido por uma etapa de pré-estiramento. Porém, essa etapa deve ser controlada de forma a não introduzir defeitos na estrutura (DEL'ARCO – 1997).

A primeira etapa do processo é, então, o pré-estiramento da PAN para obter uma orientação da cadeia carbônica. Nesta etapa, o precursor é tratado termicamente a 180°C e submetido a tensão constante, não ocorrendo transformações químicas mas somente alinhamento das cadeias. A segunda etapa é a pré-estabilização, onde as cadeias carbônicas abertas e já alinhadas, iniciam a formação de cadeias aneladas, sendo o nitrogênio da PAN um dos componentes dos anéis. A temperatura é próxima dos 230°C e a massa específica do material aumenta em até 10%. A terceira fase do tratamento térmico é denominada de estabilização ou oxidação, e é realizada entre 260 e 300°C, com o material anelado reagindo com o oxigênio alterando sua composição química, mantendo, no entanto, os anéis. A segunda etapa, junto com a terceira é, por convensão, denominada de etapa de estabilização oxidativa e o material obtido denominado de PAN oxidada ou PANOX. A última etapa da conversão da PAN em fibra de carbono é a carbonização que ocorre em temperaturas superiores aos 1000°C em atmosfera inerte de nitrogênio, com a eliminação dos elementos químicos, restando, basicamente, o elemento carbono. A Figura 3.3 ilustra o processo de conversão da PAN em fibra de carbono (DEL'ARCO 1997).

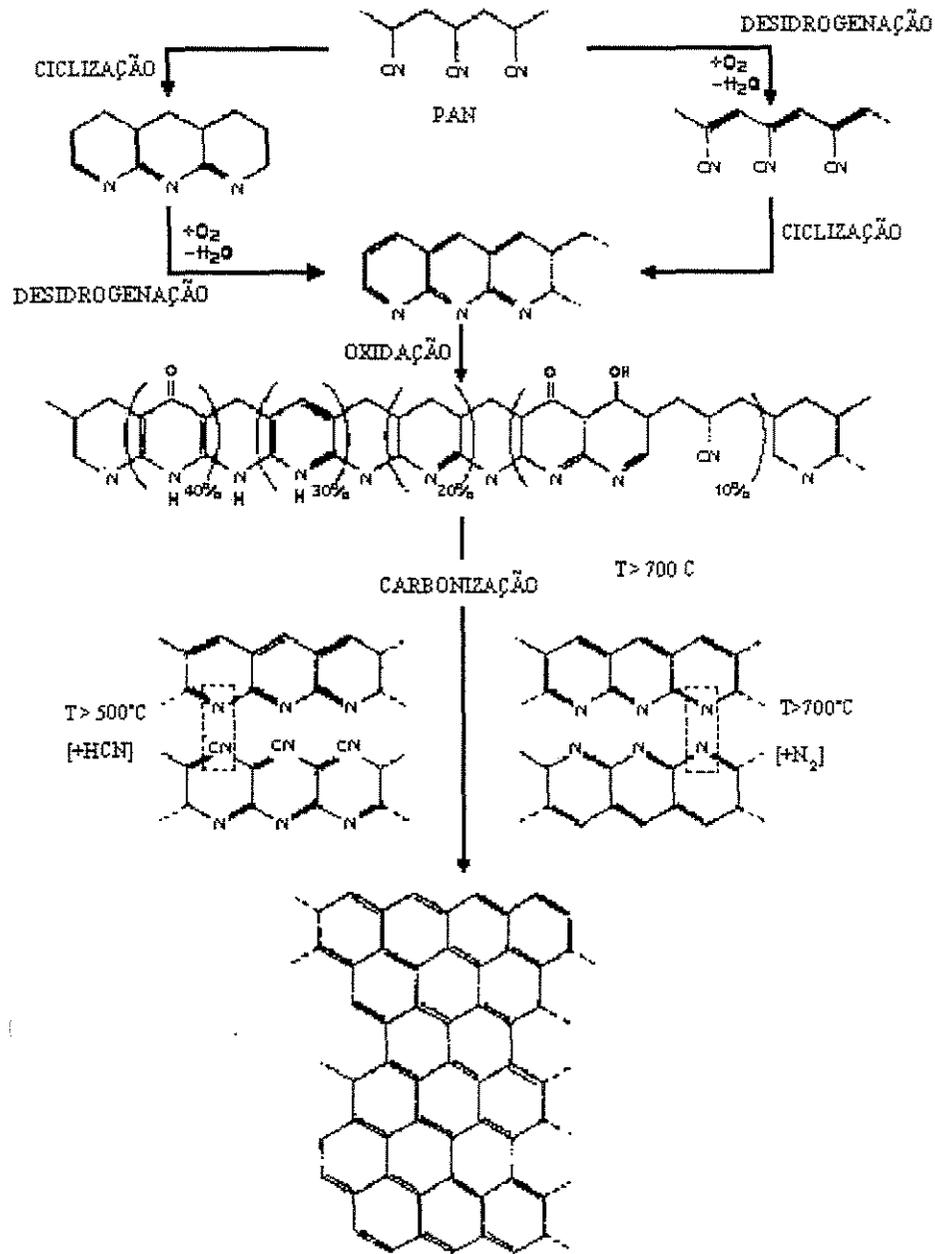


Figura 3.3: Ilustração da conversão da PAN em fibra de carbono (DEL'ARCO – 1997).

A interação entre a superfície das fibras de carbono com a matriz polimérica é influenciada pelas características da estrutura dessa superfície (KALNIN – 1985b). O primeiro

modelo de estrutura da superfície da FC-PAN, ilustrado na Figura 3.4, foi proposto por FORDEUX et alii (FORDEUX - 1970). Este modelo representa as FC como um conglomerado de "fitas" onduladas, de dimensões submicrons, orientadas lado a lado formando, assim, vazios entre si (JOHNSON - 1985). Após a publicação do primeiro modelo alguns pesquisadores têm realizado estudos para melhor representar a estrutura da superfície (interna e externa) das fibras de carbono. Entre esses citam-se DIEFENDORF e TOKARSKY (DIEFENDORF - 1975), que propuseram uma representação tridimensional para a superfície da FC [Figuras 3.5 (a) e (b)], mostrando que os microdomínios próximos à superfície da fibra são relativamente mais orientados do que os da parte central, possivelmente em decorrência de processo de estiramento após a coagulação do polímero (PEEBLES - 1995). Entre outras representações que provocam, ainda hoje, controvérsias, destacam-se: a proposta por GUIGON e colaboradores (GUIGON - 1984), que desenvolveram um modelo baseado em análises realizadas em 16 tipos de fibras de carbono comerciais [Figura 3.6] e a proposta por BARNET e NORR (PEEBLES - 1995), que apresentava grandes poros na região central da fibra [Figura 3.7].

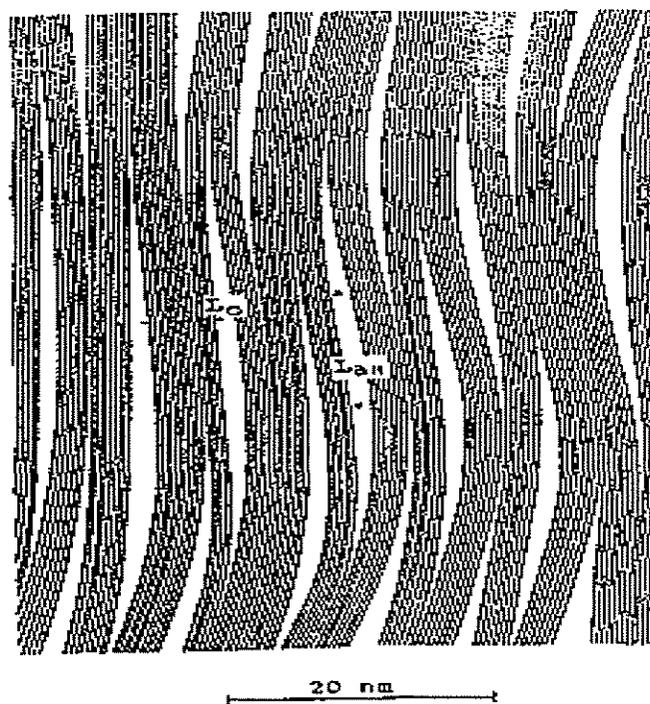


Figura 3.4: Representação, em duas dimensões, da estrutura das FC-PAN proposto por FORDEUX, PERRET e RULAND (PEEBLES - 1995).

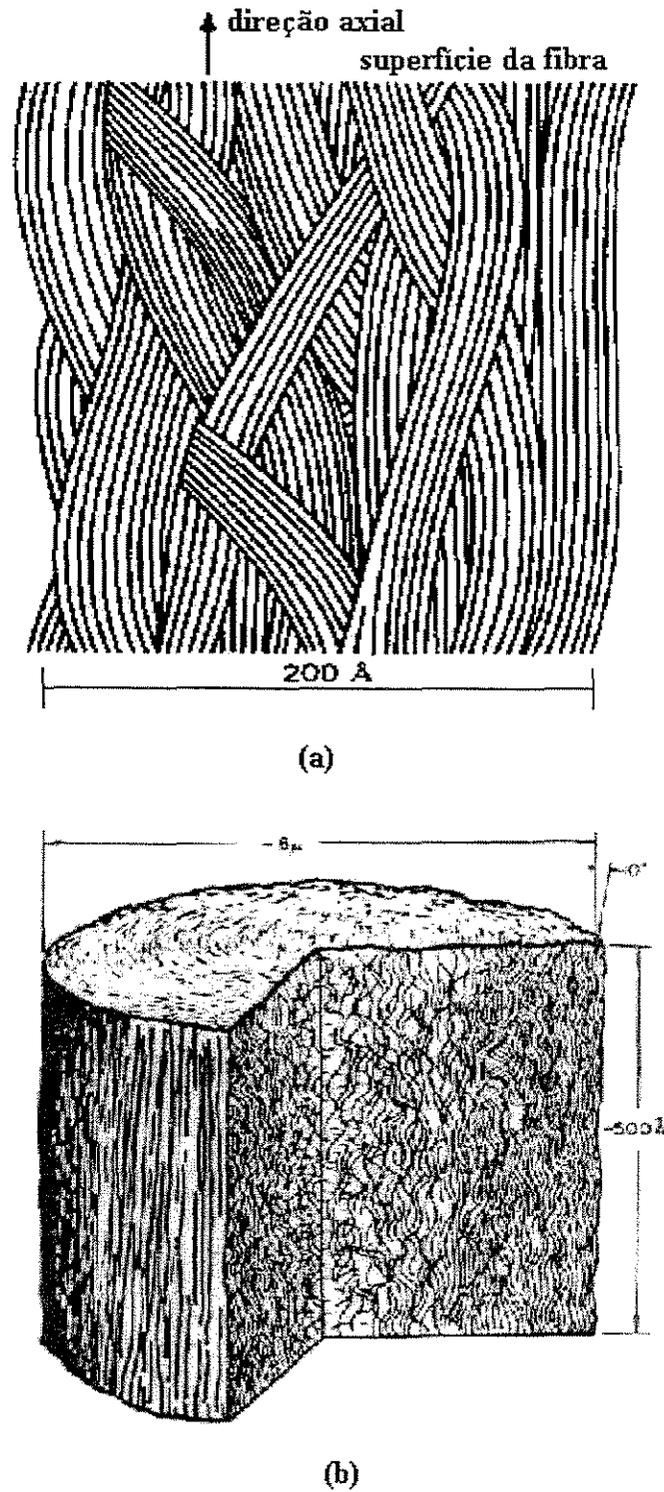


Figura 3.5: Representação da estrutura das FC-PAN proposta por DIFENDORF e TOKARSKY: (a) microdomínios; e (b) modelo estrutural (PEEBLES – 1995).

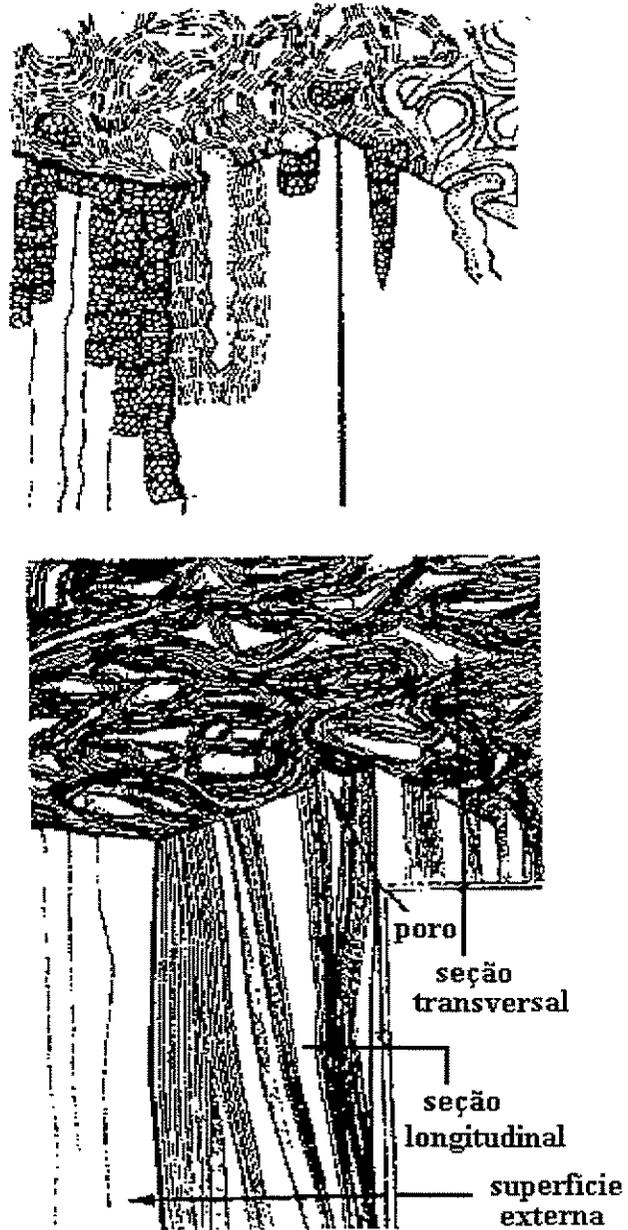


Figura 3.6: Representação da estrutura das FC-PAN proposta por GUIGON e colaboradores (PEEBLES – 1995).

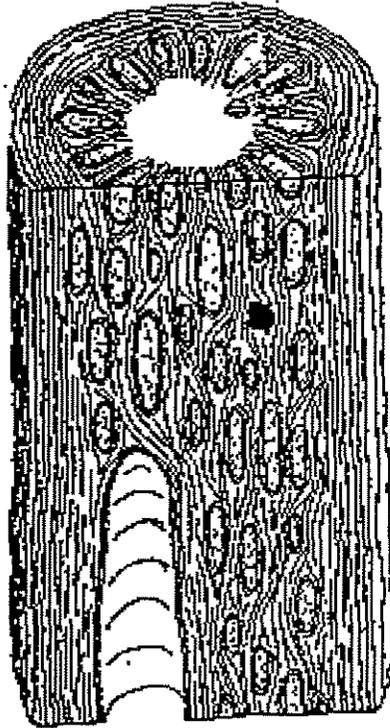


Figura 3.7: Representação, em três dimensões, da estrutura das FC-PAN proposta por BARNET e NORR (PEEBLES – 1995).

Embora não exista ainda hoje um consenso entre as diversas propostas de representações da estrutura da superfície da FC-PAN, pode-se, contudo, utilizá-las para a compreensão dos seus efeitos nas propriedades de interface fibra/matriz. Por exemplo, pelos modelos pode-se observar que a superfície externa da fibra é a parte de maior orientação. As ligações de carbono tipo sp^2 dos planos de maior energia podem absorver quimicamente o oxigênio, formando uma ligação forte entre este elemento e o carbono que, favorece a adesão na resina da matriz do compósito. Os planos basais, de menor energia, formam, na superfície, ligações do tipo π , que são mais fracas. Além disso, pode-se verificar como as superfícies se apresentam, isto é, microestrutura fibrilar, microporosidade, trincas, contornos dos cristalitos, inclusões ou impurezas e imperfeições, características que influenciam a adesão entre as fibras e a matriz polimérica (KALNIN – 1985b).

3.3. MATRIZ POLIMÉRICA

Existem diversos tipos de resinas poliméricas - termorrígidas e termoplásticas - disponíveis comercialmente, que podem ser utilizadas como matriz polimérica em compósitos reforçados com fibras (algumas destas estão citadas nas Tabelas 3.1 e 3.2 com as respectivas propriedades representativas). Entre as resinas termoplásticas citam-se: náilon, poliéter-éter-cetona (PEEK), polietileno, policarbonato e etc. Entre as resinas termorrígidas destacam-se: poliéster, epóxi, fenólica, polimida e etc. As resinas termoplásticas são dificilmente utilizadas em compósitos de aplicação aeroespacial devido aos valores limites de temperatura de operação (CHAWLA – 1987, HAYES – 1985c, MAY - 1993).

Entre as termorrígidas, as resinas poliésteres insaturadas são as de menor custo; porém, são limitadas pela temperatura de utilização, até 80°C e pelas propriedades mecânicas relativamente baixas em razão do alto encolhimento volumétrico durante o processo de cura. À medida que aumenta o limite de temperatura de utilização, aumenta o custo da resina e as dificuldades de processo de fabricação dos compósitos. Por exemplo: as fenólicas, que resistem a temperaturas de até 250°C; porém, durante o seu processo de cura deve-se tomar precauções com os vapores produzidos que podem comprometer a estrutura da peça, isto é requerem equipamentos mais sofisticados para seu processamento. As resinas poliimidadas, cujo limite de temperatura de operação é superior ao da fenólica, é de processamento extremamente difícil (temperatura e eliminação de água de condensação e solventes). Assim, deve-se considerar a relação entre custo/benefício na seleção da matriz a ser utilizada. As resinas epóxi têm sido amplamente utilizadas em aplicações onde os requisitos são: resistência a temperatura, resistência mecânica, coeficiente de expansão térmica e complexidade de fabricação da peça (LEE – 1967, MANO – 1985, PARDINI – 1990).

Tabela 3.1: Propriedades típicas de resinas termoplásticas utilizadas em compósitos, coletadas na literatura (HULL – 1981, TROTIGNON – 1986).

| Propriedades | Unidades | Polipropileno | Náilon 6.6 | Policarbonato |
|-------------------------|------------------------------------|---------------|------------|---------------|
| Massa Específica | Mgm ⁻³ | 0,90 | 1,14 | 1,06 |
| Módulo de Young | GNm ⁻² | 1,0-1,4 | 1,4-2,8 | 2,2-2,4 |
| Coefficiente de Poisson | — | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Resistência à Tração | MNm ⁻² | 25-38 | 60-75 | 45-70 |
| Condutividade Térmica | Wm ⁻¹ °C | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Coef. Expansão Térmica | x10 ⁻⁶ °C ⁻¹ | 110 | 90 | 70 |
| Absorção de Água | % | 0,03 | 1,3 | 0,1 |
| Temperatura de Fusão | °C | 170 | 260 | 250 |

Tabela 3.2: Propriedades típicas de resinas termorrígidas utilizadas em compósitos, coletadas na literatura (HULL – 1981, TROTIGNON – 1986).

| Propriedades | Unidades | Epóxi | Poliéster | Polimida | Fenólica |
|----------------------------------|------------------------------------|----------|-----------|----------|-----------|
| Massa Específica | Mgm ⁻³ | 1,1-1,4 | 1,2-1,5 | 1,9 | 1,45-1,75 |
| Módulo de Young | GNm ⁻² | 3-6 | 2-4,5 | 10-12 | 6-8 |
| Coefficiente de Poisson | --- | 0,38-0,4 | 0,37-0,39 | 0,4 | -- |
| Resistência à Tração | MNm ⁻² | 35-100 | 40-90 | 45-160 | 20-50 |
| Resistência à Compressão | MNm ⁻² | 100-200 | 90-250 | 130-230 | 160-200 |
| Condutividade Térmica | Wm ⁻¹ °C | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 0,04-0,66 |
| Coef. Expansão Térmica | x10 ⁻⁶ °C ⁻¹ | 60 | 100 | 14 | 5 |
| Absorção de Água | % | 0,1-0,4 | 0,1-0,3 | 0,3-0,6 | 0,4-0,7 |
| Temperatura Máxima de Utilização | °C | 200 | 80 | 450 | 250 |

3.4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA INTERFACE FIBRA-MATRIZ

3.4.1 INTERFACE FIBRA-MATRIZ

CHAWLA (CHAWLA - 1987) define a interface entre duas fases, fibra e matriz polimérica, como a superfície de limitação onde ocorre uma descontinuidade. Esta descontinuidade pode ser nítida ou gradual. Geralmente, a descontinuidade é uma região, bidimensional, pela qual os parâmetros dos materiais, tais como: concentração, estrutura cristalográfica, arranjo atômico, módulo de elasticidade, massa específica e coeficiente de expansão térmica, variam de uma extremidade a outra. Assim, a interface é a região que afeta diretamente as propriedades de um compósito de matriz polimérica reforçada com fibras.

HULL (HULL - 1981), ao abordar a importância da estrutura e propriedades da interface fibra-matriz nas propriedades de compósitos ressalta, que as propriedades elásticas tanto da matriz quanto das fibras são transmitidas pela interface, ou seja, as tensões que atuam na matriz são transmitidas para a fibra pela interface. A Figura 3.8 exemplifica a importância da interface. Na Figura 3.8 (a) se o compósito, representado por camadas alternadas de fibras e matriz, não tiver uma adesão química, física ou mecânica entre as camadas, não resistirá a um carregamento em tração na direção AA', normal ao plano das camadas. A resistência e o módulo na direção paralela as camadas, BB', dependem do modo como a amostra está presa. Se não houver adesão entre as camadas, e as mais externas estiverem simplesmente presas por uma garra [Figura 3.8 (b)], a resistência dessas camadas é limitada uma vez que o carregamento está totalmente aplicada nelas. Por outro lado, se as camadas estão todas mantidas unidas por um grampo [Figura 3.8 (c)] todas suportarão o carregamento e o compósito será, então, mais rígido e resistente. Portanto, para o melhor aproveitamento da alta resistência e rigidez das fibras, estas devem estar fortemente unidas na matriz do compósito.

HERRERA-FRANCO (1992) define a interface entre a fibra e a matriz não como uma descontinuidade das propriedades desses constituintes, mas como um gradiente dessas propriedades. A este gradiente denominou-se "interfase", não que seja considerada

termodinamicamente uma fase, mas é usada para descrever o gradiente na região. A Figura 3.9 ilustra a região da interfase.

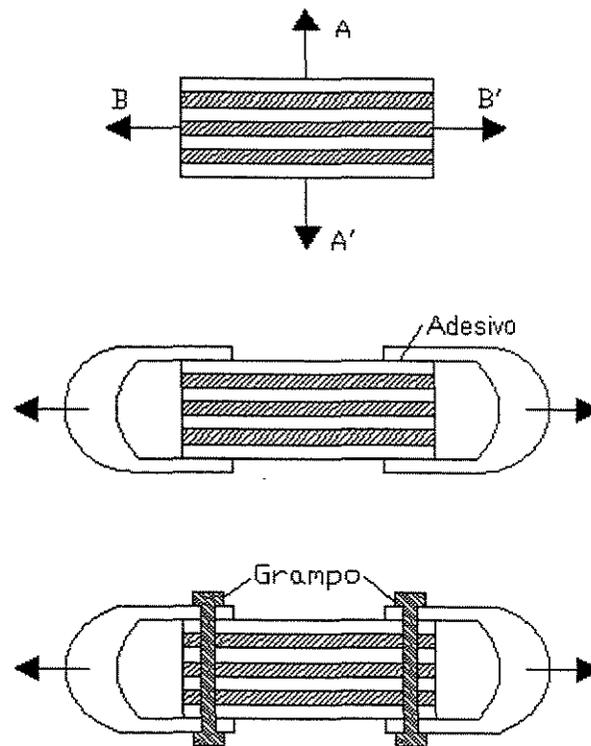


Figura 3.8: Diagrama esquemático de um compósito ilustrando a importância da resistência da adesão da interface (HULL –1981).

A interface de um compósito é, portanto, uma região crítica pois é nesta que se pode ter acúmulo de tensões, dificuldades de adesão, modificações decorrentes de ambientes corrosivos ou de umidade excessiva, e outros fatores que influenciam as suas características. A qualidade dessa interface pode ser determinada por fatores químicos e físicos. Os fatores físicos estão relacionados com a área da superfície e pureza do reforço, molhabilidade da matriz e diferenças nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais constituintes. Os fatores químicos são

relativos à densidade de energia de coesão, propriedades dielétricas, polaridades moleculares, tensões interfaciais, estabilidade oxidativa e fatores que alteram a composição química dos constituintes (COSTA – 1996, HULL –1981).

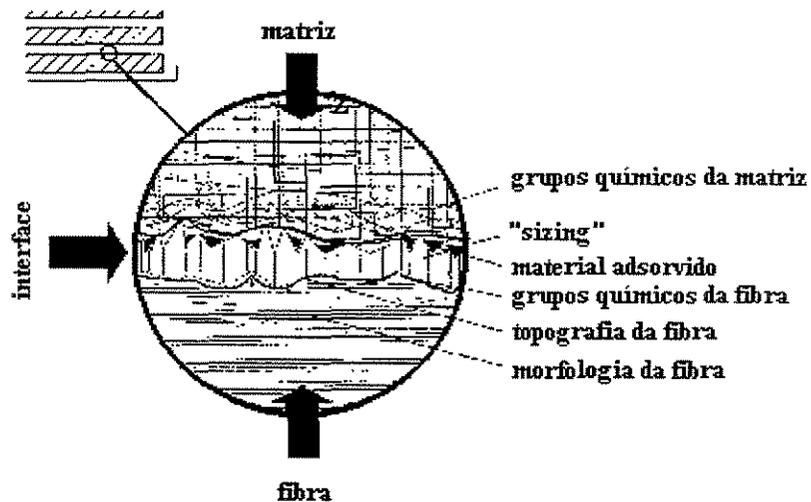


Figura 3.9: Desenho esquemático da região da interfase entre fibra e matriz (HERRERA-FRANCO - 1992).

3.4.2 COMPORTAMENTO MICROMECAÂNICO DE COMPÓSITOS (ASHTON – 1969, JONES – 1975)

A micromecânica estabelece relações entre as propriedades dos materiais constituintes, fibras e matriz polimérica, e as dos compósitos por eles formados. Esta teoria da mecânica é utilizada na engenharia como primeira estimativa de projeto. O desenvolvimento desta análise teórica é feito admitindo-se que:

- a) as fibras estão distribuídas uniformemente na matriz;
- b) adesão perfeita entre as fibras e a matriz;
- c) a matriz não possui vazios;
- d) as cargas aplicadas no compósito são paralelas à direção da fibra;
- e) inicialmente, o compósito está livre de tensões residuais; e
- f) tanto a fibra como a matriz comportam-se como materiais linearmente elásticos.

Pela consideração (b) pode-se escrever que:

$$\varepsilon_f = \varepsilon_m = \varepsilon_c, \quad (3.1)$$

onde ε_f , ε_m , ε_c são as deformações longitudinais da fibra, da matriz e do compósito, respectivamente.

Pela condição (f), a fibra e a matriz são consideradas elásticas. Assim, as respectivas tensões são obtidas pelas seguintes relações de engenharia:

$$\sigma_f = E_f \cdot \varepsilon_f = E_f \cdot \varepsilon_c; \mathbf{e} \quad (3.2)$$

$$\sigma_m = E_m \cdot \varepsilon_m = E_m \cdot \varepsilon_c, \quad (3.3)$$

onde σ_f , E_f são, respectivamente, a tensão e o módulo de elasticidade da fibra e σ_m , E_m são, respectivamente, a tensão e o módulo de elasticidade da matriz.

Considerando que a carga F aplicada no compósito é distribuída pela fibra e matriz, pode-se escrever:

$$F = F_f + F_m ; \text{ ou} \quad (3.4)$$

$$\sigma_c \cdot A_c = \sigma_f \cdot A_f + \sigma_m \cdot A_m ; \quad \text{ou} \quad (3.5)$$

$$\sigma_c = [\sigma_f (A_f / A_c)] + [\sigma_m (A_m + A_c)], \quad (3.6)$$

onde: σ_c é a tensão média no compósito, A_f é a área da seção transversal das fibras e A_m é a área da seção transversal da matriz, com:

$$A_c = A_f + A_m . \quad (3.7)$$

Desde que: $v_f = (A_f / A_c)$ e $v_m = (A_m / A_c)$, a equação (3.6) pode ser escrita como:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot v_f + \sigma_m \cdot v_m = \sigma_f \cdot v_f + \sigma_m \cdot (1 - v_f) \quad (3.8)$$

onde v_f representa a fração volumétrica de fibra no compósito.

Dividindo a equação (3.8) por ϵ_c obtém-se:

$$E_L = E_f \cdot v_f + E_m \cdot (1 - v_f) , \quad (3.9)$$

que é denominada de “Lei das Misturas”.

3.4.3 - MECANISMOS DE FALHA EM COMPÓSITOS

A estrutura e as propriedades da interface fibra/matriz têm função importante no comportamento micromecânico dos compósitos. Os esforços aplicados sobre a matriz são transferidos para as fibras através da interface, tornando-a um fator dominante na tenacidade à fratura de materiais e do mecanismo de propagação de trincas (HULL - 1981).

Os mecanismos de falha da interface baseiam-se nos mecanismos ou teorias de adesão entre fibra e matriz. Portanto, se a adesão não for adequada, a falha ocorrerá preferencialmente na

interface. De um modo geral, a falha pode ou não ocorrer na interface. Se a falha ocorrer na interface é denominada de falha **adesiva**, se ocorrer na fibra ou na matriz é denominada de **coesiva**. Estes mecanismos de falha podem ocorrer simultaneamente ou isoladamente, e promoverem falhas por descolamento (“debonding”) e extração (“pull-out”) de fibras da matriz polimérica, ou influenciar em outros mecanismos, como por exemplo, a delaminação [Figura 3.10] (DA SILVA – 1996, HULL – 1981).

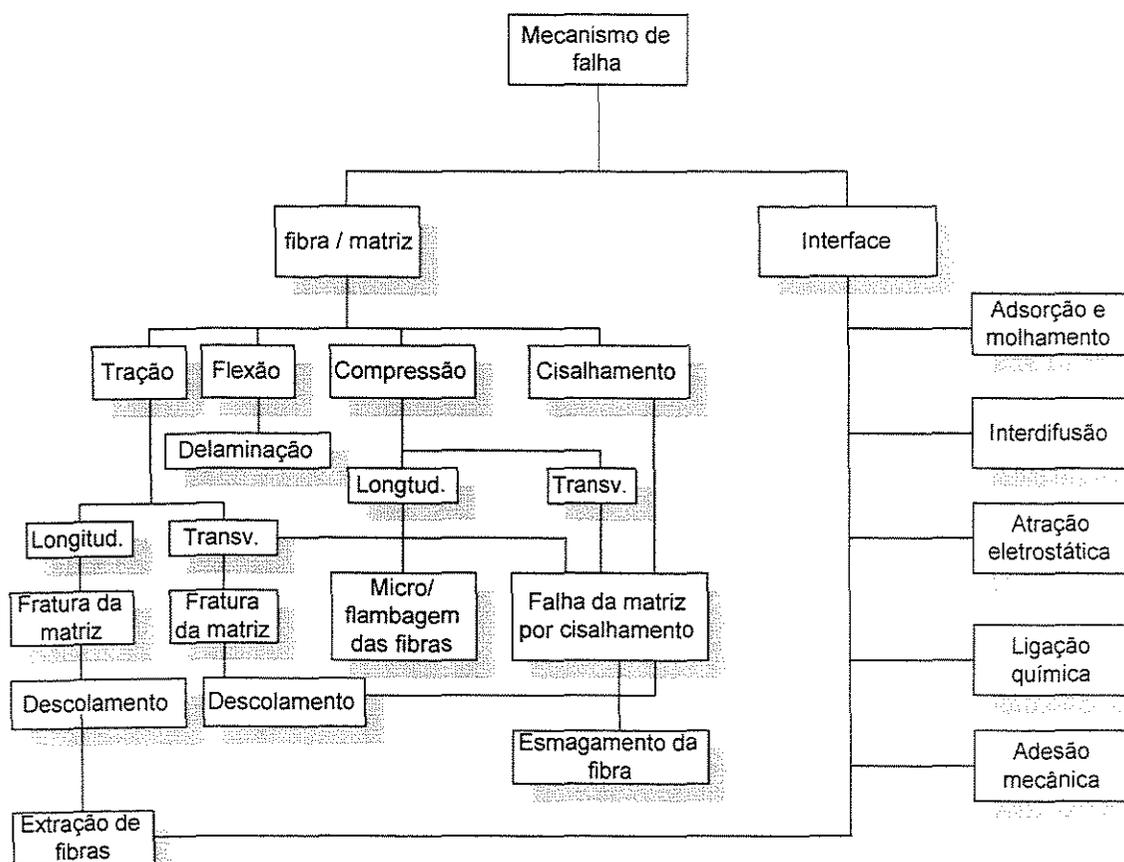


Figura 3.10: Fluxograma da relação entre os mecanismos de falha (DA SILVA – 1996).

3.4.3.1 - MECANISMO DE FALHAS COESIVAS

Devido a sua natureza anisotrópica, os compósitos poliméricos reforçados com fibras, quando submetidos ao carregamento, podem falhar por modos e tipos diferentes, podendo estar diretamente relacionados com a orientação das fibras e direção de aplicação da carga no compósito. As análises dos mecanismos de falhas coesivas envolvem o exame da superfície fraturada ou componentes falhados, podendo-se determinar a origem e as suas possíveis causas (SMITH – 1985).

Os tipos de fraturas em CPRF podem ser: interlaminar, intralaminar e translaminar. A interlaminar descreve a fratura entre as camadas do compósito, enquanto a intralaminar acontece internamente na camada, e a translaminar diz respeito às rupturas transversais às camadas do laminado (SMITH – 1993).

Os modos de falha dos compósitos podem ser por:

a) Fratura da Fibra: Teoricamente, num compósito reforçado unidirecionalmente com fibras, considera-se que todas as fibras têm a mesma resistência, e que a falha ocorre imediatamente após a fratura da fibra. Na prática, entretanto, nem todas as fibras apresentam a mesma resistência, possuindo uma distribuição estatística. Portanto, o que ocorre é a fratura de algumas poucas fibras quando em baixo carregamento, enquanto outras fibras suportam altas cargas sem falhar simultaneamente, podendo ocorrer: (i) descolamento total ou parcial da matriz em volta da fibra fraturada, devido à alta tensão de cisalhamento interfacial na fratura, (ii) início de uma microfratura na matriz devido à alta concentração de tensões no final da fibra fraturada, formando um vazio; (iii) deformação plástica na matriz, particularmente se a matriz for dúctil; e (iv) falha das fibras vizinhas à primeira fibra fraturada, devido à alta concentração de tensões no local da falha (HULL – 1981).

As fibras fraturadas e as microfalhas na matriz ao redor das fraturas possibilitam a formação de uma longa microfalha no compósito. Dependendo da resistência interfacial fibra/matriz, as tensões geradas pela ruptura de uma fibra são capazes de descolar as fibras vizinhas antes mesmo que estas se rompam. A alta resistência das fibras e a baixa resistência

interfacial promovem o descolamento da fibra antes da falha. Com o aumento do carregamento, as fibras continuam falhando em vários pontos do compósito. Assim, com o aumento das fraturas na matriz ocorre a extração das fibras da matriz (“pull-out”) (MASTERS – 1993, SMITH – 1993).

b) **Fratura da Matriz:** ocorre quando uma trinca, ao contornar a fibra, provoca a ruptura completa do compósito, pelo aumento da energia de fratura e, conseqüentemente, da tenacidade. A trinca e suas ramificações originam-se a partir do encontro das mesmas e de uma fibra que, se forem perpendiculares entre si, produzem ramificações paralelas à fibra, ocasionando trincas secundárias, provocando o descolamento entre fibra e matriz. No descolamento das fibras da matriz (“debonding”) as trincas propagam-se paralelamente às mesmas, na matriz ou na interface, dependendo da sua resistência. O descolamento é originado pela ramificação das trincas primárias da fratura intralaminar da matriz ou seja, através de trincas secundárias. O descolamento ocorre quando a resistência da interface é inferior à das fibras. Este descolamento geralmente é seguido do mecanismo de extração de fibras (“pull-out”). Tanto a extração de fibras como o descolamento aumentam significativamente a energia da fratura (MASTERS - 1993, SMITH – 1985).

Embora os mecanismos de descolamento e extração de fibras ocorram em seqüência e levem à falha da interface, os mecanismos de formação são opostos. A extração de fibras ocorre pela incapacidade da trinca formada na fibra propagar-se numa matriz tenaz, promovendo sua extensa deformação. Por outro lado, o descolamento dá-se pela impossibilidade de uma trinca na matriz de propagar-se numa fibra, não havendo extensa deformação da matriz (MASTERS – 1993, SMITH – 1985).

3.4.3.2 MECANISMO DE FALHA ADESIVA

Os mecanismos de falhas adesivas são baseados em observações experimentais e foram desenvolvidos para melhor compreensão da adesão entre os constituintes. O termo **adesão** é geralmente usado para referenciar a atração entre aderente e adesivo, e pode ser definido como um material que, aplicado em uma superfície, propicia a sua junção a uma outra, promovendo resistência à separação, ou seja a adesão é uma manifestação de forças atrativas entre os átomos (DA SILVA – 1996, HULL – 1981).

Num sentido mais amplo e prático, o fenômeno de adesão refere-se ao estabelecimento de uma união entre dois corpos através de suas superfícies em contato. De acordo com a literatura, qualquer fluido que molhe determinada superfície, e que possa em seguida ser convertido em um material resistente mediante resfriamento, evaporação, oxidação, pressão, deve ser considerado como sendo um adesivo para a superfície em questão. O adesivo deve ser capaz de deformar-se durante sua solidificação para evitar que se desenvolvam tensões na junção. As qualidades que um adesivo deve ter são: molhamento, solidificação e suficiente deformabilidade. A descrição do processo pelo qual é formada a junção adesiva pode ser feita com facilidade, mas o estudo dos mecanismos de falha envolvidos são complexos e dependem da natureza e magnitude das tensões, assim como do tipo de junção que determina a distribuição das tensões (ADAMS – 1986, DA SILVA – 1996, HULL – 1981).

3.4.4 ENERGIA DE SUPERFÍCIE

A energia livre interfacial ou tensão interfacial é o excesso de energia livre devido à existência de uma interface, onde existem forças moleculares não balanceadas. A energia livre interfacial específica é o excesso de energia livre por unidade de área de superfície e, no caso de interfaces líquido-vapor ou sólido-vapor, é conhecida como energia livre específica de superfície ou tensão superficial, entendida como uma força interna que tende a reduzir a área superficial a um mínimo (KAELBLE – 1971, KINLOCK – 1986, RODRIGUES – 1985).

FOWKES (FOWKES - 1964) propôs que a energia livre de superfície de uma fase pura, γ pode ser representada pela soma das contribuições decorrentes dos diferentes tipos de forças intermoleculares que atuam nas superfícies ou interfaces, identificando pelo menos sete dessas: uma dispersiva (London); três do tipo polar (Keeson, Debye e ponte de hidrogênio); iônica; covalente; e metálica. A equação aditiva da energia livre de superfície proposta por FOWKES está representada pela equação (3.10), onde os índices se referem, respectivamente, aos tipos de forças descritos neste parágrafo, ou seja:

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^{PK} + \gamma^{PD} + \gamma^{PH} + \gamma^I + \gamma^C + \gamma^M \quad (3.10)$$

Entretanto, SCHULTZ et alli (SCHULTZ - 1977) sugeriram que a energia livre de superfície poderia, normalmente, ser expressa por dois termos, na forma:

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P, \quad (3.11)$$

onde γ^D é o componente da força de dispersão e γ^P é o componente polar (inclui todas os componentes de força não dispersiva).

Diversas aplicações requerem que materiais poliméricos sejam aderentes a outras substâncias. A adesão é uma manifestação das forças atrativas que existem a nível molecular. Essas forças podem ser divididas em: primárias (químicas); quase-químicas (pontes de hidrogênio); e secundárias (Van der Waals). As secundárias incluem as **forças de Keeson**, devido a dipolos permanentes na moléculas, as **forças de Debye**, causada através de uma molécula com dipolo permanente induzindo a molécula vizinha por polarização, e as **forças de London** devido a dipolos instantâneos produzidos pelo movimento de elétrons dentro da molécula (RODRIGUES - 1985).

Junções adesivas fortes podem ser formadas pela atração das forças de Van der Waals ou pelas pontes de hidrogênio. Porém, tais forças decrescem com o inverso da distância à sétima potência exigindo um contato muito íntimo. Entretanto, a molhabilidade de superfícies poliméricas através de adesivos é necessária para o desenvolvimento de juntas adesivas fortes (KINLOCK – 1986, RODRIGUES – 1985).

Cosatuma-se, convenientemente, dividir os materiais em duas classes de valores extremos de energia livre superficial. A energia livre superficial da maioria dos líquidos (excluindo os líquidos metálicos) é menor que 100 dinas/cm. Alguns materiais sólidos, entre eles os metais, os óxidos metálicos, a sílica, o rubi e o diamante possuem energia livre superficial na faixa de 500-5000 dinas/cm. Assim, diz-se que suas superfícies são de alta energia e, conseqüentemente, os líquidos orgânicos e a maioria dos líquidos inorgânicos se espalham com certa facilidade sobre as suas superfícies. Por outro lado, a maioria dos polímeros orgânicos possui uma energia livre superficial inferior a 100 dinas/cm e, desta forma, as suas superfícies são denominadas de baixa energia (RODRIGUES – 1985).

Resultados dos estudos de molhabilidade em sólidos poliméricos de interesse geral estão resumidos na Tabela 3.3, cuja tensão superficial crítica varia com a composição superficial do polímero. Desta forma, em uma série de copolímeros de politetrafluoretileno ao politrifluorcloroetileno, há um acréscimo regular na tensão superficial crítica de molhabilidade (ADAMSON – 1967, BRANDUP – 1975, RODRIGUES – 1985).

Tabela 3.3: Tensão Superficial Crítica (γ_c) de Polímero (RODRIGUES – 1985).

| POLÍMERO | (γ_c) (dina/cm) 20° C |
|------------------------------|--------------------------------|
| Politetrafluoretileno | 18,5 |
| Politrifluoretileno | 22,0 |
| Poli(fluoreto de vinilideno) | 25,0 |
| Poli(fluoreto de vinila) | 28,0 |
| Poli(etileno) | 31,0 |
| Politrifluorcloroetileno | 31,0 |
| Poliestireno | 33,0 |
| Poli(álcool de vinila) | 37,0 |
| Poli(cloreto de vinilideno) | 40,0 |
| Poli(cloreto de vinila) | 40,0 |
| Poli(etileno tereftalato) | 43,0 |

De acordo com a literatura, existe uma faixa de variação da tensão superficial crítica de 40 a 45 dinas/cm para uma série de superfícies ricas em grupos hidroxílicos. Estes valores “ γ_c ” estão razoavelmente próximos daqueles materiais poliméricos que têm superfícies ricas em oxigênio como o do poli(etileno tereftalato). Considerando que as “ γ_c ” para a maioria dos polímeros apresentados na Tabela 3.3 estão bem abaixo da tensão superficial da água (72,8 dinas/cm), todos eles são hidrofóbicos sem molhabilidade relativa à água (RODRIGUES – 1985).

Da Físico-Química de Superfícies, a relação que define a molhabilidade de um líquido “L” em uma superfície sólida “S” utilizando a equação de Young (OWENS – 1969):

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{LS} - \pi_e, \quad (3.12)$$

onde γ_{SV} , γ_{LV} , γ_{LS} e θ são, respectivamente, as tensões superficiais sólido/vapor, líquido/vapor, líquido/sólido e o ângulo de contato θ , sendo π_e o decréscimo da energia livre superficial devido à adsorção de vapor pela superfície.

A molhabilidade é favorecida quando há baixa energia interfacial, ou seja, alta energia superficial do sólido e baixa energia superficial do líquido. Infelizmente, só o ângulo de contato e a energia livre superficial do líquido são susceptíveis a uma determinação experimental direta. Para se entender e estimar a adesão em materiais poliméricos, é necessário e essencial que algumas relações de γ_{SV} e γ_{LS} sejam conhecidas (RODRIGUES – 1985).

Na teoria desenvolvida por FOWKES (OWENS – 1969), a energia livre interfacial de um sistema quando somente atuam as forças de dispersão, é dado por:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d}. \quad (3.13)$$

Considerando $\pi_e = 0$, o que se justifica em superfícies de baixa energia, e ainda utilizando da definição de γ_{SL} dada pela “equação (3.13)” e da equação de Young, que define o ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície sólida, tem-se uma nova expressão para o ângulo de contato somente em função das contribuições das forças de dispersão de cada uma das fases, ou seja:

$$(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_{LV}} \right), \quad (3.14)$$

onde γ_L^d é um parâmetro conhecido para muitos líquidos orgânicos. Assim, é possível com uma simples medida do ângulo de contato e pelo uso da equação (3.14), calcular γ_L^d , onde somente atuam as forças de dispersão.

Para o caso mais geral, onde estão atuando os tipos de forças, as de dispersão e as devido à polaridade superficial, a equação adequada para definir a energia livre interfacial é:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p}, \quad (3.15)$$

onde γ_s^p é o componente da energia livre superficial do sólido devido à polaridade. Desta forma, combinando a equação geral para γ_{SL} e da equação de Young, obtêm-se

$$(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_{LV}} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^p} \left(\frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\gamma_{LV}} \right) \quad (3.16)$$

onde os valores de γ_L^p podem ser determinados a partir dos valores de γ_{LV} e γ_L^d e da equação (3.11).

Para o caso de dois líquidos diferentes, onde os valores de γ_L^d e γ_L^p sobre uma superfície sólida são conhecidos, as medidas do ângulo de contato podem ser obtidas utilizando-se o seguinte sistema de duas equações e duas incógnitas γ_s^p e γ_s^d :

$$(1 + \cos \theta_1) = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_{L1}^d}}{\gamma_{LV1}} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^p} \left(\frac{\sqrt{\gamma_{L1}^p}}{\gamma_{LV1}} \right); \quad \text{e} \quad (3.17)$$

$$(1 + \cos \theta_2) = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_{L2}^d}}{\gamma_{LV2}} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^p} \left(\frac{\sqrt{\gamma_{L2}^p}}{\gamma_{LV2}} \right), \quad (3.18)$$

onde os índices 1 e 2 referem-se a cada um dos líquidos utilizados.

Da solução deste sistema de equações, os componentes da energia livre superficial do sólido, devido às forças de dispersão e a polaridade superficial, podem ser estimados e da sua somatória, por analogia com a equação (3.11), estabelecer os valores da sua energia livre superficial, definida pela seguinte expressão:

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad . \quad (3.19)$$

Este método, utilizado para calcular a energia livre superficial dos sólidos poliméricos, é denominado “Método de Owens e Wendt” (OWENS – 1969).

3.4.5 INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

As partículas presentes em uma fase líquida podem mover-se com facilidade, através de distâncias mais ou menos longas. O mesmo não ocorre com uma fase sólida. As partículas que compõem uma fase sólida encontram-se em posições praticamente fixas. Deste modo, as propriedades interfaciais que são devidas à mobilidade das partículas na fase sólida não são observadas. Assim, contrariamente às superfícies líquidas, as superfícies sólidas não se contraem e são muito irregulares e heterogêneas (KAELBLE – 1971, RODRIGUES- 1985).

Como as líquidas, as superfícies sólidas possuem determinada energia livre interfacial. Entretanto, no caso dos sólidos, a resistência ao aumento da superfície não é devida unicamente à energia livre interfacial, mas inclui uma contribuição devida às forças elásticas presentes no sólido. Assim, o termo **tensão superficial**, quando empregado como referência a sólidos, ainda equivale à energia livre interfacial. Porém, somente em casos especiais a energia livre interfacial poderá ser identificada com a energia necessária para estender a superfície do sólido, ou com a força por unidade de comprimento necessária para impedir decréscimo espontâneo da área da interface. A maior parte dos dados numéricos sobre a energia livre interfacial de sólidos é obtida por meio de cálculos teóricos. No procedimento mais simples, admite-se que apenas os átomos vizinhos mais próximos interagem. Quando um átomo se desloca, algumas ligações são rompidas. Durante a evaporação de um átomo todas as ligações são rompidas; sendo assim, a energia livre interfacial é uma fração calculável da energia livre de evaporação. A estrutura de interfaces sólidas pode ser estudada por vários métodos entre os quais estão a espectroscopia de infravermelho, a ressonância magnética nuclear, a ressonância paramagnética eletrônica e as microscopias óptica e eletrônica (DA SILVA – 1996).

Assim, a interface líquido-sólido engloba fenômenos em que a ligação entre substâncias se faz através de teorias, como: **teoria de adsorção e molhamento**, **teoria de interdifusão**, **teoria de atração eletrostática**, **teoria de adesão química** e **teoria de adesão mecânica**. Inclui também como um caso especial, os aspectos de **coesão** e **auto-adesão**. No caso especial, o aspecto de **coesão** está ligado ao fenômeno em que as partículas de uma mesma substância são mantidas juntas por forças de valências primária e secundária, gerando uma atração molecular. No caso da **auto-adesão**, é a capacidade de duas superfícies adjacentes do mesmo material formarem em uma forte ligação que evita a sua separação uma vez em contato (DA SILVA – 1996).

3.4.5.1 TERMODINÂMICA DAS SUPERFÍCIES.

A molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido pode ser medida experimentalmente pelo ângulo de contato. A Figura 3.11 mostra, esquematicamente, o perfil de uma gota de um líquido espalhado sobre a superfície de um sólido e os componentes de energia livre de superfície associados. Colocando uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida podem-se observar dois fenômenos: ou o líquido espalha-se inteiramente sobre a superfície, ou permanece na forma de gota possuindo um ângulo de contato definido entre a fase líquida e a fase sólida [Figura 3.11] (BASCOM – 1987, HULL – 1981).

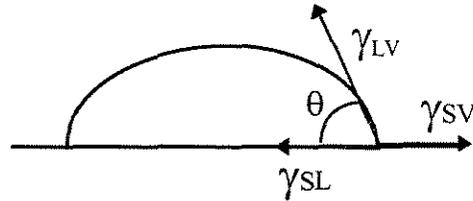


Figura 3.11: Interface Sólido-Líquido: Ângulo de Contato θ ; γ_{SL} : Energia interfacial sólido-líquido; γ_{SV} : Energia interfacial sólido-vapor saturado; e γ_{LV} Energia interfacial líquido-vapor saturado (DA SILVA – 1996).

A variação de energia livre superficial ΔG^S acompanhada de um pequeno deslocamento do líquido, tal que a mudança da área de interface do sólido coberto seja ΔA , e não considerando a adsorção de vapor pela superfície, é dada por:

$$\Delta G^S = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV^0})\Delta A + \gamma_{LV^0} \cos(\theta - \Delta\theta)\Delta A . \quad (3.20)$$

No equilíbrio:

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G^S}{\Delta A} \cong 0, \quad \text{ou seja,} \quad (3.21)$$

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} (\gamma_{SL} - \gamma_{SV^0}) + \gamma_{LV^0} \cos(\theta - \Delta\theta) \cong 0 \quad (3.22)$$

Desprezando os termos diferenciais de segunda ordem, tem-se

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV^0} + \gamma_{LV^0} \cos\theta = 0, \quad \text{ou} \quad (3.23)$$

$$\gamma_{LV^0} \cos\theta = \gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} \quad (3.24)$$

Em virtude da atração existente entre as moléculas de duas fases em contato entre si, no caso sólido-líquido, é necessário realizar um trabalho para separar as duas fases. Este trabalho refere-se à área unitária, e é denominado **trabalho termodinâmico de adesão**. À temperatura e pressão constantes, o trabalho termodinâmico de adesão, “ $\omega_{adesão}^T$ ”, para separar as fases sólido-líquido é dado por:

$$\omega_{adesão}^T = \gamma_{SV^o} + \gamma_{LV^o} - \gamma_{SL} . \quad (3.25)$$

Considerando a definição de trabalho de adesão e combinando-a com a equação (3.25), tem-se uma nova relação para definir o trabalho de adesão, isto é:

$$\omega_{adesão}^T = \gamma_{LV^o} (1 + \cos \theta) . \quad (3.26)$$

A equação (3.26) é conhecida como a equação de Young-Dupré. Esta equação é de grande utilidade pois relaciona duas grandezas determináveis (γ_{LV^o} e θ) com relativas facilidade e precisão (RODRIGUES – 1985).

Analisando a equação (3.26), observa-se que:

$$\text{para } \theta = 0^\circ, \rightarrow \cos \theta = 1, \rightarrow \omega_{adesão}^T = 2\gamma_{LV^o},$$

isto é, o ângulo de contato é igual a zero quando o trabalho de adesão sólido líquido iguala ou supera o trabalho de coesão do líquido. Em outras palavras, o líquido espalha-se na superfície sólida quando as forças de atração sólido-líquido igualam ou superam as forças de atração líquido-líquido.

Para $\theta = 180^\circ$ tem-se que $\cos \theta = -1$ e $\omega_{adesão}^T = 0$. Este é o caso limite no qual não há adesão entre as duas fases. Observando as Figuras 3.12 a 3.14, conclui-se que o ângulo de contato é uma medida conveniente de molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido.

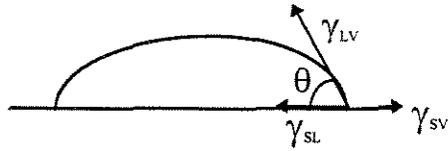


Figura 3.12:- Interface sólido - líquido ($\theta < 90^\circ$) (DA SILVA – 1996).

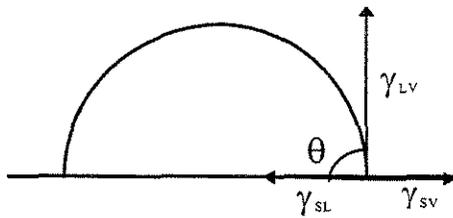


Figura 3.13:- Interface sólido líquido ($\theta > 90^\circ$) (DA SILVA – 1996).

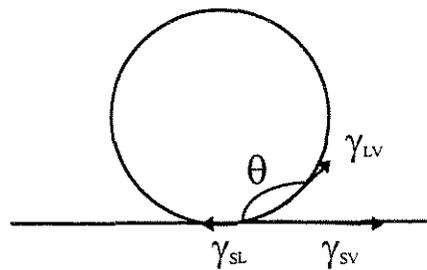


Figura 3.14:- Interface sólido-líquido ($\theta = 180^\circ$) (DA SILVA – 1996).

3.4.5.2 TEORIA DE INTERDIFUSÃO

A teoria de interdifusão de Voyutskii considera que é possível formar a adesão entre dois sistemas poliméricos pela difusão das suas moléculas, de uma superfície a outra, como ilustra a Figura 3.15. A resistência de ligação depende da quantidade de entrelaçamento molecular e do número de moléculas envolvidas. A interdifusão pode ser promovida pela presença de solventes e plastificantes e a difusão dependerá da conformação molecular e dos constituintes e da facilidade de movimentação molecular. A interdifusão explica os resultados mecânicos obtidos na adesão de fibras recobertas com polímeros antes da incorporação da matriz polimérica (DA SILVA – 1996, HULL – 1981).

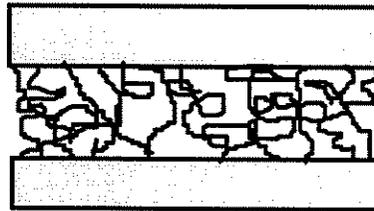


Figura 3.15. Esquema da teoria da interdifusão (DA SILVA – 1996).

3.4.5.3 TEORIA DE ATRAÇÃO ELETROSTÁTICA

Esta teoria aplica-se aos sistemas que contêm componentes polares, responsáveis pelo mecanismo inicial de adesão na interface por forças de atração eletrostática. Com passar do tempo, sob ação da temperatura, há mobilidade molecular suficiente para promover o processo de difusão entre as fases. As forças de atração entre duas superfícies, uma de carga positiva e a outra

negativa, como nas interações ácido-base e ligações iônicas, são responsáveis pela resistência de adesão da interface. Embora a atração eletrostática não seja a maior contribuição para a resistência final de adesão dos compósitos fibra-matriz, esta tem importante função no modo como os agentes de ligação são depositados nas superfícies das fibras de vidro. A superfície da fibra pode apresentar, também, propriedades aniônicas e catiônicas, dependendo dos óxidos do vidro e do pH da solução aquosa utilizada na aplicação do silano. Assim, se silanos funcionalmente iônicos são utilizados, espera-se que os grupos funcionais catiônicos sejam atraídos para a superfície aniônica e vice-versa [Figura 3.16] (DA SILVA – 1996, HULL – 1981).

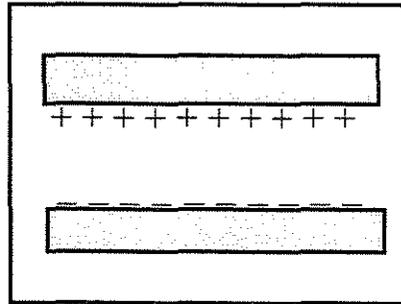


Figura 3.16: Esquema teórico da atração eletrostática (DA SILVA – 1996).

3.4.5.4 TEORIA DA ADESÃO QUÍMICA

Esta teoria é de interesse especial em estudos com materiais CPRF, pois explica o porquê da utilização de silanos e titanatos, como agentes de ligação, nos compósitos de fibras de vidro com resinas poliméricas, ou do tratamento de superfície, com a formação de grupos reativos, em compósitos com fibras de carbono. A adesão química é formada entre um grupo funcional da superfície da fibra e com um grupo, quimicamente compatível, na matriz

[Figura3.17]. Na fibra de carbono, grupos funcionais ativos como: $-\text{CO}_2$, $-\text{C}-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$ podem ser formados na superfície por processos oxidativos, como tratamento térmico em atmosfera de oxigênio ou tratamento em ácido nítrico ou outra solução oxidante, e outros. Os grupos funcionais formam-se preferencialmente, nas margens e defeitos nos planos basais (DA SILVA – 1996, HULL – 1981).

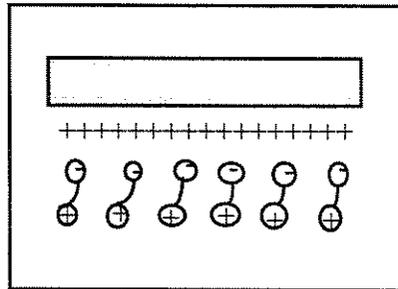


Figura 3.17: Esquema teórico da adesão química (DA SILVA – 1996).

3.4.5.5 TEORIA DA ADESÃO MECÂNICA

Adesão mecânica é o tipo de adesão onde não há formação de ligação química entre o substrato e aderente. É o mecanismo mais comum. A junção se dá através da penetração do adesivo em forma líquida nos poros, fissuras e rugosidade do substrato, que posteriormente se solidifica através da evaporação do solvente, ou por reação química, formando pontos de adesão mais fortes onde se consegue a ancoragem do aderente [Figura 3.18] (DA SILVA – 1996, HULL – 1981).

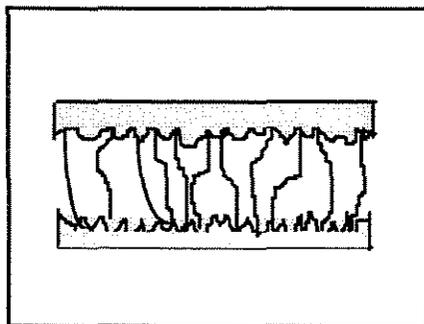


Figura 3.18: Esquema da adesão mecânica (DA SILVA – 1996).

3.5. TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE DE FIBRAS DE CARBONO

Desde os primeiros desenvolvimentos e aplicações de compósitos poliméricos reforçados com fibras, a fraca adesão entre os seus constituintes tem sido tratada como um problema fundamental a ser solucionado. No caso das fibras de carbono, que possuem excelentes propriedades mecânicas, a eficiência de transferência dessas características para seus compósitos de aplicação estrutural não tem sido bem sucedida devido a fraca adesão entre fibra e matriz. Os valores de resistência ao cisalhamento interlaminar são baixos e este efeito é mais acentuado quando as fibras utilizadas são do tipo alto módulo (HM). O grau de adesão dessas fases, por sua vez, depende da qualidade e estado da superfície da fibra (DONNET – 1997).

A caracterização completa das fibras de carbono é também essencial nos estudos de modificação das suas superfícies, pois fornece conhecimentos sobre a quantidade e natureza dos átomos e grupos funcionais presentes, que podem ser introduzidos nas superfícies da FC e suas reatividades. É necessário, também, ter conhecimento da área da superfície, da distribuição e dimensão dos poros e microporos, das energias de superfície e suas variações na absorção de diferentes gases e líquidos e da estrutura interna e da superfície (DONNET – 1990).

A partir destas constatações, diversas pesquisas têm sido realizadas, com diferentes tipos de tratamentos, com o objetivo de promover a adesão entre os constituintes e estudar os efeitos dessas modificações.

As primeiras pesquisas foram decorrentes de experimentos realizados com a oxidação de negro de fumo (NF), que alteravam a sua natureza inicial hidrofóbica para hidrofólica, melhorando assim a sua adesão com materiais poliméricos, indicando que com a fibra de carbono o mesmo resultado poderia ser obtido (KALNIN – 1985b).

3.5.1. ESTRUTURA DOS POROS E ÁREA DA SUPERFÍCIE DAS FIBRAS DE CARBONO

Como mencionado anteriormente, a área da superfície da FC é um parâmetro importante que tem influência direta na interação entre os materiais constituintes do compósito, fibras e matriz. Este parâmetro é variável podendo aumentar o seu valor utilizando-se tratamento superficiais. A superfície da fibra de carbono é composta também de poros e microporos internos à superfície, que favorecem o enfraquecimento da resistência da fibra. Conseqüentemente, o conhecimento tanto da área quanto da estrutura porosa (forma, dimensão e distribuição dos poros) da superfície da FC é fundamental na determinação da adesão interfacial e da resistência das fibras (DONNET – 1990).

A presença de poros nas FC têm sido estudada utilizando-se técnicas de raios-X. Acredita-se que as fibras de carbono sejam compostas de planos basais grafiticos na forma de microfibrilas com imperfeições de empilhamento. Estas imperfeições de empilhamento aumentam os espaços vazios entre as microfibrilas formando os poros e vazios. Estes poros estão presentes em todos os tipos de FC variando apenas na quantidade. As fibras de resistência (HS) apresentam poros de dimensões pequenas; porém, numerosos, enquanto que as FC tratadas em temperaturas mais elevadas (tipos: IM e HM) os poros são maiores mas em quantidades menores. Os poros são aculeiformes e com diâmetros entre 1 e 2 μm . Portanto, o tratamento térmico tem

influência na estrutura porosa da FC. Esta estrutura pode ser estudada por medições da massa específica e pela absorção de diferentes gases e vapores (DONNET – 1990, JOHNSON – 1985).

A área da superfície das fibras de carbono depende da natureza do material precursor, da temperatura de tratamento térmico e do tipo de tratamento de superfície utilizados. Geralmente, as FC a partir de PAN (FC-PAN) têm uma seção transversal uniforme e de superfície lisa e, portanto, uma menor área de superfície que as FC a partir de rayon que apresenta seções transversais irregulares e superfícies rugosas [Figura 3.19]. Entre as FC-PAN, observa-se que os valores da área de superfície diminuem com o aumento da temperatura de tratamento térmico e aumentam quando as superfícies são tratadas por processos oxidativos (JOHNSON – 1985).

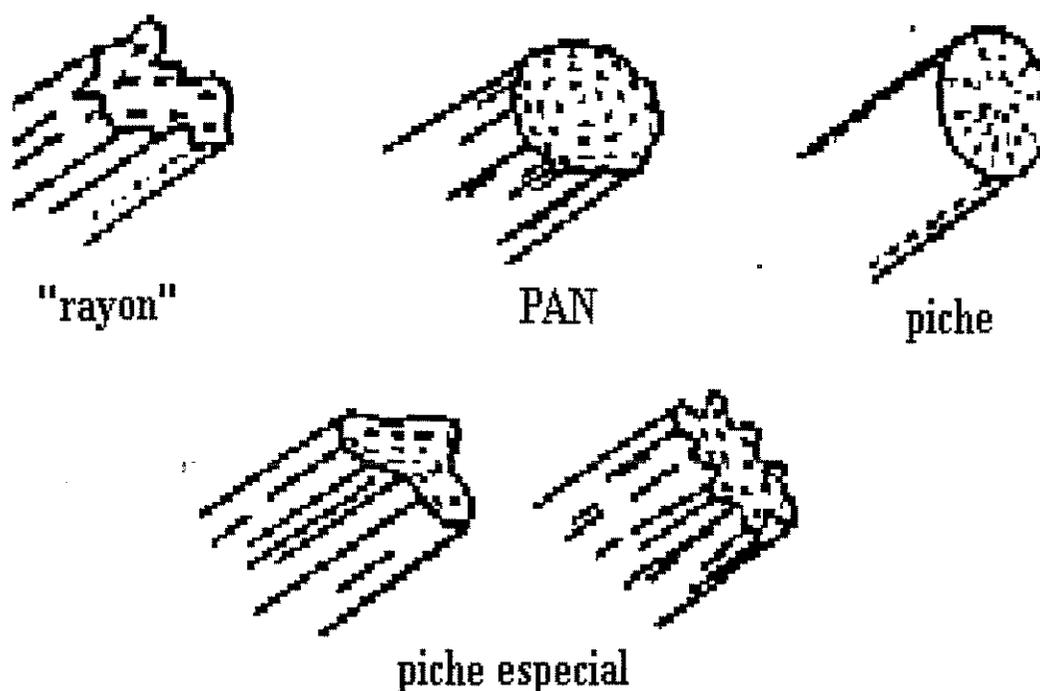


Figura 3.19: Tipos de seções transversais de fibras de carbono (BAHL – 1984).

3.5.2 - SUPERFÍCIE QUÍMICA DOS CARBONOS

Segundo BOEHM et alii (BOEHM – 1990), a superfície química do carbono é determinada pelos grupos superficiais que contêm oxigênio e hidrogênio. Os sítios ativos dos grupos são átomos de carbono superficiais, como ilustra a Figura 3.20. As concentrações desses átomos diminuem com o aumento da dimensão e perfeição das camadas em consequência, por exemplo, de tratamento a altas temperaturas (grafitização). Os átomos superficiais de carbono, produzidos por pirólise e carbonização de hidrocarbonetos puros, são saturados pelo hidrogênio que formam um complexo C(H) muito estável. Os tratamentos oxidativos produzem grupos funcionais na superfície que podem ser de natureza ácida ou básica (HÜTTINGER – 1990).

Os dois tipos de óxidos de superfície formados, de natureza ácida ou básica, dependem das condições de reação utilizada. Óxidos superficiais básicos são formados quando a superfície do carbono, após degaseificação entre 900 e 1000°C, é exposta ao oxigênio na presença de umidade ou ácidos aquosos após resfriamento à temperatura ambiente. O carbono adquire propriedades de troca aniônica. Quando o carbono é oxidado entre 300 e 400°C formam óxidos superficiais ácidos e observa-se troca catiônica em dispersões aquosas (BOEHM – 1990).

Yue et alii (YUE – 1999), ao estudarem a oxidação de fibras de carbono por processo eletroquímico, verificaram que ocorria uma perda de massa contínua durante o processo. Essa perda de massa estava associada ao seguinte mecanismo: os sítios ativos na superfície da fibra são oxidados formando, progressivamente, grupos contendo oxigênio, C-OH, C=O, COOH e, finalmente, evolução de CO₂, como mostra a ilustração da Figura 3.21 .

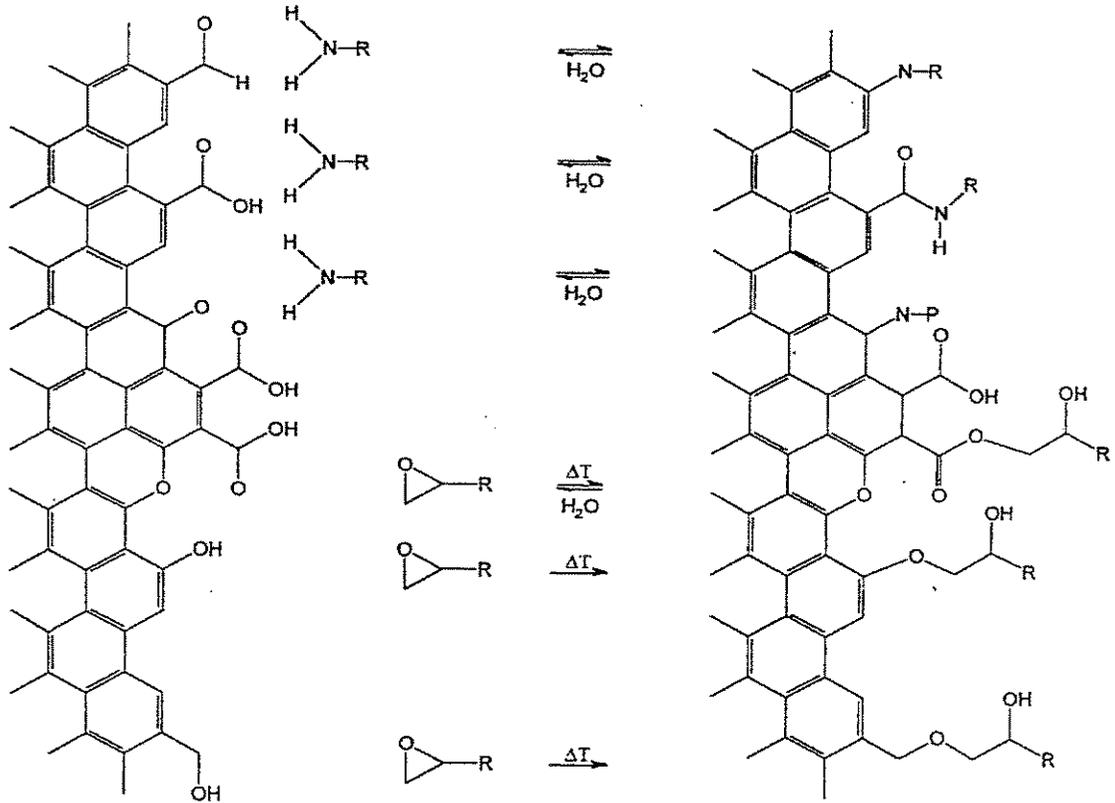


Figura 3.20: Óxidos superficiais da superfície do carbono (FITZER – 1987b).

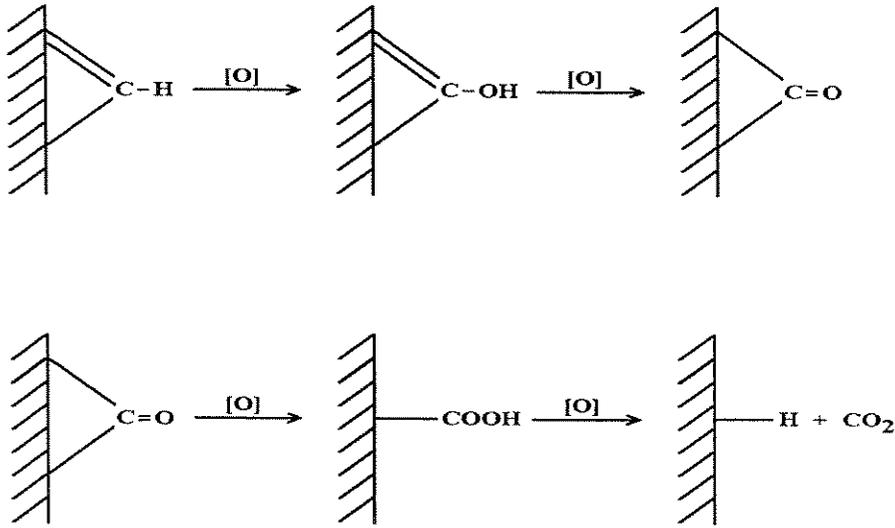


Figura 3.21: Mecanismo da reação de oxidação da superfície da fibra de carbono por processo eletroquímico descrito por YUE (YUE – 1999).

3.5.3 - TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE DAS FC

Existem diferentes tipos de tratamentos utilizados para modificar a superfície da fibra de carbono. A maior parte destes tratamentos envolvem o processo de oxidação, sendo, em grande parte, processos laboratoriais. Esses processos favorecem a formação de grupos funcionais oxigenados na superfície da FC, que promoverão a adesão na matriz polimérica. Em princípio, têm-se os seguintes processos oxidativos: (i) oxidação com gás seco; (ii) oxidação líquida; e (iii) oxidação eletrolítica (COSTA – 1996, DONNET – 1990).

Independente do processo ser por oxidação ou não, Kalnin e Jäger sugerem que o tratamento da superfície da fibra de carbono seja classificada de acordo com os seguintes critérios:

- fase gasosa ou líquida;
- temperatura de processo baixa (<150°C) ou elevada (>400°C);
- processo químico ou eletroquímico; e
- se o tratamento resulta em perda ou ganho de massa (KALNIN – 1985b).

Os processos de tratamento de superfície das FC podem, de uma forma geral, ser classificados em oxidativos e não oxidativos. Os processos oxidativos são subdivididos em: fase gasosa, a baixa ou elevada temperatura, em ar ou outro gás, com ou sem catalisador; e fase líquida via reação química ou eletroquímica. Os processos não oxidativos são subdivididos em: "wiskerization", "grafting"; e deposição pirolítica. A Figura 3.22 ilustra esta classificação (DONNET – 1990).

PEEBLES (PEEBLES – 1995) aborda os tratamentos de superfície via plasma, oxidação anódica, eletrodeposição e por recobrimento, como tipos de processos, além dos oxidativos em fase gasosa e líquida.

Pode-se acrescentar à lista de tipos os processos de modificação de superfícies de FC por descarga corona estudados por CERNAK et alii (CERNAK – 1985) e, também por DESIMONI et alii (DESIMONI – 1994, DESIMONI – 1997).

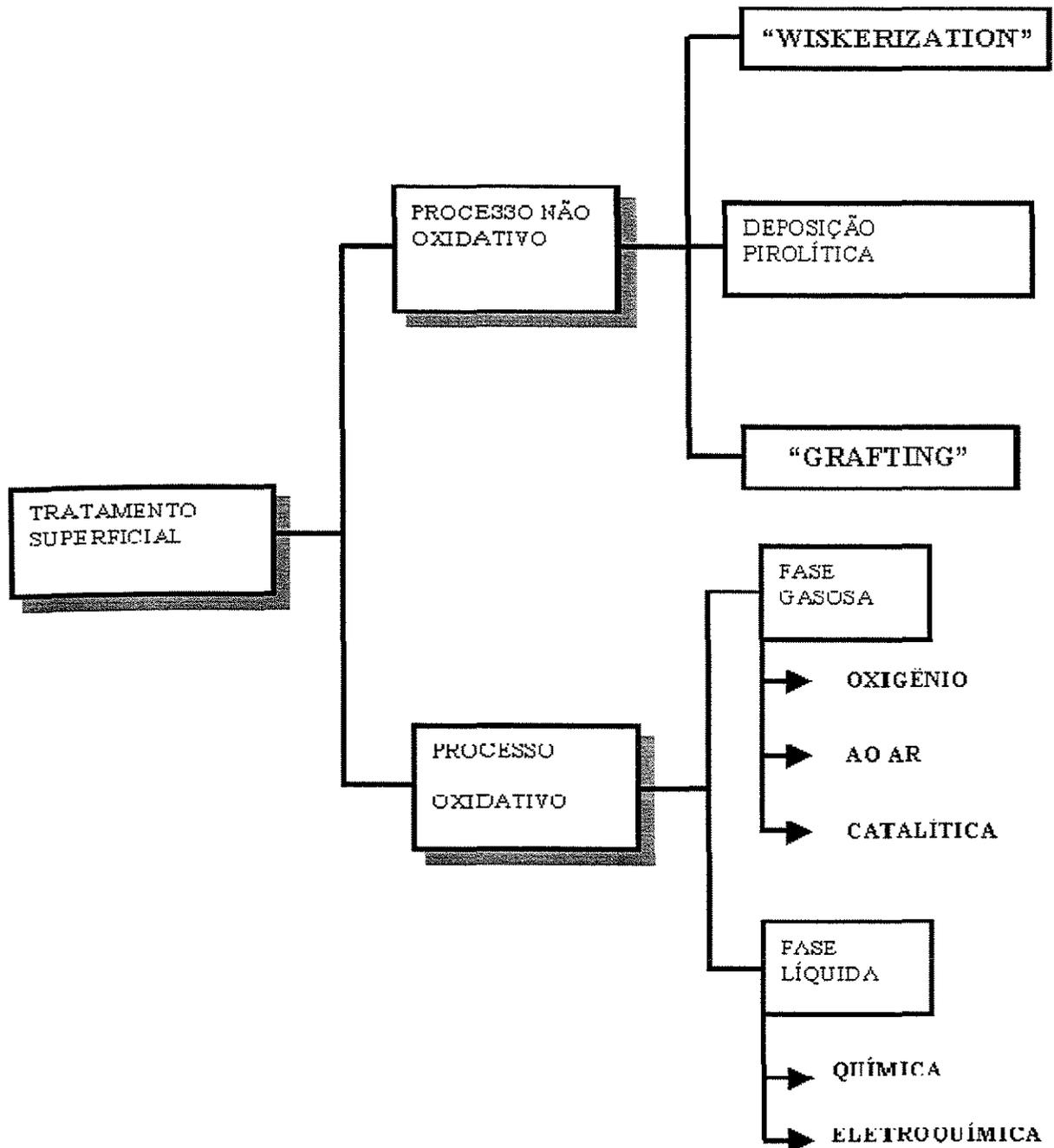


Figura 3.22: Classificação dos tipos de tratamento de superfície das fibras de carbono (DONNET – 1990).

3.5.3.1 - OXIDAÇÃO GASOSA

O processo de oxidação gasosa pode ser em ar, oxigênio, ou gás contendo oxigênio (como o ozônio ou dióxido de carbono), na presença ou não de catalisador. O tratamento também pode ser realizado em baixa ou alta temperatura. Os tratamentos a altas temperaturas são mais drásticos, causando corrosão e degradação excessivas na superfície das FC. O processo de oxidação gasosa mais simples consiste na passagem das fibras por um forno, na faixa de temperatura entre 400 e 500°C. Este tratamento é também de baixo custo porém, não é muito eficiente (DONNET – 1990).

Os tratamentos oxidativos em ar ou oxigênio para serem efetivos na modificação das superfícies das FC e, por conseguinte, melhorar o desempenho mecânico dos seus compósitos, são conduzidos em temperaturas entre 400 e 600°C. Ocorrem nas fibras de carbono degradações e perdas de massa consideráveis. Somado a estes inconvenientes sabe-se que as FC, acima de 400°C e atmosfera de oxigênio, oferecem grande risco de ignição espontânea. Termogramas com FC-PAN tipos HS e HM, com aquecimento de 5°C.min⁻¹, mostraram que as temperaturas de ignição dos dois tipos de fibras são inferiores a 700°C (BASCOS – 1987, DONNET – 1997).

Gases contendo oxigênio ou misturas de gases (CO₂, O₃) têm sido utilizados na oxidação de FC com bons resultados nas propriedades dos compósitos. Outro processo oxidativo utiliza catalisadores como: óxidos de cobre, chumbo e vanádio que causam corrosões superficiais e temperaturas relativamente baixas (DONNET – 1990).

3.5.3.2 OXIDAÇÃO LÍQUIDA

Os tratamentos oxidativos líquidos podem ser via reação química ou eletroquímica. No processo químico utilizam-se agentes oxidantes tais como: ácido nítrico, permanganato ou dicromato de potássio, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e persulfato de potássio. É um processo mais brando que os oxidativos em fase gasosa. Entretanto, causam também danos e degradações nas fibras de carbono. Este tipo de tratamento tem sido amplamente estudado por oferecer diversas possibilidades de variação dos parâmetros de processo como: concentração das soluções, misturas de soluções, tempo, condições de temperatura e pressão, e etc. e influenciar nas superfícies das FC e no desempenho de seus compósitos. Porém, estes processos são pouco utilizados em plantas contínuas de produção de FC por inviabilidade econômica (COSTA – 1996, DONNET – 1997).

O processo de oxidação líquida via reação eletroquímica ou processo de oxidação anódica, consiste basicamente de uma célula eletrolítica, onde a fibra é o anodo e o catodo é uma placa de grafite, sendo ambos imersos em uma solução eletrolítica. Este processo tem sido de grande interesse industrial pois permite produção de fibra de carbono tratado por processo contínuo (COSTA – 1996, DONNET – 1997).

Estudos realizados por DONNET e GUILPAIN (DONNET – 1989) e por EHRBURGER e DONNET (EHRBURGER – 1980), estabeleceram que fibras de carbono comerciais tratadas por oxidação anódica aumentavam as resistências ao cisalhamento dos seus compósitos. Apresentaram esquema de processo contínuo de oxidação com as fibras atuando como catodo e como anodo. As fibras catódicas não mostraram evidências de oxidação da superfície. Entretanto, foram incorporados oxigênios nas fibras anódicas. Os principais grupos superficiais formados na superfície da fibra são: **C-O**; **C-OH**; **C-Cl**; **C=O**. A Tabela 3.4 exemplifica a resistência ao cisalhamento da interface fibra-matriz de fibras Torayca T-300 tratadas com diferentes eletrólitos e diferentes tempos sob condições entre 750 a 800 mA numa densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} (DONNET – 1990, PEEBLES – 1995).

Tabela3.4: Resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos reforçados com fibras T-300 com diferentes tratamentos (DONNET – 1990).

| Eletrólito | Tempo de Tratamento (s) | τ (MPa) |
|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Não Tratada | --- | 76,1 |
| NH₄HCO₃ | 9 | 85,7 |
| NaOH | 12 | 84,4 |
| NaOH | 18 | 84,4 |
| H₂SO₄ | 9 | 82,5 |
| H₂SO₄ | 36 | 79,1 |
| H₂SO₄ | 72 | 77,4 |

* τ é a resistência ao cisalhamento interlaminar.

3.5.3.3 "WISKERIZATION"

Este processo consiste na nucleação e crescimento de "wiskers", monocristais de alta resistência, de compostos como o carbeto de silício (SiC), dióxido de titânio (TiO₂) e nitreto de silício (Si₃N₄), na superfície da FC, perpendicular ao eixo da fibra. As propriedades dos compósitos dependerá da quantidade e distribuição dos "wiskers" na superfície das FC. Este

tratamento, apesar dos excelentes resultados, não é utilizado comercialmente por ser de alto custo e de difícil controle do processo (DONNET - 1990).

3.5.3.4 RECOBRIMENTO DA SUPERFÍCIE DA FC COM POLÍMEROS E MATERIAIS ORGÂNICOS - ELETRODEPOSIÇÃO

Trabalhos experimentais têm sido realizados para melhorar a adesão interfacial fibra-matriz utilizando-se técnicas de recobrimento das FC com materiais poliméricos como: polidivinilbenzeno, poliamida, poliimida, organosilanos e outros. Os requisitos principais para que o material seja utilizado como recobrimento são: a capacidade de ser fixado à superfície da fibra de carbono por ligação covalente ou iônica e a compatibilidade com a resina (DONNET – 1990).

No processo de eletrodeposição ou eletropolimerização, forma-se uma camada pela deposição de materiais poliméricos na superfície da FC. Na eletropolimerização, os monômeros são polimerizados numa célula eletrolítica e, na eletrodeposição o polímero pré-formado migra para a superfície da fibra (DONNET – 1990).

3.5.3.5 TRATAMENTO VIA PLASMA

A química da superfície da fibra de carbono pode ser modificada utilizando-se plasmas a baixa potência com NH_3 , N_2 , F_2 , CF_4 , Ar ou ar. Em todos os casos, o plasma afeta apenas poucas camadas moleculares (aproximadamente 10nm). O tempo de tratamento é na ordem de 15 a 30 segundos, similar aos tratamentos eletroquímicos, indicando possível utilização em processo contínuo. Os gases NH_3 e N_2 formam grupos aminas e o ar grupos carboxílicos e hidroxílicos na FC. Atualmente, os estudos com plasmas têm sido para relacionar os efeitos causados pelo processo e o envelhecimento das fibras tratadas (DONNET – 1994, JONES – 1990, PEEBLES – 1995).

3.5.3.6 TRATAMENTO CORONA

O tratamento por descarga corona tem sido muito utilizado na modificação da superfície de materiais poliméricos, tanto em laboratórios de pesquisas quanto nas indústrias. O equipamento basicamente consiste de dois eletrodos, um em forma de "T" invertido que é alimentado por uma corrente alternada de alta voltagem e outro aterrado. O filme polimérico passa entre os dois eletrodos que podem ser ajustados para diminuir ou aumentar a distância entre eles (KINLOCK - 1986, RODRIGUES - 1985).

Ainda no campo dos polímeros, diversos estudos foram realizados variando parâmetros como: intensidade de corrente, distância entre os eletrodos e tempo de exposição e, então, medindo as características de adesão (ADAMSON - 1967, AMOUROUX - 1982, FOURCHE - 1995, OWENS - 1975).

No campo de aplicação das fibras de carbono em compósitos, o tratamento corona tem sido estudado, principalmente por CERNAK et alii (CERNAK - 1985) e DESIMONI et alii (DESIMONI - 1994, DESIMONI - 1997). A variedade de dispositivos e condições experimentais tem prejudicado a obtenção de informações com relação ao mecanismo de descarga corona de alta voltagem em fibras de carbono. As fontes corona podem ser a.c. ou d.c.. Na descarga corona a.c., os eletrodos e a amostra estão bem próximas (poucos milímetros) enquanto que na d.c. utiliza-se um intervalo maior. A Figura 3.23 ilustra o dispositivo corona d.c. utilizado por DESIMONI et alii para estudos de modificação da superfície da fibra de carbono (DESIMONI - 1994).

No trabalho conduzido por CERNAK et alii (CERNAK - 1985), fibras de carbono foram tratadas ao ar e condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente, utilizando-se processo de descarga corona positiva. Neste processo, as fibras de carbono são utilizadas como catodo, com voltagem entre 2 e 3 kV, e intensidade de corrente entre 15 e 80 μ A. O trabalho mostrou que o processo aumenta a energia livre de superfície das fibras até 20% do valor para a amostra sem tratamento e que esse valor é mantido mesmo com a continuidade do processo.

Entretanto, as fibras tratadas apresentaram danos significativos com diminuição no diâmetro na razão de 3-4 μm por hora.

DESIMONI et alii (DESIMONI – 1994, DESIMONI – 1997) utilizaram processo de descarga corona negativa em condições de pressão e temperatura ambiente, variando a mistura nitrogênio/oxigênio do fluxo de gás utilizado. Verificaram que o processo resulta em fibras de carbono com concentração de oxigênio de até 13,8%, atribuída aos grupos C=O, C-OH e COOH; e concentração de nitrogênio de até 12,3 %, sob a forma de grupos =C=NH, ϕ -NH- ϕ , ϕ -N=N- ϕ . Verificaram também, que as fibras tratadas não apresentaram danos significativos.

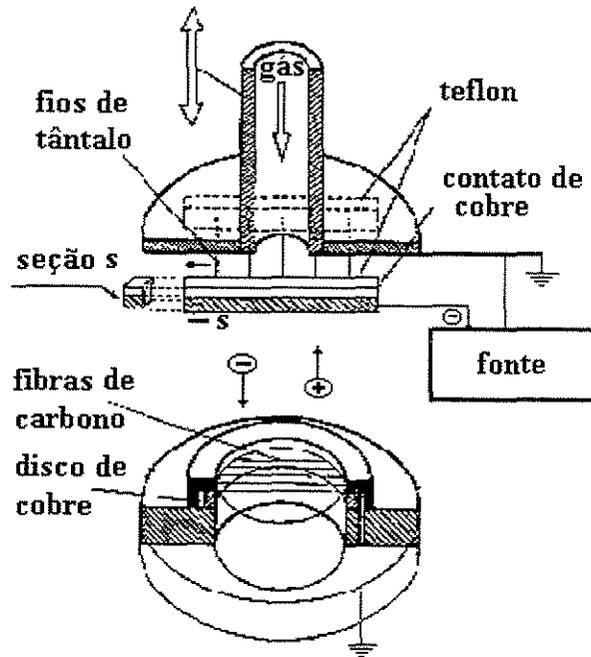


Figura 3.23: Ilustração do dispositivo de descarga corona d.c. (DESIMONI – 1994).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve o equipamento de tratamento de superfície de fibras de carbono por descarga corona, projetado e construído para o presente estudo, assim como os materiais, com as respectivas propriedades, e os métodos de caracterização utilizados para o estudo das modificações físicas e/ou químicas da superfície das fibras de carbono.

4.1. MATERIAIS

4.1.1. FIBRAS DE CARBONO

Para este trabalho foram utilizadas as fibras de carbono Torayca T-300, de procedência da empresa japonesa Toray, de alta resistência à tração (HS), sem tratamento superficial, fornecido na forma de filamentos contínuos (“roving”), com 3000 filamentos (em média), com diâmetro médio de cada filamento de 7 μm , cujas propriedades estão mostradas na Tabela 4.1 (LEE – 1997, PARDINI – 1990).

Tabela 4.1: Propriedades da FC Torayca T-300 (LEE – 1997, PARDINI – 1990).

| Propriedades / Unidades | Valores da T-300 |
|--|------------------|
| Tensão de ruptura (σ), GPa | 3,65 |
| Módulo de Young (E), GPa | 231 |
| Elongação na ruptura (ϵ), % | 1,5 |
| Massa específica (ρ), gcm^{-3} | 1,75 |

4.1.2. RESINA POLIÉSTER

Para a confecção dos corpos de prova de compósitos foi utilizada a resina poliéster fornecida pela empresa Valglass. A resina foi caracterizada utilizando-se as seguintes técnicas: (i) espectroscopia na região do infravermelho (DUTRA – 2000a); (ii) análise dinâmico-mecânica (LOURENÇO – 2000); (iii) análise termogravimétrica; e (iv) calorimetria diferencial de varredura.

A análise espectrométrica foi realizada na Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE-AQI), São José dos Campos, utilizando-se o espectrômetro FTIR SPECTRUM 2000 PERKIN, e a amostra foi analisada como filme líquido. As principais absorções encontradas, associadas a uma provável atribuição estão em: 3080 cm^{-1} (grupo C-H aromático); 2985 cm^{-1} (grupo CH_2CO); 1727 cm^{-1} (grupo C=O éster); $1599, 1579, 1494\text{ cm}^{-1}$ (grupo C-C aromático); 1449 cm^{-1} (grupos CH_2 e C-C aromático); 1381 e 1354 cm^{-1} (grupo CH_3); $1285, 1158, 1122, 1069$ e 1039 cm^{-1} (grupo CO); e $847, 778, 744$ e 703 cm^{-1} (grupo CH- substituição aromática). Este conjunto de absorções, associado ao seu formato, caracteriza a presença de poliéster contendo grupos ftalato. O espectro obtido encontra-se no anexo A [Figura A.1].

A análise dinâmico-mecânica da resina poliéster utilizada foi realizada na Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço, utilizando-se o analisador térmico TA2100 TA INSTRUMENTS e o módulo DMA-983. As amostras (duplicatas) de dimensões aproximadas ($10,3 \times 8,9 \times 2,7\text{ mm}$) foram presas nas garras verticais serrilhadas, com torque de 2lb/in e distância entre as garras igual a 10 mm, e aquecidas a $3^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até 200°C , frequência 1 Hz, amplitude de oscilação 0,30 mm, correção de comprimento 0,25, constante de Poisson 0,34. O gráfico DMA [Figura A.2 do anexo A] mostra a variação do módulo de armazenamento E' (ordenada esquerda), o módulo de perda E'' (ordenada direita) e $\tan\delta$ (ordenada direita interna) em função da temperatura (abscissa). A temperatura de transição vítrea, T_g , do poliéster é evidenciada pela queda no módulo E' e máximos das curvas E'' e $\tan\delta$.

A análise termogravimétrica (TGA) e a análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Tecnologia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, utilizando equipamento UNIVERSAL V23C TA INSTRUMENTS. O gráfico de TGA-DTA [Figura A.3 do Anexo A] foi obtido utilizando-se

amostra de 19,3897 mg, com rampa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 700°C. O gráfico da análise DSC obtido com 15,58 mg de amostra da resina poliéster está mostrado na Figura A.4 do Anexo A.

As principais características da resina poliéster obtida na literatura (DA SILVA – 1996) estão listadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2:- Principais Propriedades da Resina Poliéster (DA SILVA – 1996).

| Propriedades / Unidades | Valores |
|---|----------------|
| Resistência à Tração (σ), MPa | 78,0 |
| Módulo em Tração (E), GPa | 2,3 |
| Elongação (ϵ), % | 0,034 |
| Resistência a Flexão (σ_f), MPa | 87,0 |
| Módulo em Flexão (E_f), GPa | 2,6 |
| Elongação (ϵ), % | 0,026 |
| Massa Específica (ρ), g/cm³ | 1,2 |

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

4.2. PROCESSOS

4.2.1. PROCESSO DE TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA

O equipamento corona empregado neste estudo foi projetado e construído utilizando-se a literatura disponível para tratamento de filmes poliméricos (ADAMSON – 1967, AMOUROUX – 1982, BLYTHE – 1978, BRIGGS – 1983, OWENS – 1975, STRADAL – 1975) e estudos publicados de modificação de superfície de fibras de carbono por esse processo (CERNAK – 1985, DESIMONI – 1994, DESIMONI – 1997).

O dispositivo foi projetado para descarga corona d.c. com uma fonte de até 10 kV e 30 mA e tem acoplado um motor de passo para proporcionar tratamento contínuo das fibras de carbono. A Figura 4.1 ilustra, esquematicamente, o dispositivo corona utilizado.

O estudo foi conduzido ao ar e em condições de temperatura e pressão atmosférica ambientes. Os parâmetros como distância entre eletrodos (15 e 20 mm) e tempo de exposição foram variados, mantendo-se constante a voltagem.

Foi observado que a distância mínima entre os eletrodos, neste dispositivo e nas condições utilizadas, é de 15 mm. Para distâncias inferiores ocorrem centelhas entre os eletrodos que, pela literatura (DESIMONI – 1994, DESIMONI – 1997), devem ser evitadas para não causar danos significativos nas superfícies das fibras de carbono.

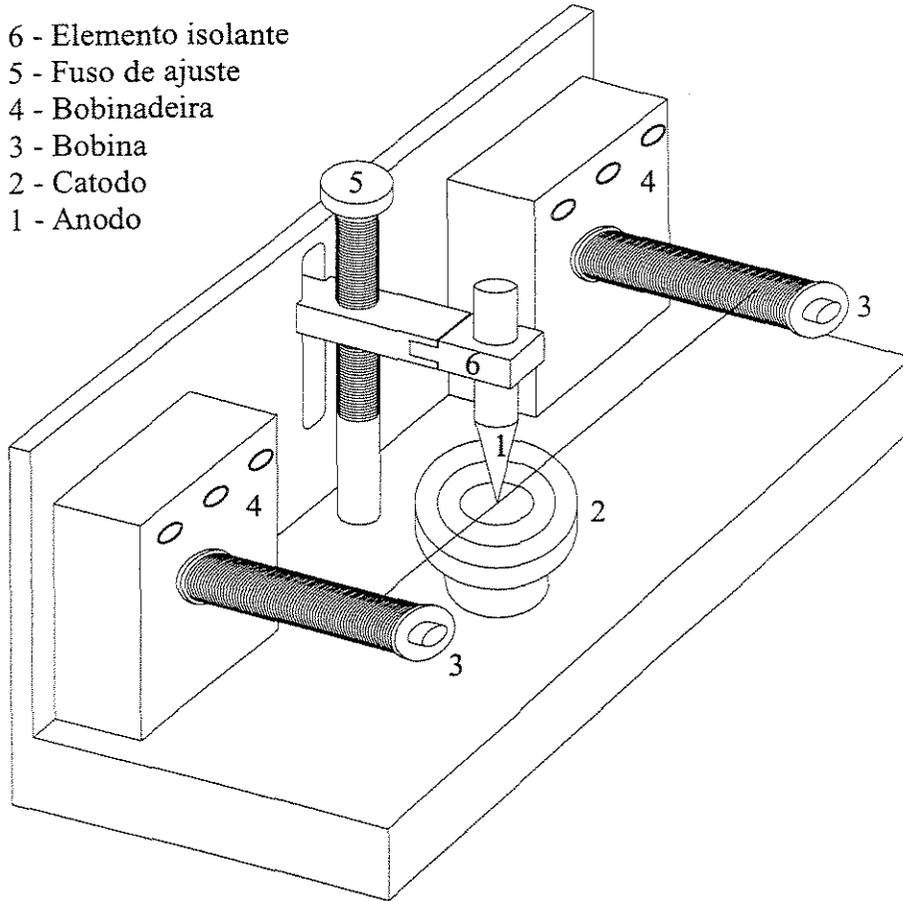


Figura 4.1: Desenho esquemático do dispositivo corona utilizado.

4.2.2. PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO

O compósito de resina poliéster reforçado com fibras de carbono foi preparado de acordo com os procedimentos de obtenção de laminados unidirecionais, descritos nas referências (DA SILVA – 1996, FERREIRA – 1992, PARDINI – 1990). Estes procedimentos descrevem as seguintes etapas de processo: (i) preparação do pré-impregnado unidirecional; (ii) polimerização; e (iii) corte e usinagem final.

Na primeira etapa, as fibras de carbono são alinhadas unidirecionalmente numa placa metálica coberta previamente com uma folha de teflon. Em seguida, é feita a impregnação das fibras com a mistura de resina poliéster e catalisador de cura (MEK- metil etil cetona, 1,5 % em massa de resina). As fibras impregnadas são então cobertas por um plástico perfurado (“mayler”) e com auxílio de um rolete é feita a retirada do excesso de resina. Ao final, o pré-impregnado é cortado na largura e comprimento desejados, de modo a formar o que se denomina de lâminas. As lâminas são dispostas em camadas, na direção desejada em um molde apropriado. Em seguida o molde com o material é conduzido para a etapa de cura a temperatura ambiente por 4 horas. A espessura do compósito é função do número de camadas empilhadas.

Finalmente, o material é retirado do molde e são feitos o corte e a usinagem final das amostras.

A fração volumétrica de fibras do compósito obtido é de 53% e foi determinada de acordo com o procedimento de digestão química da matriz polimérica (CARLSSON – 1987) e da seguinte equação:

$$v_f = \frac{\rho_m w_f}{\rho_f w_m + \rho_m w_f} \quad (4.1)$$

onde ρ_f e ρ_m referem-se às massas específicas da fibra e da resina poliéster, respectivamente; e w_f e w_m são, respectivamente, as massas de fibras e resina no ensaio.

4.3. CARACTERIZAÇÃO

As fibras de carbono, antes e após tratamentos, foram caracterizadas utilizando-se as seguintes técnicas: ensaios de resistência à tração; análise por espectroscopia de infravermelho; espectroscopia Auger; microscopia eletrônica de varredura; determinação das características de molhabilidade (ângulo de contato, trabalho de adesão e energia de superfície); resistência ao cisalhamento interfacial; e ensaios dinâmico-mecânico e de flexão em quatro pontos de seus compósitos.

4.3.1. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO

Os ensaios para a determinação da resistência à tração das fibras de carbono têm como objetivos: (i) estudar o comportamento das fibras em resistência à tração submetidas a diferentes condições de tratamento de superfície; e (ii) comparar os valores de resistência a tração e módulo de elasticidade das fibras de carbono com e sem tratamento.

Os ensaios de resistência à tração em monofilamentos das fibras de carbono foram realizados na máquina de tração Instron, modelo 1130, com célula de carga de 50gf do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA), com velocidade de ensaio de 2,5mm/min.

Os diâmetros das fibras foram medidos, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) tipo Zeiss modelo DSM-950, operado em 15 kV, do CTA/IAE, e os valores foram obtidos pela medidas na tela do microscópio e de medidas realizadas nas micrografias.

Na preparação dos corpos-de-prova, para ensaios de tração em monofilamentos, as fibras foram montadas em recortes de cartolina [Figura 4.2], com tamanho útil do corpo-de-prova de 2,5 cm., de acordo com a norma ASTM D-3379/75. Para a montagem dos corpos-de-prova, os monofilamentos são fixados nos recortes de cartolina (cartão), através de cola de secagem rápida do tipo nitrocelulose da “Aerobrás”, com o cuidado de montar o monofilamento em

perfeito alinhamento com o centro do cartão e evitar vestígio de cola ao longo do seu comprimento a fim de eliminar interferências nos resultados do ensaio. Os ensaios são realizados somente vinte quatro horas após a montagem dos monofilamentos nos cartões, permitindo, desta forma, uma perfeita aderência entre a cola, o cartão e o monofilamento. Na realização dos ensaios, o cartão com o filamento é fixado por meio de garras de pressão na máquina de tração “Instron”. Uma vez fixado o cartão, as laterais da cartolina são cortadas deixando somente o monofilamento como ligação entre as garras. Em seguida, aplica-se carga em tração até a ruptura do monofilamento, obtendo-se o gráfico característico de tensão versus deformação, com o qual se pode calcular a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade utilizando-se os dados obtidos do gráfico, do valor medido da seção transversal do monofilamento e das equações clássicas da engenharia (DA SILVA – 1996).

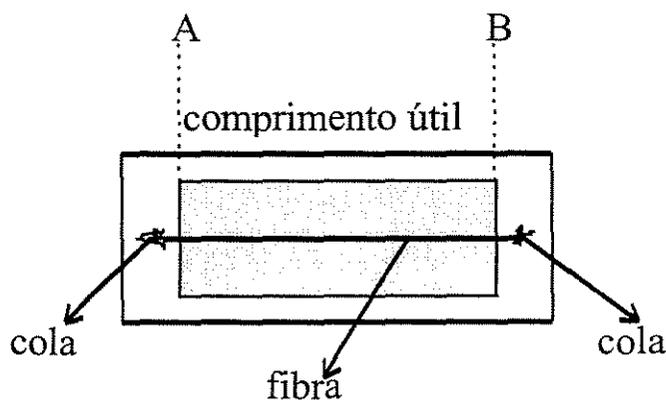


Figura 4.2: Desenho ilustrativo do corpo-de-prova para ensaio de tração de monofilamento (DA SILVA – 1996).

4.3.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho (IR) é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de materiais devido às características de alta sensibilidade, medidas rápidas, novas técnicas de amostragem e capacidade de processar dados. Entretanto, existem limitações, por exemplo, a análise de materiais opacos, altamente absorventes da radiação. Isto se deve ao fato que a maioria das técnicas de análises existentes detectam radiações transmitidas ou refletidas pela amostra. No caso de materiais altamente absorventes de radiação, a menos que diluídos, praticamente toda a radiação incidente é absorvida conduzindo a pouca radiação transmitida/refletida que alcança o detetor, o que estimula o desenvolvimento de novas técnicas (DUTRA – 1999).

As técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) são as mais utilizadas na caracterização de superfícies de fibras submetidas a diversos tipos de tratamento. Entre as técnicas FTIR, são recomendadas a de refletância atenuada (ATR), de refletância difusa (DRIFT), microscopia FTIR e detecção acústica (PAS) (PANDDEY – 1993, YANG – 1991).

Na espectroscopia ATR, a radiação que passa através do cristal reflete totalmente na sua superfície interna. Quando um material que absorve radiação seletivamente é colocado em contato com um cristal, o feixe penetrará numa camada fina da superfície da amostra e perderá energia naqueles comprimentos de onda, onde o material absorve. A intensidade é atenuada, ou seja, ocorre a refletância total atenuada. Em outras palavras, será produzido um espectro de superfície. Bom contato entre a amostra e o cristal é essencial. Em um experimento DRIFT, a radiação difusamente espalhada é coletada por espelhos e direcionados ao detetor. Espectros de refletância externa como os obtidos por DRIFT apresentam vantagem sobre a refletância interna como ATR, por não existir o problema de contato óptico (GRAF – 1987, PANDDEY – 1993, URBAN – 1989). A microscopia FTIR é essencialmente uma técnica para a análise de micro amostras ou áreas específicas de uma amostra, exemplo: fibras bicomponentes. O microscópio FTIR promove o exame visual e documentação da área que foi exposta à radiação IR. Este poder de combinação da imagem visual com o poder analítico da espectroscopia FTIR confere o sucesso à esta técnica. Ambos os modos, transmissão e reflexão, são permitidos (DUTRA –

1997a, PANDDEY – 1993, REFFNER – 1987). A técnica PAS utiliza detecção do sinal acústico de uma amostra gerada por absorção de radiação modulada. A amostra é colocada numa pequena câmara, a qual um microfone é acoplado. Radiação modulada é focalizada sobre a amostra, e certas frequências que correspondem ao espectro de absorção do material são absorvidas. A radiação absorvida causa flutuações de temperatura da superfície (ISHIDA – 1987, PANDDEY – 1993).

As análises espectrométricas das fibras de carbono, antes e após tratamento corona, foram realizadas no Laboratório Instrumental (CIN) da Divisão de Química (AQI) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA) de São José dos Campos. Foi utilizado o espectrofotômetro Spectrum 2000 Perkin-Elmer com microscópio (modo: Reflexão). A técnica utilizada foi a microscopia FTIR que tem sido amplamente utilizada na caracterização de fibras de carbono submetidas a diferentes tipos de tratamentos de superfície (BOEHM – 1990, DEL'ARCO – 1997, MATHUR – 1994, ZIELKE - 1996).

O FTIR Spectrum 2000 Perkin-Elmer foi calibrado conforme procedimento interno do Laboratório, ou seja, por meio da análise IR direta do filme de poliestireno, filme-padrão (DUTRA – 1997b).

Para a utilização do microscópio, acessório do FTIR SPECTRUM 2000 PERKIN-ELMER, é utilizado o comando *set up* (para o ajuste de condições de análise), direcionando o feixe para este acessório. Em seguida, o detetor do microscópio é resfriado com a colocação de aproximadamente quatro funis de nitrogênio líquido. Colocam-se inicialmente 2 funis, espera-se borbulhar até parar (estabilizar), cerca de 2 minutos. Preenche-se novamente com mais 2 funis, esperam-se mais 2 minutos para fechar, dando tempo das câmaras serem preenchidas, e não haver pressão (DUTRA – 1999).

Liga-se o microscópio e o “joy stick”, espera-se o auto-ajuste, e focaliza-se o espelho (“gold mirror”) com a luz visível, havendo uma troca para o feixe do IR quando se pede o sinal de fundo (“background”). O microscópio é calibrado quando se faz a análise com o espelho de ouro (“gold mirror”), peça adequada à análise de reflexão por microscopia, por apresentar reflexão total, não permitir espalhamento, mantendo sistema de foco. As condições utilizadas para a análise segundo a técnica de transmissão foram: região de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução 4,

ganho 1, 40 varreduras. As condições da técnica de microscopia por reflexão: região de 4000 a 700 cm^{-1} , resolução: 8 cm^{-1} , ganho 1, energia: 2600 e 128 varreduras (DUTRA – 1999).

Para obtenção de alguns espectros foi necessário o uso de comando para melhorar a apresentação das bandas, tais como alteração de escala de transmitância (Auto Y) e suavização de ruídos (“smooth”), fator 9 (DUTRA – 1999).

As condições ambientais, embora não tenham influência significativa no resultado da análise, durante a sua execução mantiveram-se dentro do previsto, ou seja, temperatura: $25^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa $55\% \pm 10\%$ UR, condições descritas no Manual Operacional da Qualidade Laboratorial – Laboratório Instrumental -(MOQL IAE/AQI/AQI-C/CIN 1/2) (GRUPO CIN - 1999).

Para a análise das fibras, no Laboratório Instrumental (CIN), adotou-se o seguinte critério de utilização de técnicas e interpretação de resultados. Basicamente, as amostras da fibra de carbono sem tratamento, utilizadas como referência, foram analisadas segundo as técnicas de transmissão (pastilha de brometo de potássio – KBr e de superfície - microscopia FTIR), para avaliação de possíveis alterações espectrométricas, decorrentes do tratamento corona dado às amostras (DUTRA – 1999).

Os espectros FTIR obtidos foram interpretados com base na posição, forma, intensidade das principais absorções ou bandas observadas, e com auxílio de tabelas de absorção de grupos funcionais e das coletâneas de espectros disponíveis, conforme literatura (FITZER – 1987b, HUMMEL – 1985, ISHITANI – 1983, KOTOVA - 1986, PANDDEY – 1993, PAPIRER – 1978, RANDEY – 1998, SELLITTI – 1990, SIMMS – 1994, SMITH – 1979, TAKAHAGI – 1984, TSAI – 1995, YANG – 1995).

4.3.3. ESPECTROSCOPIA POR ELÉTRONS AUGER (AES)

A técnica de espectroscopia por elétrons Auger (AES) permite obter informações fundamentais da composição atômica e molecular da superfície da fibra de carbono. Esta investigação elementar ocorre devido à interação de elétrons de alta energia com os átomos na superfície das fibras e abaixo desta. A energia destes elétrons é tal que restringe a emissão dos elétrons das primeiras trinta ou quarenta camadas do material. Permite verificar se ocorreu a incorporação ou não de oxigênio ao longo das superfícies dos filamentos de fibras de carbono (BASCOM – 1987).

Os métodos de análise de superfície de sólidos dependem se a interação entre as partículas/radiações excitadas ocorrem na proximidade da superfície ou através da amostra, profundidade entre 0,4 a 40 nm, e, correspondentemente, se os sítios de origem das partículas/radiações emitidas estão próximas da superfície ou distribuída ao longo do volume. Os processos possíveis de excitação de superfície sólida e os produtos de emissão estão ilustrados na Figura 4.3.

Na técnica de análise por espectrometria de elétrons Auger, a excitação é dada por elétrons e a emissão por elétrons Auger. Como exemplo, a Figura 4.4 ilustra o modelo atômico do ${}^{56}_{26}\text{Fe}$, como núcleo e as camadas eletrônicas K, L, M de níveis energéticos E_K , E_L , E_M . Um elétron primário incidente colide com um elétron da camada K. O espaço antes ocupado por este elétron é preenchido por outro de outra camada, por exemplo: L. A energia $E_K - E_L$ que é liberada pode ser transmitida dois modos: (i) como energia característica de raios X (método de microanálise eletrônica por raios X); e (ii) como energia transferida para outro elétron (isto é, um elétron da camada M) que é, então, emitida de sólido com uma energia característica aproximadamente igual a $E_K - E_L - E_M$. Esse processo é denominado efeito Auger. A representação do sistema de medição AES está ilustrado na Figura 4.5 (GÜNTER – 1986).

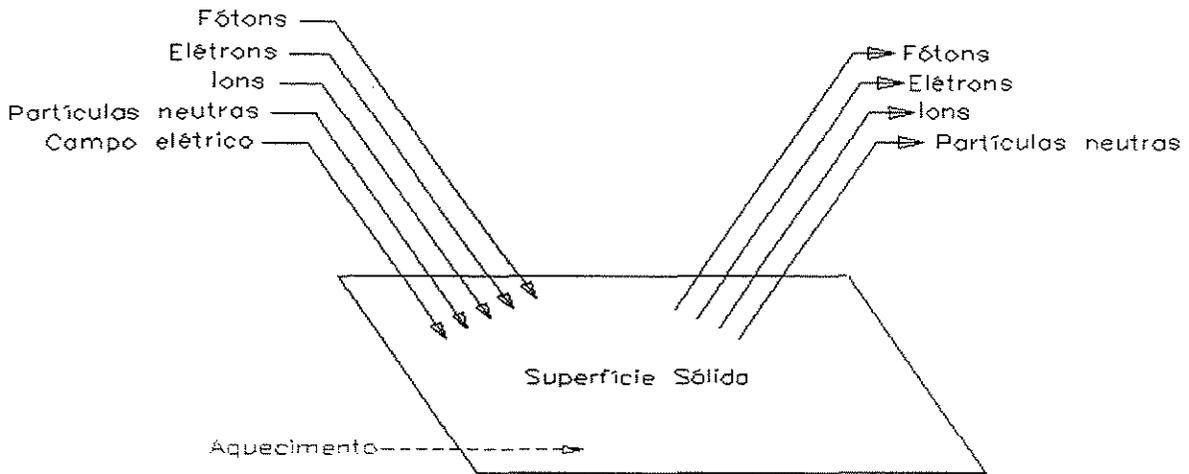


Figura 4.3: Processos de excitação possíveis na superfície de sólidos e os produtos de emissão (GÜNTER – 1986).

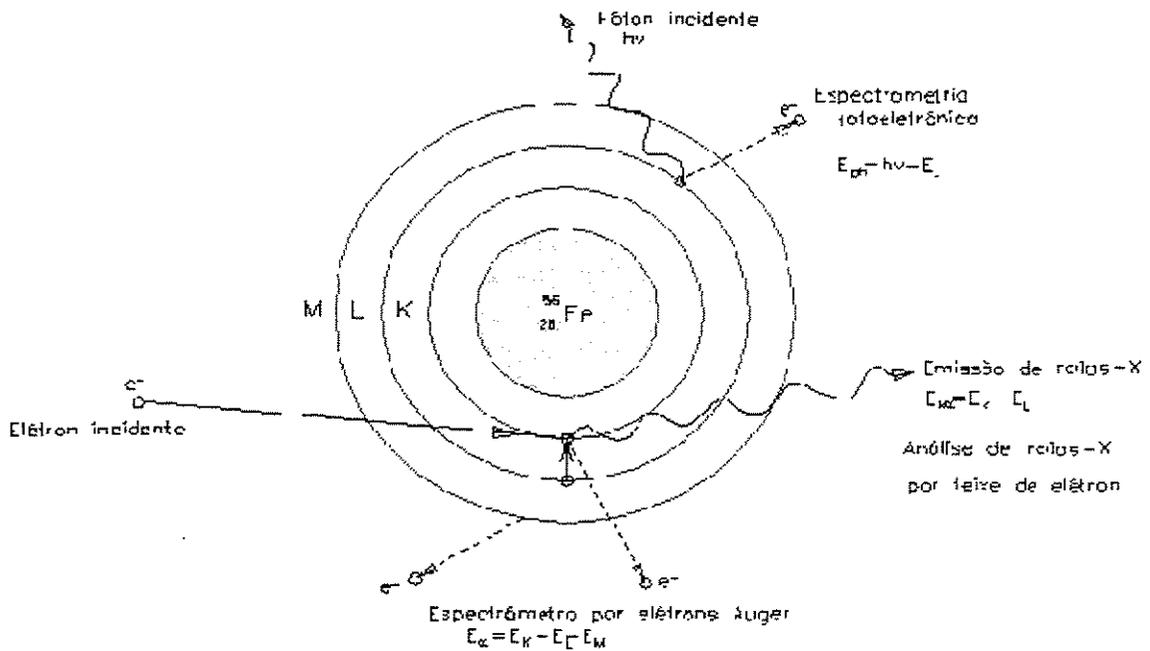


Figura 4.4: Modelo atômico do ^{56}Fe com um esquema de emissão de fótons, elétrons e raios-X (GÜNTER – 1986).

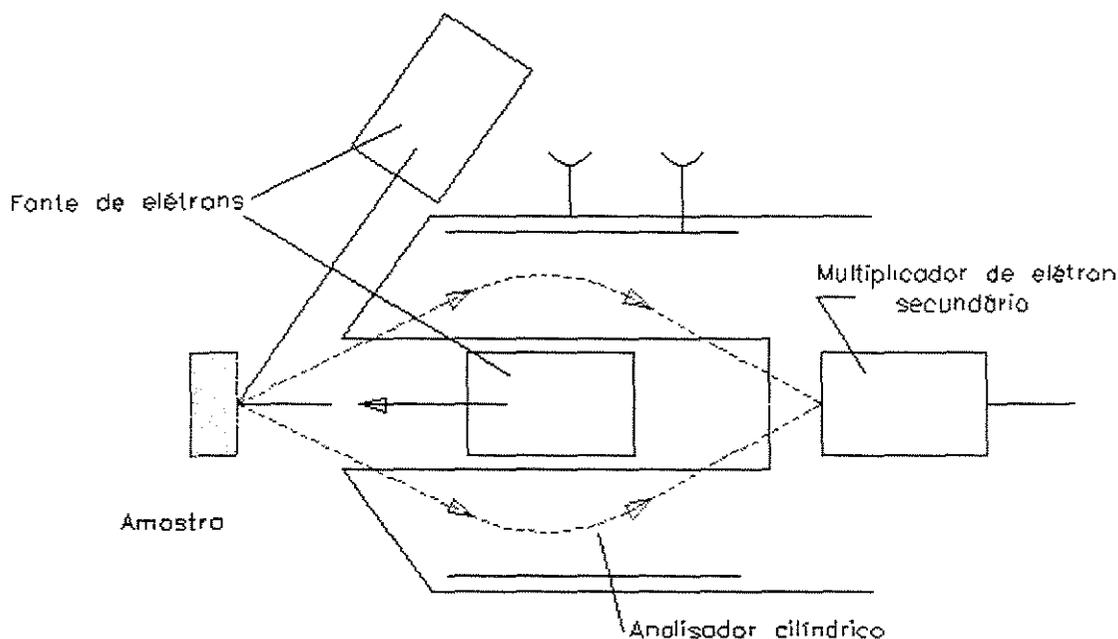


Figura 4.5: Representação esquemática do sistema de medição Auger (GÜNTER – 1986).

A técnica AES é, portanto, muito utilizada em estudos de modificação das superfícies de fibras de carbono pois pode-se determinar a distribuição de diferentes elementos químicos ao longo destas superfícies. LIN (1989) mostrou que a formação de espécies químicas com o oxigênio não era uniforme, variando bastante, tanto em fibras tratadas como não tratadas, dentro de uma região de observação, ao longo de um filamento e entre filamentos nas fibras obtidas tanto por precursor PAN quanto piche tratadas por processo de oxidação ácida (60% de ácido nítrico em refluxo por 24 horas) (LIN - 1989).

Algumas amostras das fibras de carbono antes e após tratamentos, foram analisadas pela técnica de espectroscopia de elétrons Auger (AES), utilizando-se o equipamento SAM 590A PHY do Departamento de Engenharia Mecânica-Metalúrgica (PEMM/COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

4.3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Esta técnica tem sido empregada na caracterização da estrutura e morfologia da superfície, tanto longitudinal quanto da seção transversal das fibras de carbono tratadas, assim como em estudos de investigação do mecanismo e o modo de falha de compósitos reforçados (ATKINSON – 1998, CERNAK – 1985, DESIMONI – 1994, PEEBLES – 1995).

Para esta análise, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura marca LEO, modelo 435 VP_I, do Instituto de Aeronáutica e Espaço (CTA/IAE), São José dos Campos, acoplado a um EDX, para determinação e quantificação dos elementos da superfície das fibras analisadas.

Esta técnica fornece informações de grande utilidade para o mapeamento da seção transversal e caracterização da estrutura e morfologia da superfície das fibras tratadas. Fornece, ainda, dados com relação à área de superfície específica, rugosidade e microporosidade, defeitos e imperfeições de superfície e suas distribuições, forma, dimensão, textura superficial e anisotropia da fibra.

4.3.5. DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO (MOLHABILIDADE) ENTRE LÍQUIDOS E AS FC

As propriedades mecânicas dos compósitos plásticos reforçados com fibras de carbono dependem do grau de adesão entre os constituintes que, por sua vez, depende das características da superfície das fibras, matriz polimérica e das interações físico-químicas que ocorrem na interface (DONNET – 1986).

Uma pré-condição de uma boa adesão entre a fibra de carbono e uma matriz polimérica é que a energia de superfície das fibras seja maior ou igual a da matriz. Entretanto, a fibra de carbono normalmente possui energia de superfície baixa sendo assim necessários tratamentos para modificar a sua superfície para aumentar a sua reatividade com a matriz (DONNET – 1986).

Portanto, o conhecimento da energia livre total de superfície das FC, dos componentes de dispersão e polar da energia, assim como o trabalho de adesão da fase líquida adjacente são de grande importância no estudo das fibras de carbono (DONNET – 1984a). Entretanto, a determinação tanto teórica quanto experimental da energia livre de um sólido é difícil e, em se tratando de fibras de carbono, onde o diâmetro de um único filamento pode variar (dependendo do tipo de FC, de 4 a 10 μm) esta dificuldade é ainda maior.

Diversos trabalhos têm sido conduzidos para medir o ângulo de contato entre líquidos e fibras de carbono, parâmetro importante para a determinação tanto da energia livre de superfície da FC quanto do trabalho de adesão. Grande parte desses estudos utilizaram a técnica tensiométrica (ou técnica de Wilhelmy), ou seja, por imersão de um monofilamento de fibra de carbono, 1 cm de comprimento, aproximadamente, em um ou dois líquidos imiscíveis. Entretanto, esse método exige uma microbalança (precisão de μg) para determinar o deslocamento de massa decorrente da formação do menisco entre o monofilamento e o líquido de imersão (BANSAL – 1984, BRADLEY – 1993, DONNET – 1984a, DONNET – 1984b, DONNET – 1986, DRZAL – 1979, HÜTTINGER – 1991, LOPATTANANON – 1999, SCHULTZ – 1982, ZIELKE – 1996).

Outra técnica utilizada na determinação do ângulo de contato entre fibras de carbono e líquidos é a goniométrica, ou seja, a medição direta do ângulo de molhabilidade (CARROL – 1975, YAMAKI – 1975, COSTA – 1996). Esta foi a técnica utilizada neste trabalho.

Neste método, uma pequena gota de um líquido, de energia livre e componentes dispersivo e polar conhecidos, é colocada no filamento de FC e por projeção em um anteparo ou por microfotografia, obtém-se a medida direta do ângulo de contato.

A técnica de medição direta é amplamente utilizada para determinação do ângulo de molhabilidade entre líquidos e sólidos de superfície plana. No caso de sólidos de alta energia de superfície o líquido espalha-se espontaneamente na superfície sólida formando uma bolha séssil. O ângulo de contato pode, então, pode ser medido diretamente ou pela imagem da bolha ampliada em um anteparo ou por fotografia (RODRIGUES – 1985).

No caso de filamentos de fibras de carbono, a técnica de medição direta do ângulo de contato foi desenvolvida por CARROL (CARROL – 1975) e YAMAKI e KATAYAMA (YAMAKI – 1975), descrita na referência (COSTA – 1996), e consiste de um programa

computacional na linguagem Fortran, onde os dados de entrada são obtidos por fotos de gotas do líquido sobre o monofilamento.

Neste trabalho foi feita a programação em linguagem C (Anexo B), a partir do programa desenvolvido por CARROL (CARROL – 1975). A configuração final da gota foi feita utilizando um microscópio LEICA DMRXP, acoplado a uma câmara digital JVC COLOR VIDEO modelo TK400U acoplado a um computador com programa de imagem adequado.

Para a obtenção da gota, os monofilamentos são fixados em um porta-amostras, ilustrado na Figura 4.6, com uma fita adesiva, procurando deixá-los o mais tensionado possível, para facilitar a colocação da resina. No procedimento para obtenção da gota, o líquido é colocado sobre o monofilamento utilizando-se uma agulha (tipo injeção) com o máximo cuidado, a fim de não romper o filamento.

CARROL (CARROL – 1975), para efeitos de cálculos, considerada que a gota tem uma superfície esférica com relação ao eixo axial do monofilamento e, também, assume que a ação da força gravitacional é desprezível. Depois da obtenção da configuração da gota na superfície do monofilamento, mede-se, adequadamente, os parâmetros: diâmetro do monofilamento (X_1); diâmetro da gota formada (X_2); e comprimento do monofilamento embebido pelo líquido (L), que estão ilustrados na Figura 4.7. O ângulo de contato é, então, determinado pelo programa descrito no apêndice B, de acordo com a equação desenvolvida por YAMAKI e KATAYAMA (YAMAKI – 1975).

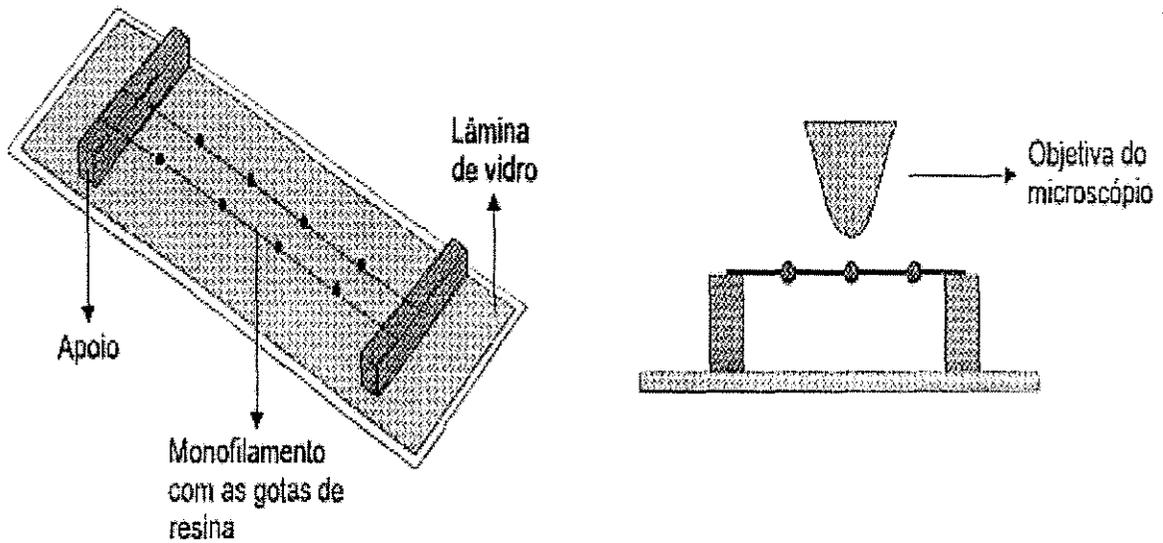


Figura 4.6: Desenho esquemático do equipamento utilizado para medir o ângulo de contato (COSTA – 1996).

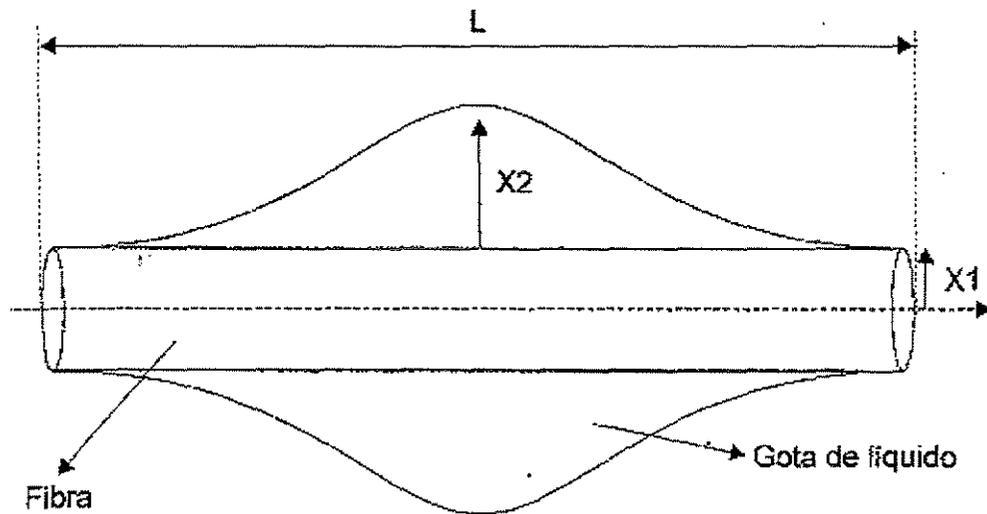


Figura 4.7: Desenho ilustrativo da gota líquida sobre um monofilamento e seus respectivos parâmetros (COSTA – 1996).

Para esta análise foram utilizados formamida e glicerol, cujos valores de energia livre total e de seus componentes de energia, dispersivo e polar, foram obtidos na literatura (KAELBLE – 1971, KINLOCK – 1986, PEEBLES – 1995) e estão descritos na Tabela 4.3. As Figuras 4.8 e 4.9 mostram, respectivamente, as gotas dos líquidos formamida e glicerol formadas sobre um monofilamento de fibra de carbono.

Tabela 4.3: Energia livre de superfície, γ_L , e componentes polar, γ^d , e dispersivo, γ^p , dos líquidos: formamida e glicerol (KAELBLE – 1971).

| Líquido | Energia de livre de superfície, γ_L , mJm^{-2} | Componente dispersivo, γ^d , mJm^{-2} | Componente polar, γ^p , mJm^{-2} |
|-----------|--|---|--|
| Formamida | 58,2 | 39,5 | 18,7 |
| Glicerol | 63,4 | 37,0 | 26,4 |

Os valores de energia livre e seus componentes polar e dispersivo foram calculados a partir das medidas dos ângulos obtidos para cada amostra de fibra, utilizando um sistema de duas equações e duas incógnitas resultantes de cada líquido [equações (3.17) e (3.18)], e da equação aditiva da energia [equação (3.19)], ou seja

$$(1 + \cos \theta_1) = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_{LV1}^d}}{\gamma_{LV1}} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^p} \left(\frac{\sqrt{\gamma_{LV1}^p}}{\gamma_{LV1}} \right), \quad (4.2)$$

e

$$(1 + \cos \theta_2) = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_{LV2}^d}}{\gamma_{LV2}} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^p} \left(\frac{\sqrt{\gamma_{LV2}^p}}{\gamma_{LV2}} \right) \text{ e} \quad (4.3)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (4.4)$$

onde o subscrito *s* refere-se às amostras de fibra de carbono; e os subscritos **1** e **2** referem-se, respectivamente, aos dois líquidos utilizados.

O trabalho termodinâmico de adesão entre a resina poliéster e as amostras de fibras, tratada e não tratadas, foram determinadas utilizando o valor do ângulo θ determinado pela técnica de medição direta, segundo o procedimento descrito anteriormente, e o valor da energia livre de superfície da resina obtida da literatura (KAELBLE – 1971, HULL – 1981), e da equação do trabalho termodinâmico de adesão descrita no capítulo 3 deste trabalho [equação (3.26)]:

$$\omega_{adesão}^T = \gamma_{LV^0} (1 + \cos \theta) , \quad (4.5)$$

onde o subscrito LV^0 refere-se à resina poliéster .

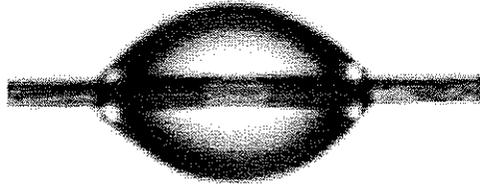


Figura 4.8: Micrografia de uma gota de formamida sobre um filamento de fibra de carbono sem tratamento superficial, amostra de referência.

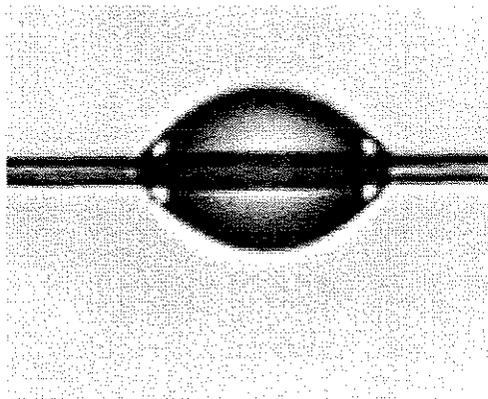


Figura 4.9: Micrografia de uma gota de glicerol sobre um filamento de fibra de carbono sem tratamento superficial, amostra de referência.

4.3.6 ENSAIOS MECÂNICOS DE EXTRAÇÃO DAS FIBRAS DA MATRIZ POLIMÉRICA.

A mecânica da fratura de compósitos através de propagação de trincas está diretamente relacionada ao processo de extração das fibras da matriz, considerado como dissipador de energia. A extração de fibras é o trabalho realizado contra o atrito de deslizamento durante a extração das fibras a partir de uma matriz fraturada (HULL – 1981).

Os ensaios micromecânicos mais utilizados para análise da interface de compósitos plásticos reforçados com fibras são: (i) ensaio de extração da fibra da matriz polimérica ("pull-out"); (ii) ensaio de microtração; (iii) ensaio de fragmentação; e (iv) ensaio de microcompressão ("push-out"). Os dois primeiros ensaios são os mais utilizados. A Figura 4.10 mostra os desenhos esquemáticos representativos destas técnicas (PIGGOTT – 1989).

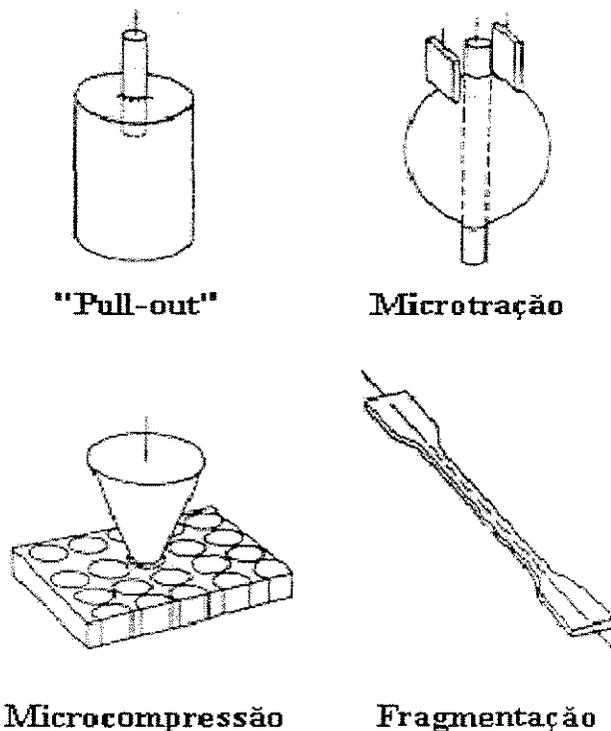


Figura 4.10: Desenho Ilustrativo dos ensaios micromecânicos mais utilizados (PIGGOTT – 1989).

Os primeiros modelos de ensaios de “pull-out” foram obtidos por KELLY e TYSON (KELLY – 1965, KELLY – 1970). Segundo autores, a teoria do reforço através das fibras baseia-se na idéia de que as tensões de cisalhamento na interface fibra/matriz estariam limitadas pela tensão de cisalhamento da matriz ou pela resistência ao cisalhamento na interface (dependendo de quem for menor), sendo consideradas constantes ao longo da interface. Para que as fibras possam contribuir efetivamente como reforço à matriz, elas devem possuir um comprimento maior do que um determinado comprimento crítico para que possam ser tracionadas até a fratura, durante deformação (DOTAN – 1997, KELLY – 1965, KELLY – 1970).

A distribuição elementar das tensões ao longo do comprimento da fibra pode ser analisada através do equilíbrio de forças que atua em um modelo infinitesimal (Figura 4.11) da fibra alinhada paralelamente à carga aplicada (direção z).

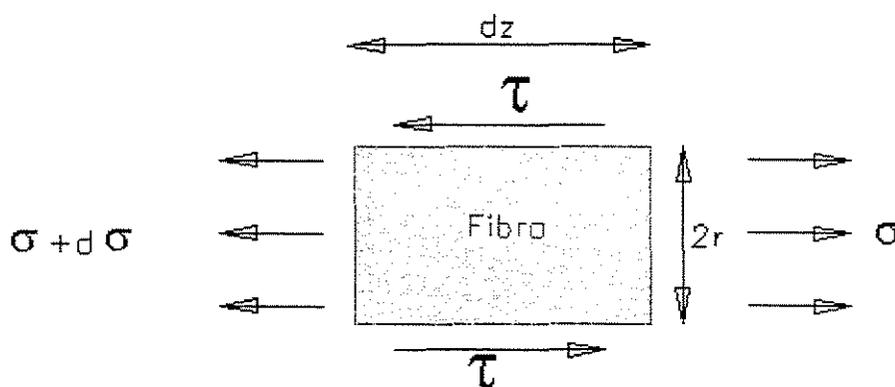


Figura 4.11: Ilustração da fibra e as tensões que nela atuam (DOTAN – 1997).

O equilíbrio de forças pode ser visto pelas seguintes equações:

$$(\sigma + d\sigma)\pi r^2 - \pi r^2 \sigma + 2\pi r \tau dz = 0 \quad (4.6)$$

$$\frac{d\sigma_f}{dz} = -2\frac{\tau}{r} \quad (4.7)$$

onde σ é a tensão de tração que atua sobre a fibra, em sua seção transversal; τ é a tensão de cisalhamento na interface fibra/matriz; e r é o raio do filamento da fibra.

Considerando-se que o raio da fibra permanece constante ao longo da fibra, a equação (4.7) pode ser integrada, utilizando-se como condições de contorno $\sigma = 0$, quando $z=1$ (extremidade da fibra), obtendo-se:

$$\sigma = \frac{2\tau(1-z)}{r} \quad (4.8)$$

A hipótese utilizada nesse caso considera tensão de cisalhamento interfacial constante nas extremidades da fibra e zero no centro da fibra, enquanto que a tensão de tração é máxima no centro, anulando-se nas suas extremidades. O comprimento mínimo necessário para que a fibra carregue efetivamente a carga aplicada ao compósito é chamado de comprimento crítico. De acordo com KELLY, o comprimento crítico pode ser avaliado diretamente, embebendo uma das extremidades da fibra da matriz e aplicando o carregamento na extremidade livre da fibra, idéia que originou os ensaios de “pull-out” (KELLY – 1965, KELLY – 1970). O comprimento crítico é derivado de equações que se baseiam em ensaios realizados pelos autores com fios metálicos embebidos em matrizes metálicas. O filamento é extraído da matriz, tracionando-se o mesmo. A curva tensão versus deformação atinge o máximo, caindo gradualmente para zero e o trabalho realizado na extração do filamento é dado pela área sob a curva. Ao variar-se o diâmetro e comprimento embebido dos filamentos, foi observado que a carga de extração era diretamente proporcional ao comprimento embebido e ao inverso do diâmetro do filamento, ou seja:

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_f}{4\tau} \quad . \quad (4.9)$$

Se a tensão de cisalhamento τ , responsável pela resistência ao "pull-out" for constante durante a extração do filamento, então o trabalho realizado obedecerá à seguinte equação:

$$W_{mec} = \left(\frac{1}{2} \tau \pi d \right) l^2 \quad . \quad (4.10)$$

Devido à dificuldade de se obter corpos-de-prova com o comprimento crítico de fibra embebido na matriz, de acordo com a equação de Kelly, em razão do valor do diâmetro dos filamentos, os ensaios para a avaliação da resistência ao cisalhamento interfacial e o trabalho mecânico de adesão entre as amostras de fibras de carbono e a matriz de resina poliéster foram realizados segundo a técnica de microtração, descrita nos trabalhos (BIRO – 1993, LI – 1997, BISMARCK – 1999, LATOUR – 1992). A Figura 4.12 ilustra o ensaio utilizado.

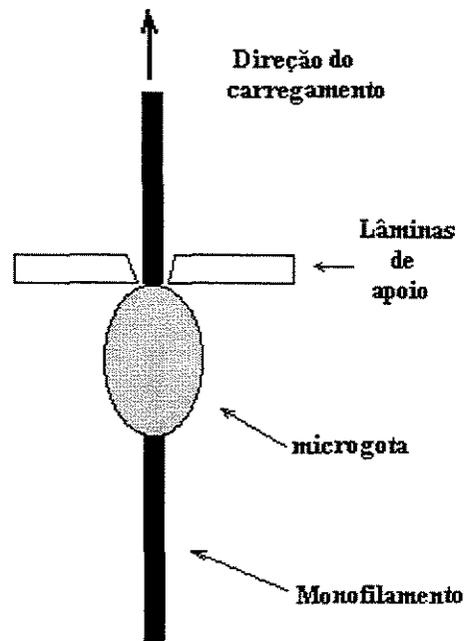


Figura 4.12: Desenho ilustrativo do ensaio de microtração (BISMARCK – 1999).

Nos ensaios, cada microgota de resina poliéster foi colocada no filamento de fibra de carbono do mesmo modo descrito para a determinação do ângulo de contato. Após a cura foi feita a medição do diâmetro do filamento e do comprimento embebido, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) tipo Zeiss modelo DSM-950, operado em 15 kV, do Instituto de Aeronáutica e Espaço (CTA/IAE), e os valores foram obtidos pela medidas na tela do microscópio e de medidas realizadas nas micrografias.

Os ensaios de resistência ao cisalhamento foram realizados na máquina de tração Instron, modelo 1130 , com célula de carga de 50gf do Instituto de Aeronáutica e Espaço, com velocidade de ensaio de 0,5 mm/min, e o valor da resistência ao cisalhamento interfacial, $\tau_{m\acute{a}x}$ determinado pela equação,

$$\tau_{m\acute{a}x} = \frac{F}{\pi dl} \quad , \quad (4.11)$$

onde F é a carga máxima registrada; d é o diâmetro do monofilamento; e l é o comprimento embebido.

4.3.7. PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) têm sido amplamente utilizadas na caracterização de compósitos plásticos reforçados e materiais poliméricos. Por esta técnica de análise pode-se avaliar os valores de módulo e amortecimento mecânico e correlacioná-los com a estrutura e propriedade dos materiais e, assim, estabelecer critérios de processo e de projeto.

Na DMA, quando a tensão senoidal aplicada ao material é removida, a energia potencial adicionada durante a deformação é convertida em oscilação mecânica na frequência de ressonância característica do material ensaiado. Os materiais perfeitamente elásticos têm a capacidade de armazenar energia mecânica sem dissipação de energia, e toda energia de deformação é convertida para oscilação ressonante. Nos polímeros, materiais viscoelásticos, parte da energia de deformação é armazenada como energia potencial e parte é dissipada como calor

durante o movimento molecular induzido, resultando em decaimento da oscilação, como amortecimento mecânico ou atrito interno. A frequência e o amortecimento são os parâmetros desta análise que foi utilizada para estimar as propriedades mecânicas do material. A frequência de oscilação relaciona-se com o módulo de elasticidade, isto é: a rigidez do material, e também pode-se ter informação úteis do processo de obtenção. O amortecimento é correlacionado com a dissipação de vibração, resistência ao impacto e histerese do material (NIELSEN – 1974, PARDINI – 1990).

Quando um material polimérico é submetido a uma excitação e resposta senoidal, a força aplicada e a deformação resultante variam senoidalmente com o tempo numa taxa especificada pela frequência f , em ciclos/segundo. Se a amplitude da tensão é suficientemente pequena, então a deformação será proporcional à sua amplitude, a uma dada temperatura e frequência (viscosidade linear). Neste caso, a deformação irá alternar-se senoidalmente, porém fora de fase com a tensão, como é mostrado na Figura 4.13. A diferença de fase δ resulta do tempo necessário para o rearranjo das macromoléculas e está associada ao fenômeno de relaxação. A tensão e a deformação podem, então, ser relacionadas na forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \text{sen } \omega t \quad (4.12)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen } (\omega t + \delta) \quad (4.13)$$

onde ω é a frequência angular e δ o ângulo de fase (GILL – 1983, MURAYAMA – 1978).

A equação (4.13) pode ser escrita na forma:

$$\sigma = \sigma_0 [\text{sen } \omega t \cdot \cos \delta + \cos \omega t \cdot \text{sen} \delta] \quad (4.14)$$

A tensão consistirá, então, de dois componentes: um em fase com a deformação ($\sigma_0 \cos \delta$) e o outro fora de fase, à 90° ($\sigma_0 \text{sen} \delta$).

Dividindo-se a tensão σ da equação pela amplitude de deformação ε_0 obtém-se o módulo denominado complexo, E^* :

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} = E' \text{sen } \omega t + E'' \cos \omega t \quad (4.15)$$

onde:

$$E' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{e} \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (4.16)$$

E' é o componente real (em fase) do módulo complexo E^* , denominado módulo de armazenamento; e E'' é o componente imaginário (fora de fase). A Figura 4.14 mostra a representação gráfica do módulo complexo e de seus componentes real e imaginário.

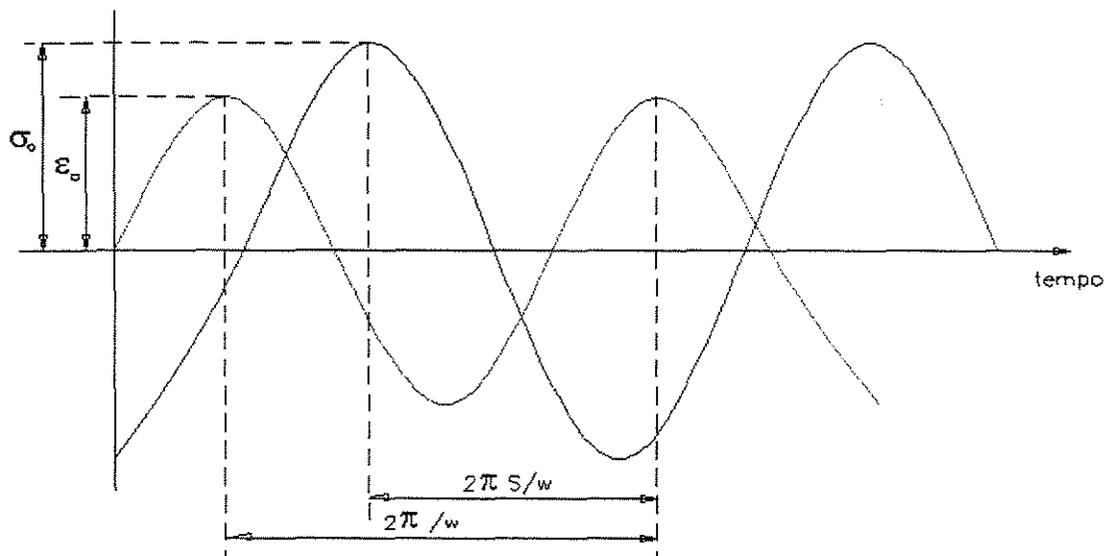


Figura 4.13: Solicitação e resposta dinâmico-mecânicas (PARDINI – 1990).

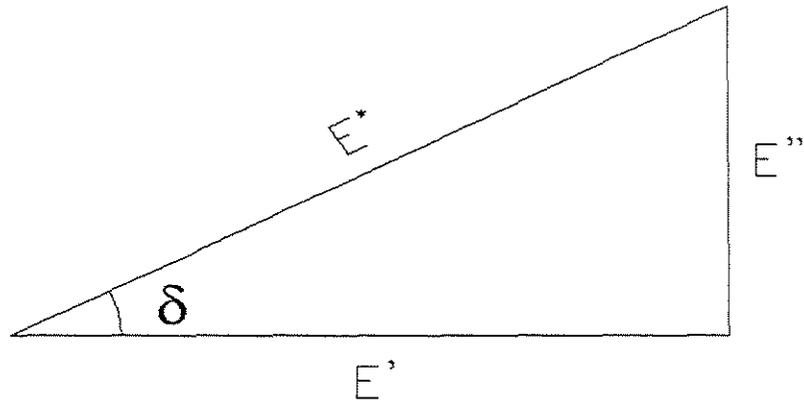


Figura 4.14: Representação gráfica do módulo complexo (PARDINI – 1990).

Assim tem-se:

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad (4.17)$$

O mesmo tratamento matemático é dado para polímeros submetidos a esforço de cisalhamento, na forma

$$G^* = G' + iG'' \quad (4.18)$$

onde G^* é o módulo de cisalhamento complexo e G' e G'' são, respectivamente, componentes real e imaginário de G^* .

O ângulo de fase $\tan \delta$ é dado por:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{G''}{G'} . \quad (4.19)$$

As partes reais, E' e G' , denominados módulos dinâmicos de armazenamento, relacionam-se com a energia armazenada como energia potencial que é aliviada na deformação periódica. As partes imaginárias, E'' e G'' , denominados módulos de perda, estão associados com a dissipação de energia na forma de calor durante a deformação. O termo $\tan \delta$ é o atrito interno ou fator de amortecimento, e é proporcional à taxa de energia dissipada por ciclo pela máxima energia potencial armazenada durante este ciclo, isto é, a razão entre a perda de energia devido ao movimento molecular e a transição de fase (PARDINI – 1990).

O DMA permite, também, caracterizar o comportamento mecânico da interface de compósitos poliméricos reforçados com fibras (DU PONT – 1981, HARRIS – 1993, DUTRA – 2000b, MURAYAMA – 1978). A qualidade da adesão entre os constituintes na interface pode ser medida pela perda de energia, segundo as seguintes equações:

$$\tan \delta_{ade} = \tan \delta_{exp} - \tan \delta_C , \quad e \quad (3.20)$$

$$\tan \delta_C = \frac{\tan \delta_f \cdot E_f \cdot v_f + \tan \delta_m \cdot E_m \cdot v_m}{E_f \cdot v_f + E_m \cdot v_m} , \quad (3.21)$$

onde:

$\tan \delta_{ade}$ é a energia dissipada devido à fraca adesão; $\tan \delta_{exp}$ é a perda de energia experimental do compósito; $\tan \delta_C$ é a perda de energia calculada para o compósito; E_m e E_f são, respectivamente os módulos de elasticidade da matriz polimérica e da fibra; v_m e v_f são, respectivamente, as frações volumétricas da matriz e da fibra (MURAYAMA – 1978).

Os ensaios dinâmico-mecânico das amostras de compósitos de poliéster reforçados com as fibras de carbono foram realizados na Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço, utilizando-se o analisador térmico TA2100 TA INSTRUMENTS e o módulo DMA-983. As amostras (duplicatas) de dimensões aproximadas (10x7x0,8mm) foram presas nas garras

verticais serrilhadas, com torque de 2lb/in e distância entre as garras igual a 10 mm, e aquecidas a 3°C/min da temperatura ambiente até 200°C, frequência 1 Hz, amplitude de oscilação 0,30 mm, correção de comprimento 0,25, constante de Poisson 0,34.

4.3.8. ENSAIO DE RESISTÊNCIA EM FLEXÃO

O ensaio em flexão em quatro pontos foi realizado de acordo com a norma ASTM D 790M-86 “Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials”. Foi seguido o método II procedimento A próprio para compósitos reforçados com fibras de carbono.

Das amostras de compósitos de poliéster reforçados com fibras de carbono ($v_f = 53\%$), obtidos de acordo com o procedimento descrito no item 4.2.2, foram cortados corpos de prova com as seguintes dimensões, em mm: 80x10x0,6.

Os ensaios foram realizados em uma máquina de testes Instron modelo 4301, com capacidade de carga máxima de 500 kgf da Divisão de Materiais do IAE. Os vãos das bases superior (aplicação das cargas) e inferior (apoio) são de 50 mm e 25 mm, respectivamente, e velocidade de ensaio de 1,7 mm/min. A Figura 4.15 ilustra o dispositivo de ensaio de flexão em quatro pontos utilizado.

A resistência máxima em flexão dos corpos de prova foram determinadas, de acordo com a norma de ensaio, pela seguinte equação:

$$\sigma_c = \frac{P_{m\acute{a}x} \cdot L}{b \cdot t^2}, \quad (3.22)$$

onde σ_c (Pa) é a tensão máxima em flexão; $P_{m\acute{a}x}$ (N) é a carga máxima; L é o comprimento do vão inferior (m), b e t são respectivamente, a largura e a espessura dos corpos de prova, em metros.

Os valores médios do módulo em flexão (E_c) foram determinados pela inclinação inicial da curva tensão-deformação de cada ensaio.

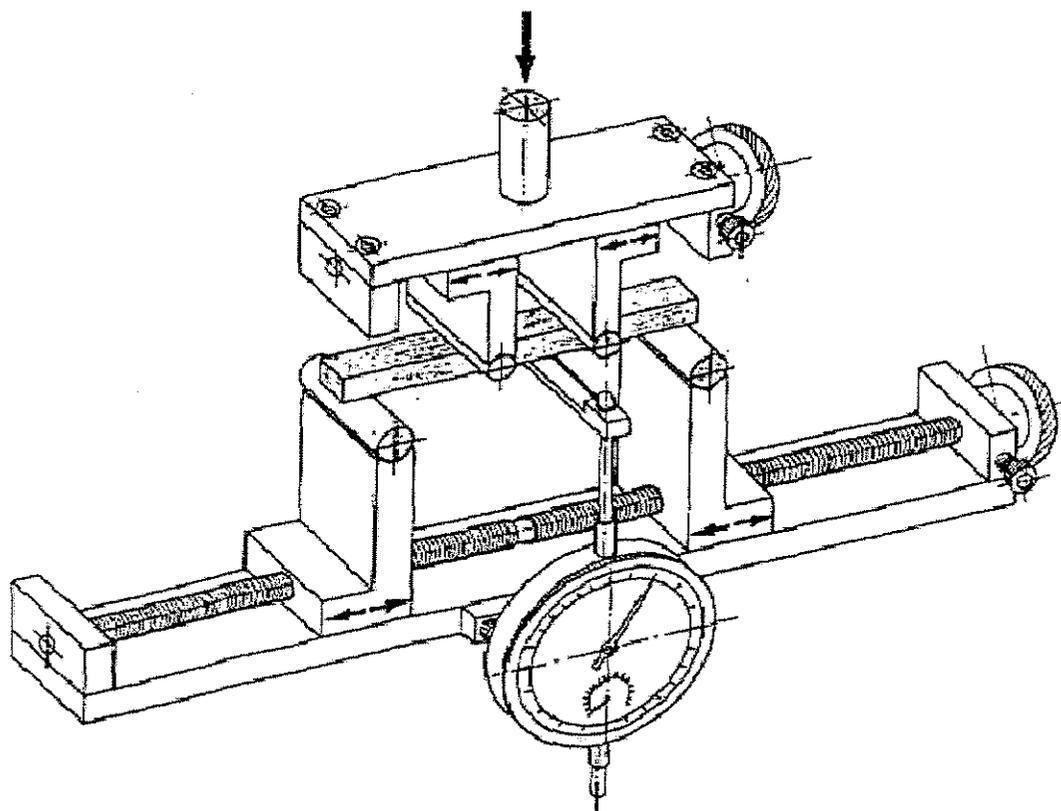


Figura 4.15: Dispositivo de ensaio de flexão em quatro pontos (FERREIRA – 1994).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A Tabela 5.1 mostra as principais bandas de absorção observadas nos espectros de transmissão e microscopia utilizando-se Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das amostras de fibras de carbono Toray T 300 sem tratamento superficial, utilizada como amostra referência neste estudo, e codificada como amostra 00. Pela técnica de transmissão FTIR, observa-se que, além das bandas características de umidade de KBr (3437 e 1631 cm^{-1}), ocorre absorção no número de onda 1384 cm^{-1} . Mais ainda, de acordo com a posição e formato encontrados na literatura, isso é atribuído ao grupo funcional CH_3 (YANG – 1995). As bandas principais observadas no espectro de reflexão obtido por microscopia FTIR desta amostra estão em 1230 e 819 cm^{-1} e são atribuídas, respectivamente, aos grupos funcionais CH_3 e anéis aromáticos contendo hidrogênios isolados ($\gamma=\text{CH}$), que são similares às encontradas em espectros publicados na literatura (PANDDEY – 1993, YANG – 1991, YANG – 1995).

Tabela 5.1: Bandas observadas nos espectros de transmissão e microscopia FTIR das fibras de carbono T 3000 sem tratamento superficial utilizadas como referência, amostra 00.

| Banda observada no espectro de transmissão (cm^{-1}) | Atribuição provável | Bandas observadas no espectro de microscopia FTIR (cm^{-1}) |
|---|------------------------|--|
| 1384 | CH_3 | 1230 |
| -- | ($\gamma=\text{CH}$) | 819 |
| 1631 | OH | -- |
| 3437 | OH | -- |

Pelos espectros obtidos nas análises pela técnica de microscopia FTIR das amostras de fibras de carbono tratadas por descarga corona, observou-se que para a maioria das amostras existem apenas duas absorções em regiões em que muitos grupos absorvem. Portanto, a avaliação dos espectros será feita com base na maior presença de bandas, com relação à distância entre os eletrodos **h** e o tempo **t** de tratamento, na região de grupos contendo oxigênio: $\sim 1697\text{ cm}^{-1}$ para C=O (aldeídos, cetonas e carboxílicos), $\sim 1735\text{ cm}^{-1}$ para C=O (ésteres), $\sim 1841\text{ cm}^{-1}$ para C=O (anidridos), por exemplo (ISHITANI – 1983, PAPIRER – 1978, SELLITTI – 1990, TAKAHAGI – 1984, WEISWEILER – 1992, YANG – 1995, YUE – 1999).

Os valores das principais bandas de absorção observadas nos espectros de reflexão, obtidos pelas análises pela técnica de microscopia FTIR, das amostras de fibras de carbono tratadas por descarga corona, para distâncias **h** de 15 mm e de 20 mm, estão apresentados na Tabela 5.2.

Observa-se a presença de pico de absorção característico dos grupos C=O apenas para as amostras tratadas por um período de tempo de 15, 30 e 240 s, para **h** igual a 15 e 20 mm. As demais amostras apresentam praticamente apenas as bandas de absorções mostradas para a amostra de referência (00) mostrando que, aparentemente, não houve alterações significativas de grupos funcionais nas superfícies das fibras. Esse comportamento mostra que com 15 e 30 segundos de tratamento corona, para as duas distâncias **h** entre os eletrodos, ocorre a incorporação de pequena quantidade de oxigênio na superfície das fibras. Com o aumento do tempo de tratamento, o oxigênio formado é consumido durante o processo até o tempo de exposição de 240 segundos quando, novamente, tem-se oxigênio, em pequena quantidade, incorporada à fibra.

Este comportamento sugere que na superfície das fibras de carbono, durante o tratamento corona nas condições estudadas, ocorre o mecanismo de oxidação relatado por YUE (YUE – 1999), ilustrado na Figura 3.21, quando as FC são oxidadas com perda de massa progressiva, com os átomos ativos reagindo e formando grupos C-OH, C=O, COOH e, finalmente, C-H e evolução de CO₂.

Tabela 5.2: Principais bandas observadas nos espectros de microscopia FTIR por reflexão das FC T-300 tratadas por processo corona para h de 15mm e 20mm e tempo t.

| Amostra h (mm)/ t (s) | Principais bandas observadas (cm⁻¹) | Amostra h (mm)/ t (s) | Principais bandas observadas (cm⁻¹) |
|----------------------------------|---|----------------------------------|---|
| 15/15 | 1656 | 20/15 | 1664 |
| | 1234 | | 1234 |
| | 821 | | 831 |
| 15/30 | 1680 | 20/30 | 1678 |
| | 1233 | | 1234 |
| | 823 | | 837 |
| 15/60 | 1233 | 20/60 | 1235 |
| | 822 | | 888 |
| 15/120 | 1232 | 20/120 | 1230 |
| | 831 | | 882 |
| 15/180 | 1233 | 20/180 | 1232 |
| | 834 | | 879 |
| 15/210 | 1235 | 20/210 | 1231 |
| | 829 | | 797 |
| 15/240 | 1663 | 20/240 | 1632 |
| | 1235 | | 1233 |
| | 839 | | 839 |

5.2 ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER

Algumas amostras de fibras de carbono, sem tratamento (00) e com tratamento corona com distância entre os eletrodos de 15 mm e tempo de 15, 30, 60, 120 e 180 segundos, foram analisadas pela técnica de espectroscopia por elétrons Auger com o objetivo de verificar se houve ou não incorporação de oxigênio nessas amostras.

As análises mostraram que as amostras tratadas com 60, 120 e 180 segundos apresentam, praticamente, o mesmo espectro obtido com a amostra de referência (00), representado na Figura 5.1. Mostraram também que os espectros das amostras tratadas com 15 e 30 segundos tem o mesmo comportamento e podem, portanto ser representados pela Figura 5.2.

A partir da análise das Figuras 5.1 e 5.2, pode-se verificar que todas as amostras apresentaram pico intenso em aproximadamente 270 eV (característico do carbono). Observa-se também, que as amostras com 15 e 30 segundos de tratamento [Figuras 5.2] são as únicas que apresentaram pico em 503 eV, que é característico do oxigênio, mostrando dessa forma a sua incorporação ao longo da superfície das amostras analisadas. Esse fato não ocorreu nas demais amostras.

Essa técnica confirma os resultados de espectroscopia do infravermelho descritos anteriormente, onde as fibras tratadas para h igual a 15 mm e tempos de tratamento iguais a 15 e 30 segundos mostraram oxidação na superfície.

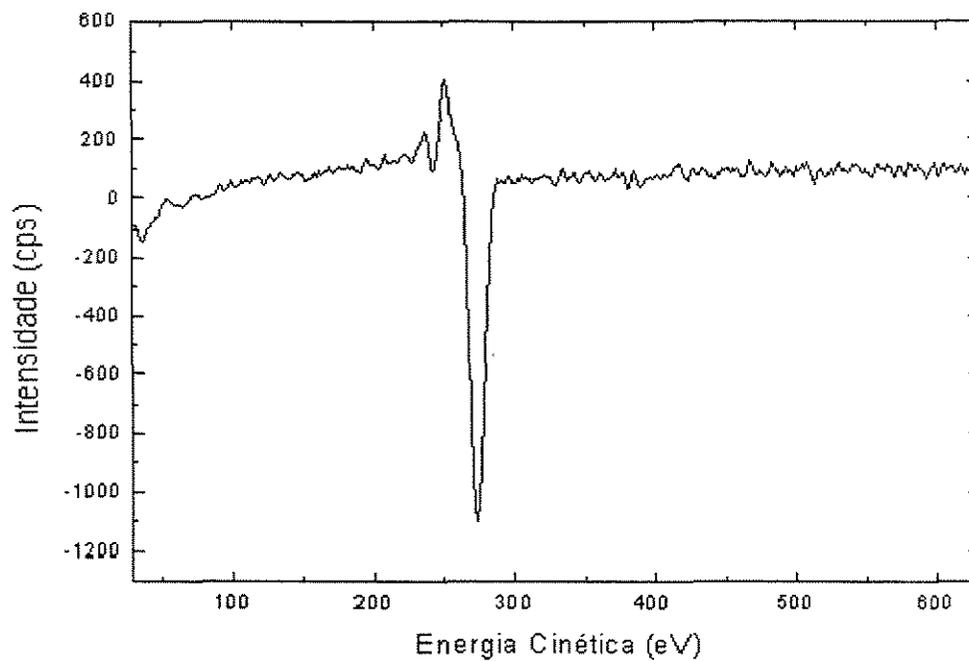


Figura 5.1: Espectro Auger da amostra de fibras de carbono sem tratamento, utilizada como referência neste estudo (00).

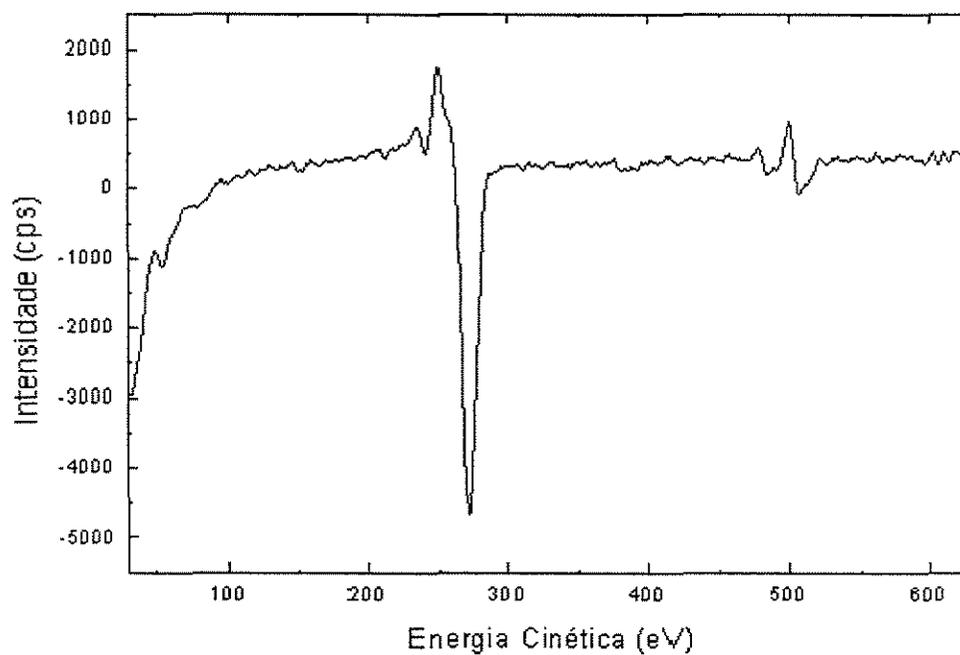


Figura 5.2: Espectro Auger da amostra de fibras de carbono tratamento com H_2 igual a 15 mm por 15 segundos.

5.3 ANÁLISE DAS FIBRAS DE CARBONO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

Após tratamento superficial, as superfícies das amostras de fibras de carbono foram analisadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplada a um analisador EDS (Energia Dispersiva de Raios-X) para verificar o aspecto físico das superfícies das fibras e, também, identificar e quantificar os elementos químicos incorporados.

As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 representam as micrografias das amostras sem tratamento e tratadas utilizando-se a distância h entre os eletrodos de 15 mm após 15 e 240 segundos de exposição, respectivamente. Como pode ser observado nas Figuras 5.3 e 5.4, as superfícies das fibras são lisas e apresentam estrias na direção longitudinal dos filamentos das fibras que são decorrentes do processo de formação da fibra de poliacrilonitrila (PAN), precursora da fibra de carbono (BISMARCK – 1999, DONNET - 1986), não sendo, portanto, danos físicos provocados pelo tratamento corona. Esse aspecto de superfície é verificado em praticamente todas as amostras, exceto para as tratadas por 240 segundos.

A micrografia ilustrada na Figura 5.5 mostra que a superfície das fibras de carbono tratadas por 240 segundos apresentam, além das estrias características, defeitos causados pelo tratamento corona. Esse aspecto de superfície é também observado nas fibras tratadas por 240 segundos para a distância h entre os eletrodos igual a 20 mm. Portanto, as amostras de fibras tratadas nas condições mais prolongadas, 240 segundos, provocam defeitos nas superfícies das fibras de carbono. Provavelmente, esses danos são provocados pela reação de oxidação descrita na Figura 3.21.

Durante os ensaios de microscopia eletrônica de varredura procurou-se, utilizando-se a técnica EDS, detectar, identificar e quantificar a presença de possíveis elementos químicos incorporados nas superfícies das fibras de carbono tratadas. Entretanto, esse objetivo não foi alcançado devido ao fato de que o EDS detecta apenas elementos que estejam difundidos a partir de 1 μm de distância da superfície da amostra. Portanto, o oxigênio incorporado na superfície das fibras de carbono das amostras, onde a técnica de FTIR mostra que a presença deste elemento foi de tal forma que a camada formada não é espessa suficiente para ser detectada. Assim, tem-se a incorporação de pequena quantidade de oxigênio nas amostras de fibras, inferior à mínima

detectada pela aparelhagem empregada, que podem ser confirmadas pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho e por elétrons Auger, onde são observados picos com pouca intensidade relativos ao oxigênio ou grupos carbonilas.

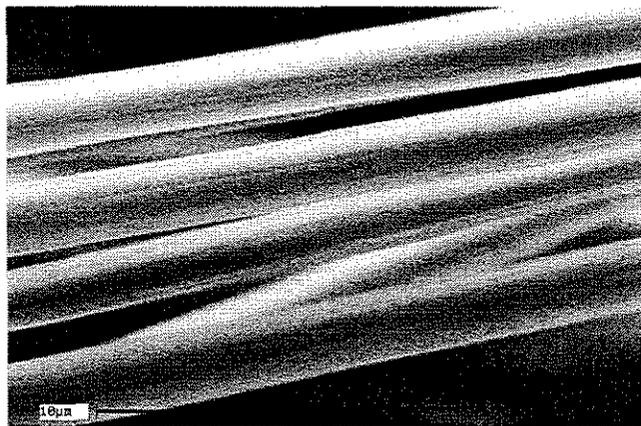


Figura 5.3: Micrografia da superfície de filamento de fibra de carbono da amostra sem tratamento, utilizada como referência neste estudo (00).



Figura 5.4: Micrografia da superfície de filamento de fibra de carbono da amostra tratada com h de 15 mm por 15 segundos (15/15).

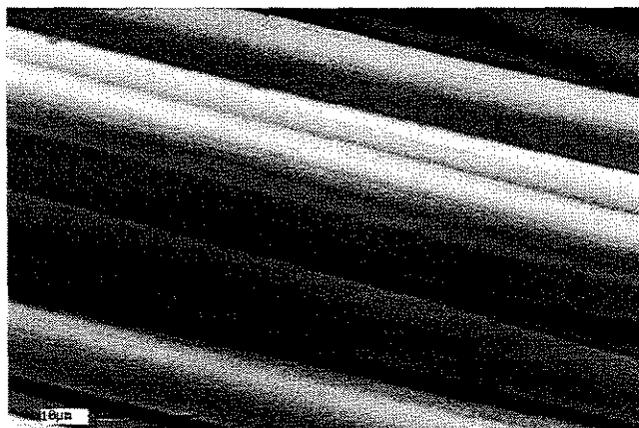


Figura 5.5: Micrografia da superfície de filamento de fibra de carbono da amostra tratada com h de 15 mm por 240 segundos (15/240).

5.4 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO SIMPLES DOS MONOFILAMENTOS DE FIBRAS DE CARBONO

Foram realizados ensaios de resistência à tração simples com os monofilamentos de fibras de carbono tratados pelo processo corona para distância h entre os eletrodos de 15 e 20 mm e com os filamentos da fibra de carbono de referência (00), de acordo com o procedimento descrito em Materiais e Métodos.

A Tabela 5.3 mostra os valores médios de resistência máxima (σ_{\max}) e módulo de elasticidade em tração (E) obtidos nos ensaios com as amostras das fibras sem tratamento e tratadas com h de 15 e 20 mm e tempos de 15 e 240 segundos, que representam as condições iniciais e finais do processo corona estudado. Estes valores foram obtidos a partir da média de vinte e cinco ensaios com cada tipo de amostra.

Como pode ser verificado pela comparação entre os valores médios de resistência em tração e de módulo de elasticidade das amostras, as condições do processo corona empregadas neste estudo não resultam em alterações de natureza física significativas que comprometam as características de resistência e rigidez, exceto nas condições de tempo de 240 segundos, onde ocorre uma diminuição dos valores de resistência e módulo (em torno de 24%). Essas observações estão em concordância com a integridade verificada na caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) descritas no item 5.3.

Tabela 5.3. Valores médios da resistência à tração e módulo de elasticidade dos monofilamentos das amostras de fibras sem tratamento e com tratamento corona com h de 15 e 20 mm para 15 e 240 segundos.

| Amostra de FC h (mm)/ t (s) | $\sigma_{\text{máx}}$ (GPa) | E (GPa) |
|--------------------------------|-----------------------------|--------------|
| 00 | $3,50 \pm 0,35$ | 231 ± 28 |
| 15/15 | $3,46 \pm 0,25$ | 225 ± 23 |
| 20/15 | $3,37 \pm 0,34$ | 234 ± 17 |
| 15/240 | $2,60 \pm 0,28$ | 180 ± 16 |
| 20/240 | $2,70 \pm 0,34$ | 185 ± 19 |

Obs: **h** = distância entre os eletrodos; **t** = tempo de tratamento corona;

$\sigma_{\text{máx}}$ = resistência máxima em tração das fibras; e **E** = módulo de elasticidade das fibras.

5.5 CARACTERÍSTICA DE MOLHABILIDADE DAS FIBRAS DE CARBONO

Utilizando-se os valores dos ângulos de contato entre os filamentos das amostras de fibras e os líquidos formamida e glicerol, e das equações (3.16), (3.17) e (3.18), determinaram-se os valores de energia de superfície total e seus componentes dispersivo e polar das amostras de fibras de carbono, sem e com tratamento. As Tabelas 5.4 e 5.5 mostram os valores médios da energia superficial total, do componente dispersivo e do componente polar da energia superficial das fibras de carbono sem tratamento, e tratadas com a distância entre os eletrodos de 15 e 20 mm, respectivamente. Observa-se que os maiores valores de energia livre de superfície total e de componente polar são obtidos para as amostras tratadas por 15 e 30 segundos para h igual a 15 mm; e que a amostra de referência apresenta o maior valor da componente dispersiva.

As Tabelas mostram, ainda, os valores médios da contribuição polar X_p , definida como a relação entre o componente polar da energia livre de superfície γ_p e a energia livre de superfície total γ_s (BISMARCK – 1999) das amostras de fibras de carbono analisadas, que representam a fração polar correspondente, ou seja:

$$X_p = \frac{\gamma_p}{\gamma_s} . \quad (5.1)$$

Observa-se que os valores de X_p obtidos com as amostras tratadas estão bem próximos para tempos de 15 e 30 segundos, nas duas distâncias h , e representam, aproximadamente, até 56% de acréscimo no valor obtido para a amostra de referência. Observa-se também que os valores de X_p para as fibras tratadas entre 60 e 240 segundos, também estão próximos e representam um acréscimo de até de 35% do valor de referência.

Tabelas 5.4: Valores médios de energia superficial total e componentes dispersivo e polar das fibras de carbono sem tratamento, tratadas para h igual a 15 mm.

| Tempo de Tratamento (segundos) | Energia Livre de Superfície Total (γ_s) (mJm^{-2}) | Componente Dispersivo (γ_d) (mJm^{-2}) | Componente Polar (γ_p) (mJm^{-2}) | Contribuição Polar (X_p) |
|--------------------------------|--|--|---|------------------------------|
| 0 | $39,4 \pm 3,7$ | $25,0 \pm 1,8$ | $14,4 \pm 1,9$ | 0,37 |
| 15 | $50,9 \pm 2,8$ | $21,5 \pm 1,2$ | $29,0 \pm 1,6$ | 0,57 |
| 30 | $50,3 \pm 3,1$ | $21,4 \pm 1,0$ | $28,9 \pm 2,1$ | 0,58 |
| 60 | $42,0 \pm 2,3$ | $22,0 \pm 1,3$ | $20,0 \pm 1,0$ | 0,48 |
| 120 | $43,3 \pm 2,4$ | $22,5 \pm 1,5$ | $20,8 \pm 0,9$ | 0,48 |
| 180 | $43,1 \pm 3,2$ | $22,8 \pm 2,0$ | $20,3 \pm 1,2$ | 0,47 |
| 240 | $43,8 \pm 2,9$ | $22,0 \pm 1,6$ | $21,8 \pm 1,3$ | 0,50 |

Tabelas 5.5: Valores médios de energia superficial total e componentes dispersivo e polar das amostras de fibras de carbono, tratadas para h igual a 20 mm.

| Tempo de Tratamento (segundos) | Energia de Superfície Total (γ_s) (mJm^{-2}) | Componente Dispersivo (γ_d) (mJm^{-2}) | Componente Polar (γ_p) (mJm^{-2}) | Contribuição Polar (X_p) |
|--------------------------------|--|--|---|------------------------------|
| 15 | $48,5 \pm 2,4$ | $21,8 \pm 1,1$ | $26,7 \pm 1,3$ | 0,55 |
| 30 | $48,1 \pm 2,7$ | $22,0 \pm 1,2$ | $26,1 \pm 1,5$ | 0,54 |
| 60 | $42,3 \pm 2,2$ | $22,5 \pm 0,9$ | $19,8 \pm 1,3$ | 0,47 |
| 120 | $41,0 \pm 2,8$ | $22,0 \pm 1,2$ | $19,0 \pm 1,6$ | 0,46 |
| 180 | $41,3 \pm 2,7$ | $22,8 \pm 1,2$ | $18,5 \pm 1,5$ | 0,45 |
| 240 | $43,4 \pm 2,5$ | $22,5 \pm 1,2$ | $20,9 \pm 1,3$ | 0,48 |

Os gráficos representados nas Figuras 5.6 e 5.7 mostram o comportamento dos valores médios das energias de superfície total e dos componentes polar e dispersivo obtidos para as amostras de fibras em função do tempo e para h igual a 15 e 20 mm, respectivamente. Observa-se que as curvas que representam os valores de energia total e polar em função do tempo de tratamento apresentam o mesmo comportamento, nas duas distâncias h . Observa-se, também, que ocorre uma diminuição do componente dispersivo no início do tratamento. Entretanto, esta diminuição do valor de γ_d em relação à amostra de referência é pequena.

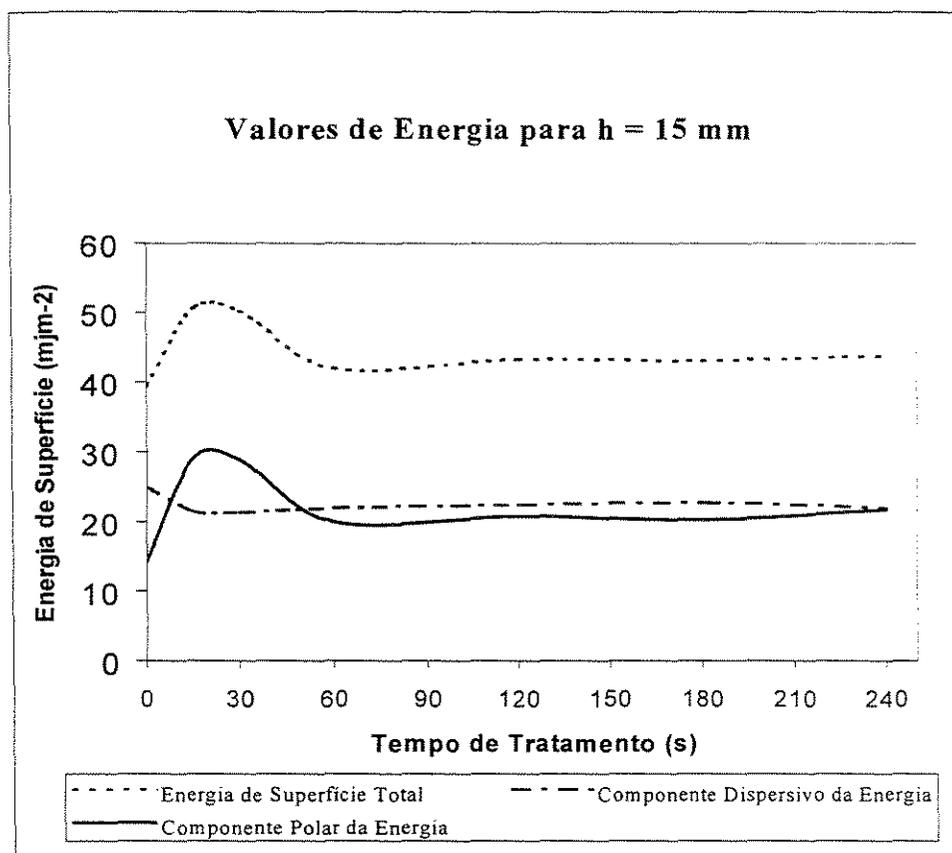


Figura 5.6: Valores médios da energia de livre de superfície total e das componentes dispersivo e polar das fibras de carbono em função do tempo de tratamento, para h igual a 15 mm.

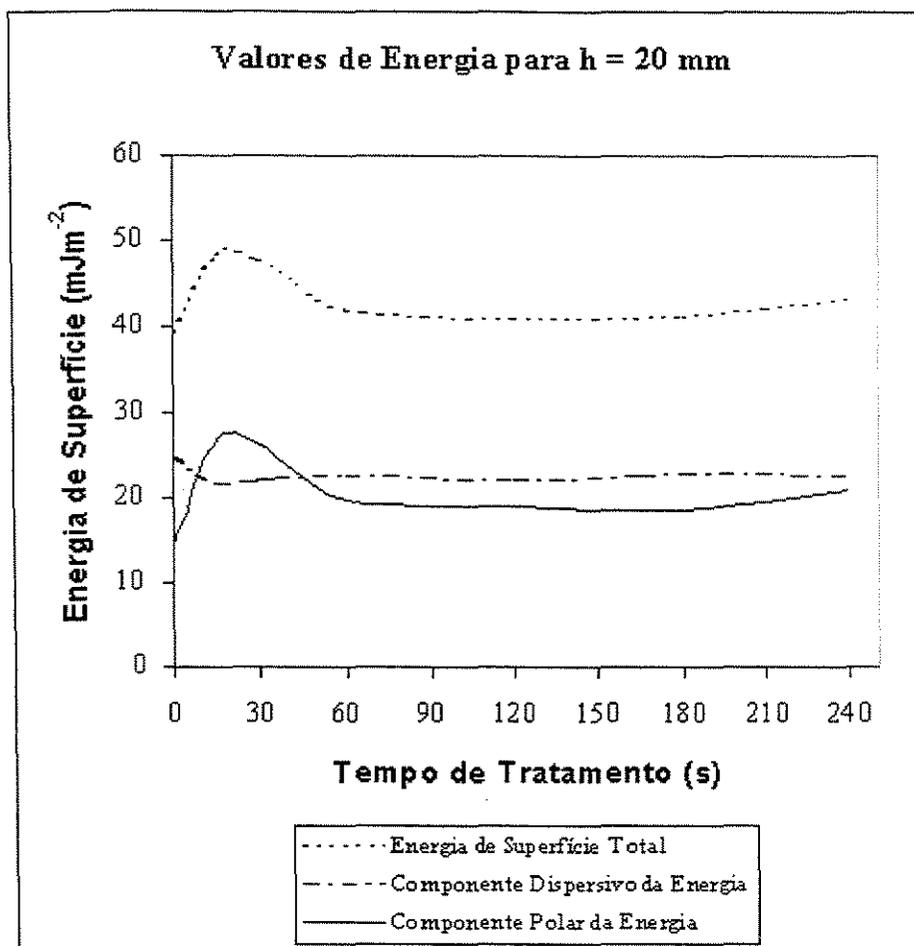


Figura 5.7: Valores médios da energia livre de superfície total e dos componentes dispersivo e polar das fibras de carbono em função do tempo de tratamento para h igual a 20 mm.

O aumento da energia livre de superfície, γ_T , verificado nas Figuras 5.6 e 5.7, deve-se ao aumento do componente polar, γ_P , já que a os valores do componente dispersivo não apresentam grandes variações ao longo do tratamento. Portanto, γ_T está diretamente relacionado com a presença de grupos polares na superfície da fibra carbono provocada pelo tratamento corona.

A Figura 5.8 mostra as curvas que representam os valores de energia de superfície total em função do tempo de tratamento e distância h . Verifica-se que a influência da distância entre os eletrodos é praticamente nenhuma durante todo o processo. Nos primeiros 30 segundos de tratamento observa-se um acréscimo de até 30% na energia total em relação à amostra de referência (amostra 00). Com a continuidade do tratamento, em 60 segundos, o valor decresce até praticamente o valor da amostra de referência, mantendo-se constante até o final do tratamento, em 240 segundos.

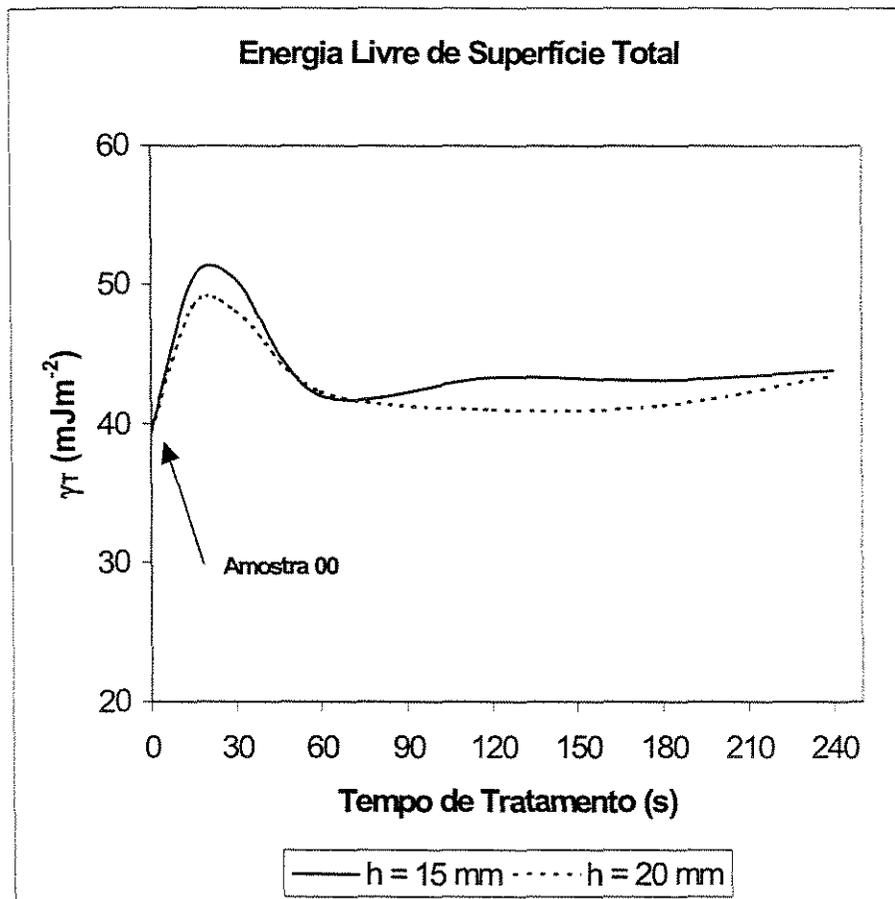


Figura 5.8: Comportamento da energia livre de superfície total (γ_T) das amostras de fibras de carbono em função do tempo de tratamento para distâncias h iguais a 15 e 20 mm.

O comportamento do componente polar da energia livre de superfície (γ_p) das amostras, em função do tempo de tratamento para a distância h igual a 15 e 20 mm, está mostrado na Figura 5.9. Analisando a curva representativa para h igual a 15 mm, observa-se um acréscimo, nos valores de energia durante os primeiros 30 segundos de tratamento, de até 100% em relação ao da amostra de referência. Esse comportamento mostra que, nesse intervalo de tempo de tratamento, ocorre incorporação de grupos polares na superfície da fibra de carbono. Após 30 segundos de tratamento, ocorre uma diminuição da energia polar até o final do processo. Porém, os valores são ainda superiores ao da amostra de referência (aproximadamente 53% superiores). Essa diminuição no valor de γ_p indica que os grupos polares, formados na superfície da fibra de carbono no início do processo, estão sendo consumidos progressivamente, conforme o mecanismo descrito na Figura 3.21.

Verifica-se ainda na Figura 5.9, o mesmo comportamento para as duas distâncias h , indicando que os valores do componente polar estão sendo pouco influenciados pela distância h . Portanto, como pôde ser verificado nas análises de espectroscopia de infravermelho e de elétrons Auger, o tempo de tratamento tem influência direta na incorporação de grupos polares na superfície das fibras.

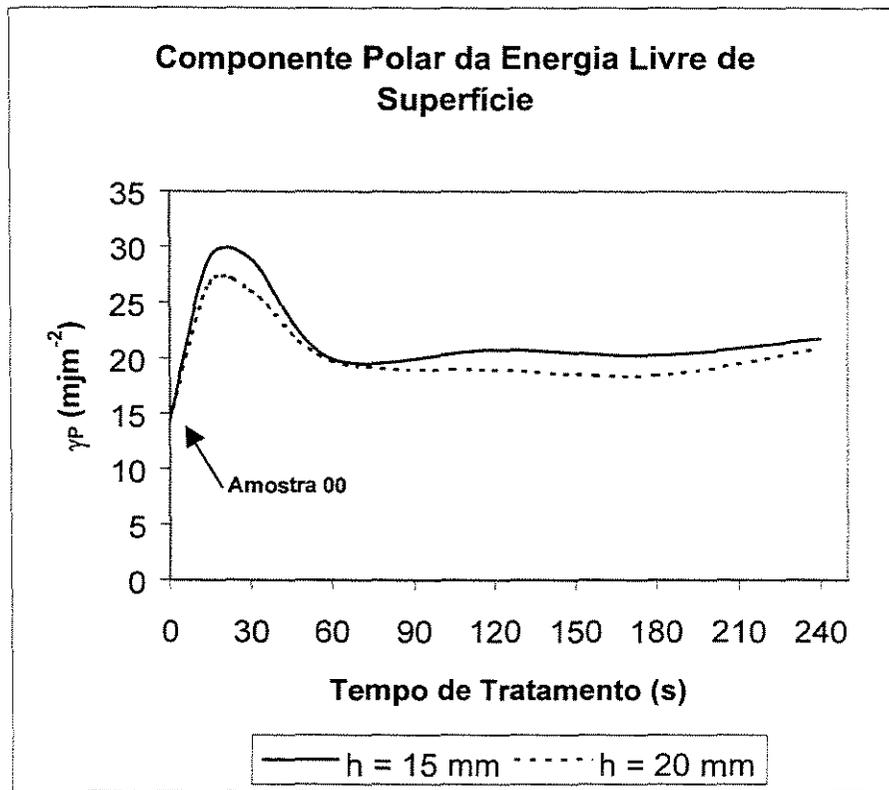


Figura 5.9: Comportamento dos valores médios do componente polar da energia livre de superfície (γ_p) das amostras de fibras de carbono, em função do tempo de tratamento para distâncias h iguais a 15 e 20 mm.

Analisando o comportamento do componente dispersivo (γ_d) da energia livre de superfície das fibras de carbono, em função do tempo de tratamento para as distâncias h igual a 15 e 20 mm (Figura 5.10), observa-se que praticamente não existe influência da distância entre os eletrodos nesse componente de energia. Observa-se, também, que com 15 segundos de tratamento ocorre uma diminuição de γ_d (em torno de 14% em relação à amostra 00) e que esses valores permanecem praticamente constantes até o final do tratamento. Esse comportamento de diminuição do componente dispersivo e aumento do componente polar é característico em

tratamentos de superfície de filmes poliméricos por processo corona (KAELBLE – 1971, RODRIGUES – 1985, GAO – 1993, LEE – 1992, LEE – 1994). Entretanto, uma pequena diminuição de γ_d tem sido observada em processos de tratamento de superfície de fibras de carbono (BRADLEY – 1993, DONNET – 1986, HÜTTINGER – 1990, HÜTTINGER – 1991, LOPATTANANON – 1999, WU – 1995).

DONNET et alii ((DONNET – 1986) têm atribuído a diminuição de γ_d da fibra de carbono T-300 durante tratamento por plasma a alterações na superfície cristalina das fibras. Ao contrário de γ_p , que é influenciado pela polaridade intrínseca do material, γ_d pode ser afetado pelas alterações de massa, massa específica, porosidade e rugosidade da superfície do material.

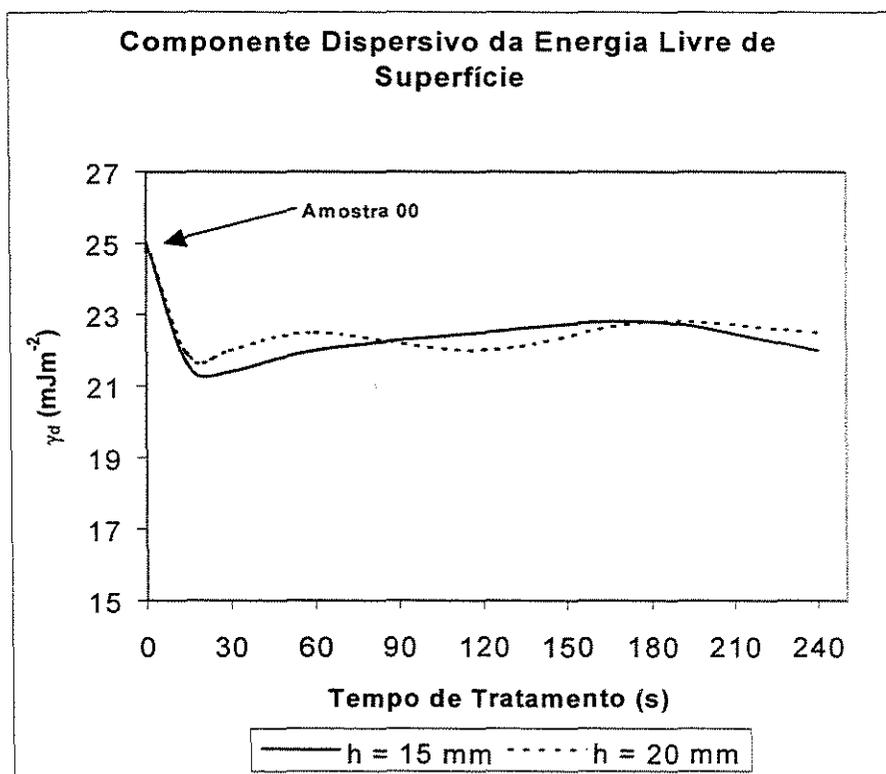


Figura 5.10: Comportamento dos valores médios do componente dispersivo da energia livre de superfície (γ_d) das amostras de fibras de carbono em função do tempo de tratamento, para distâncias h iguais a 15 e 20 mm.

O comportamento da fração polar X_p das amostras de fibras de carbono em função do tempo de tratamento para h de 15 e 20 mm está representado no gráfico da Figura 5.11.

Observa-se que, com no início do tratamento corona para h de 15 mm, tem-se um aumento de X_p , atingindo entre 15 e 30 segundos o valor máximo (cerca de 58%). Após os 30 segundos iniciais de tratamento, a fração polar diminui e mantém-se constante e superior ao valor de referência (cerca de 25%) até os 240 segundos finais do processo. Ainda na figura, observa-se o mesmo comportamento de X_p com o tempo para as amostras que utilizaram h de 20 mm, só que com valores inferiores, porém bem próximos aos obtidos com h de 15 mm. Esse comportamento de X_p está diretamente relacionado com a incorporação de grupos polares ($C=O$, $COOH$,...) na superfície das FC.

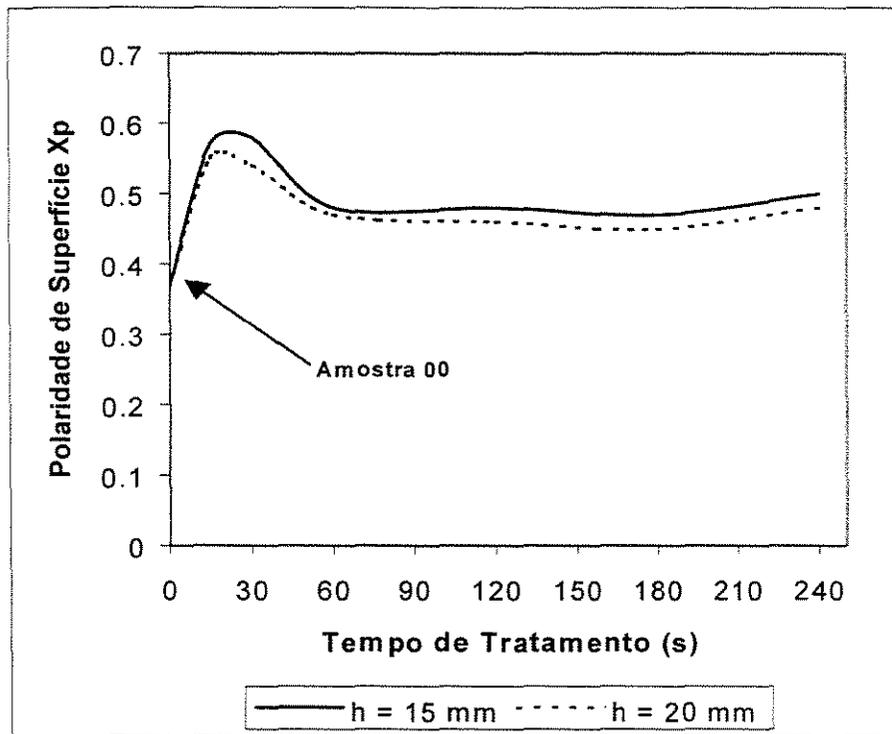


Figura 5.11: Comportamento dos valores de X_p das amostras de fibras em função do tempo de tratamento, para distâncias h iguais a 15 e 20 mm.

5.6 ÂNGULO DE MOLHABILIDADE E TRABALHO DE ADESÃO TERMODINÂMICO

Utilizando o mesmo procedimento adotado na determinação dos componentes da energia livre de superfície das amostras de fibras de carbono estudadas foram determinados os ângulos de contato, θ , entre as amostras e gota líquida de resina poliéster. A Figura 5.12 ilustra uma gota líquida de poliéster formada num monofilamento de fibra de carbono.

O trabalho termodinâmico de adesão (W_a^T) foi determinado utilizando-se os valores médios de θ , o valor da energia livre de superfície da resina poliéster igual a $40,6 \text{ mJm}^{-2}$ (KAELBLE – 1971, HULL – 1981) e a equação de Young-Dupré [equação (3.26)].

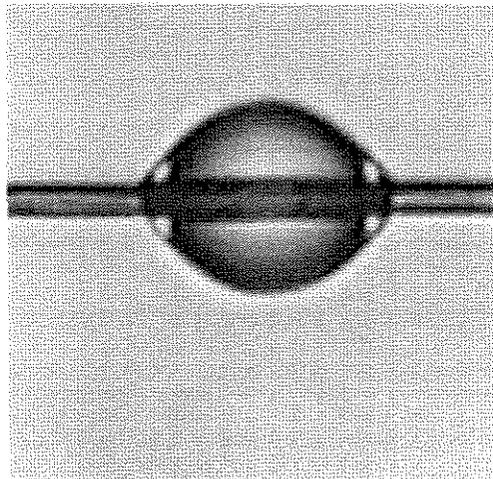


Figura 5.12: Micrografia de uma gota líquida de resina poliéster em um monofilamento da fibra de carbono de referência (amostra 00).

Os valores médios dos ângulos de contato e o trabalho termodinâmico de adesão obtidos para as amostras de referência e as tratadas para h igual a 15 e 20 mm encontram-se nas Tabelas 5.6 e 5.7.

Tabela 5.6: Valores médios do ângulo de contato (θ) e do trabalho termodinâmico de adesão (W_a^T) obtidos entre a resina poliéster e os filamentos das fibras de carbono, tratadas com h igual a 15 mm.

| Tempo de tratamento, (s) | Ângulo de contato (θ) | Trabalho termodinâmico de adesão, W_a^T , (mJm ⁻²) |
|-----------------------------|--------------------------------|---|
| 00 | 48,6 ± 2,3 | 67,5 |
| 15 | 36,6 ± 2,0 | 73,2 |
| 30 | 36,4 ± 2,3 | 73,3 |
| 60 | 42,4 ± 1,9 | 70,6 |
| 120 | 43,5 ± 2,5 | 70,1 |
| 180 | 42,5 ± 2,1 | 70,5 |
| 240 | 39,8 ± 2,0 | 71,8 |

Observa-se que o maior valor do ângulo θ é obtido para a amostra de referência (00) e que os menores valores são os que correspondem às amostras tratadas por 15 e 30 segundos, independente da distância h .

Tabela 5.7: Valores médios do ângulo de contato (θ) e do trabalho termodinâmico de adesão (W_a^T) obtidos entre a resina poliéster e os filamentos das fibras de carbono, tratadas com h igual a 20 mm.

| Tempo de tratamento, (s) | Ângulo de contato (θ) | Trabalho termodinâmico de adesão, W_a^T , (mJm ⁻²) |
|-----------------------------|--------------------------------|---|
| 00 | 48,6 ± 2,3 | 67,5 |
| 15 | 35,9 ± 2,1 | 73,5 |
| 30 | 36,3 ± 2,1 | 73,3 |
| 60 | 42,6 ± 2,0 | 70,5 |
| 120 | 41,8 ± 2,3 | 70,9 |
| 180 | 43,0 ± 2,0 | 70,3 |
| 240 | 39,4 ± 1,9 | 72,0 |

O comportamento, tanto do ângulo de contato quanto do trabalho termodinâmico de adesão, em função do tempo de tratamento para a distância h igual a 15 e 20 mm, pode ser verificado nos gráficos das Figuras 5.13 e 5.14.

Na Figura 5.13 observa-se que o ângulo de contato, θ , diminui com o início do tratamento (cerca de 25% em relação ao valor da amostra 00). Com 60 segundos de tratamento apresenta um acréscimo (de cerca de 15%), com o valor sendo mantido praticamente constante até o final do tratamento. Observa-se, também, que o comportamento é o mesmo para as duas distâncias entre os eletrodos. O comportamento do ângulo de contato com o tempo de tratamento corona mostra que θ é uma medida indireta da energia livre de superfície do sólido e que, neste estudo, está associado ao aumento e diminuição, principalmente, da incorporação de grupos polares na superfície da FC. Portanto, na medida que aumenta o ângulo θ diminui a energia livre de superfície, γ_T , e o seu componente polar, γ_P .

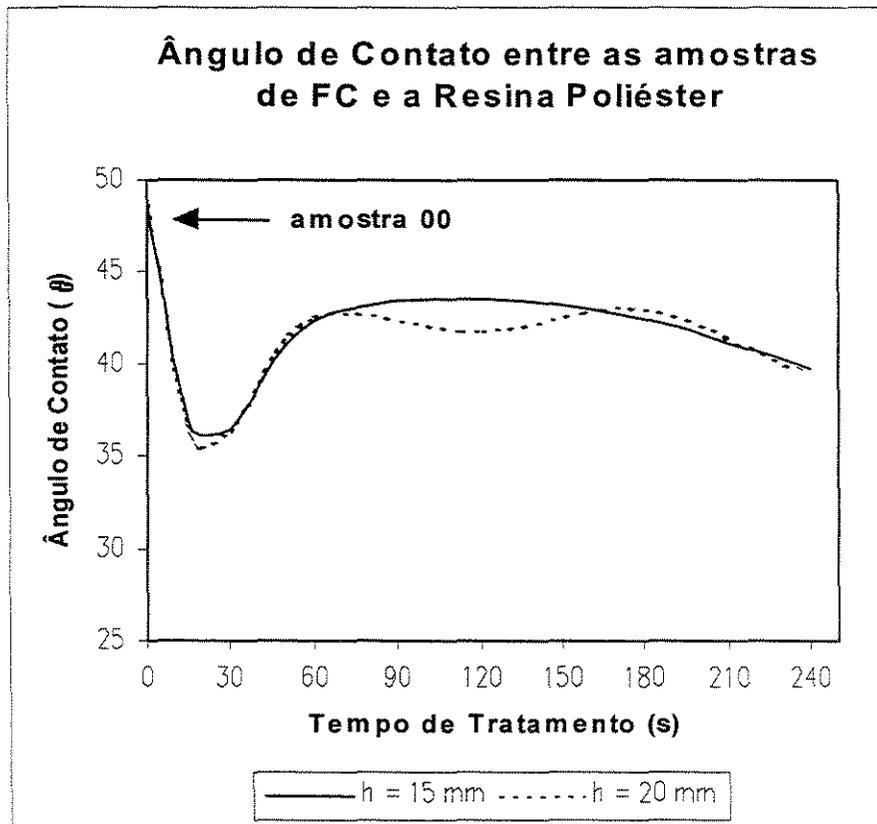


Figura 5.13: Comportamento do ângulo de contato entre a resina poliéster líquida e o monofilamento de fibra de carbono em função do tempo de tratamento para distâncias h iguais a 15 e 20 mm.

Analisando a Figura 5.14, verifica-se que ocorre um pequeno acréscimo no valor do trabalho de adesão nos primeiros 30 segundos de tratamento, seguido de uma diminuição para valores praticamente iguais ao de referência que se mantêm até o final do processo. Esse comportamento deve-se à relação entre o trabalho termodinâmico de adesão e o ângulo de contato θ , dado pela equação de Young-Dupré [equação (3.26)]. Assim, a diminuição de θ representa um aumento na molhabilidade da resina líquida na superfície sólida da FC decorrente, neste estudo, pela incorporação de grupos polares na sua superfície sólida, aumentando a adesão entre os constituintes e, portanto, aumentando o valor do trabalho termodinâmico de adesão. O aumento de W_a^T no final do processo corona indica que, provavelmente, os danos causados na superfície das fibras, facilitam a ancoragem mecânica entre os constituintes e contribuem para aumentar a adesão.

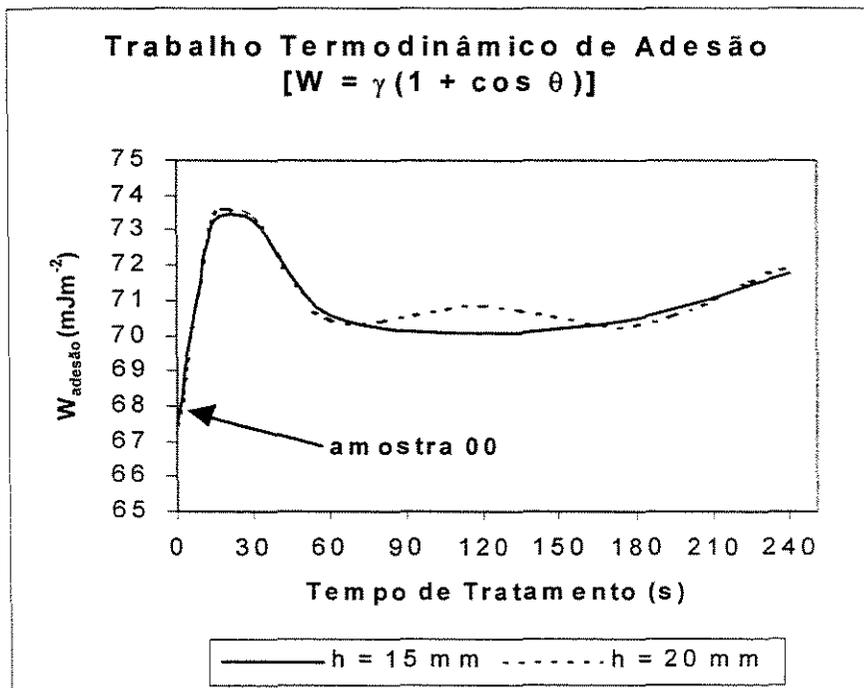


Figura 5.14: Comportamento do trabalho termodinâmico de adesão entre a resina poliéster e o monofilamento das fibras de carbono em função do tempo de tratamento para distâncias h iguais a 15 e 20 mm.

5.7 RESISTÊNCIA E MÓDULO EM FLEXÃO

Os compósitos de resina poliéster reforçados unidirecionalmente com as amostras de fibras de carbono sem tratamento, e tratadas pelo processo corona, foram preparados segundo o procedimento descrito em Materiais e Métodos. A fração volumétrica de fibras (v_f) de cada compósito é cerca de 53%.

Os resultados obtidos com os ensaios em flexão em quatro pontos realizados com as amostras, de acordo com os procedimentos e dimensões dos corpos-de-prova descritos na norma ASTM D 790M-86, estão mostrados nas Tabelas 5.8 e 5.9 e representam os valores médios de resistência e módulo obtidos com cinco corpos-de-prova para cada amostra.

Analisando as tabelas verifica-se que os maiores valores de resistência e módulo em flexão são obtidos pelos compósitos confeccionados com as fibras tratadas por 15 e 30 segundos nas distâncias h de 15 e 20 mm. As demais amostras tratadas apresentam valores próximos do obtido para amostra de referência (amostra 00).

As Tabelas 5.8 e 5.9 mostram, também, os valores do fator de transferência de carregamento da fibra de carbono (resistência e módulo) para a resistência (η_f) e módulo (η_E) do compósito para as amostras sem tratamento, e tratadas com h igual a 15 e 20 mm, respectivamente. Esse conceito tem sido explorado por pesquisadores para demonstrar a melhoria na adesão pela transferência da resistência ao carregamento mecânico das fibras para o compósito (FITZER – 1980, FITZER - 1981, FITZER – 1987b) cujos conceitos são baseados na regra das misturas (JONES – 1975) e, de acordo com as seguintes equações:

$$\eta_f = \sigma_c / v_f \cdot \sigma_f ; e \quad (5.2)$$

$$\eta_E = E_c / v_f \cdot E_f , \quad (5.3)$$

onde σ_c é o valor da resistência máxima em flexão; v_f a fração volumétrica de fibras no compósito; σ_f e E_f são, respectivamente, resistência máxima (3,65 GPa) e módulo em tração das fibras de carbono (231 GPa) da literatura (LEE – 1997); e E_c é o módulo em flexão do compósito.

Tabela 5.8: Valores médios de resistência e módulo em flexão em quatro pontos de compósitos unidirecionais ($v_f=0,53$) e os valores do fator de transferência de resistência e rigidez para os diferentes tempos de tratamento para distância h igual a 15 mm.

| t, (s) | σ_c (MPa) | η_f | E_c (GPa) | η_E |
|--------|-------------------|----------|-----------------|----------|
| 00 | $774,7 \pm 37,8$ | 0,40 | $83,3 \pm 6,8$ | 0,68 |
| 15 | $1010,3 \pm 52,5$ | 0,52 | $106,8 \pm 9,2$ | 0,87 |
| 30 | $993,5 \pm 48,3$ | 0,51 | $94,6 \pm 5,3$ | 0,77 |
| 60 | $882,9 \pm 41,2$ | 0,46 | $80,6 \pm 4,2$ | 0,66 |
| 120 | $857,8 \pm 42,9$ | 0,44 | $84,5 \pm 3,6$ | 0,69 |
| 180 | $829,9 \pm 39,1$ | 0,43 | $86,8 \pm 5,1$ | 0,71 |
| 240 | $855,7 \pm 46,0$ | 0,44 | $88,0 \pm 7,2$ | 0,72 |

t = tempo de tratamento; σ_c = resistência máxima em flexão; η_f e η_E referem-se ao fator de transferência da resistência e de rigidez, respectivamente; e E_c = módulo em flexão.

Tabela 5.9: Valores médios de resistência e módulo em flexão em quatro pontos de compósitos unidirecionais ($v_f=0,53$) e os valores do fator de transferência de resistência e rigidez para os diferentes tempos de tratamento para distância h igual a 20 mm.

| t , (s) | σ_c , (MPa) | η_f | E_c , (GPa) | η_E |
|-----------|--------------------|----------|-----------------|----------|
| 00 | $774,7 \pm 37,8$ | 0,40 | $83,3 \pm 6,8$ | 0,68 |
| 15 | $971,1 \pm 45,2$ | 0,50 | $111,5 \pm 8,9$ | 0,91 |
| 30 | $930,0 \pm 43,8$ | 0,48 | $104,5 \pm 9,3$ | 0,85 |
| 60 | $875,5 \pm 34,2$ | 0,45 | $85,2 \pm 5,6$ | 0,70 |
| 120 | $843,0 \pm 32,7$ | 0,44 | $79,0 \pm 6,4$ | 0,65 |
| 180 | $821,4 \pm 41,3$ | 0,43 | $79,8 \pm 6,5$ | 0,65 |
| 240 | $838,4 \pm 43,5$ | 0,43 | $90,4 \pm 8,2$ | 0,73 |

t = tempo de tratamento; σ_c = resistência máxima em flexão; η_f e η_E referem-se ao fator de transferência da resistência e de rigidez, respectivamente; e E_c = módulo em flexão.

O comportamento da resistência em flexão em quatro pontos das amostras está representado no gráfico da Figura 5.15. Pode-se observar que os valores da resistência aumentam com o tratamento corona até os primeiros 30 segundos, representando um acréscimo de até 30% em relação ao valor da amostra 00, com posterior diminuição para valores correspondentes ao da amostra de referência mantendo-se praticamente até o final do tratamento. Observa-se o mesmo

comportamento para as duas distâncias h estudadas. Deve-se ressaltar que as propriedades mecânicas de compósitos fibra/matriz polimérica não são influenciadas e controladas apenas pelas propriedades dos materiais constituintes mas, também, pelas interações na interface e adesão (DONNET – 1997). Portanto, o aumento e a diminuição dos valores da resistência do compósito, σ_c , está diretamente relacionada com a presença de sítios ativos (grupos polares) na superfície da FC.

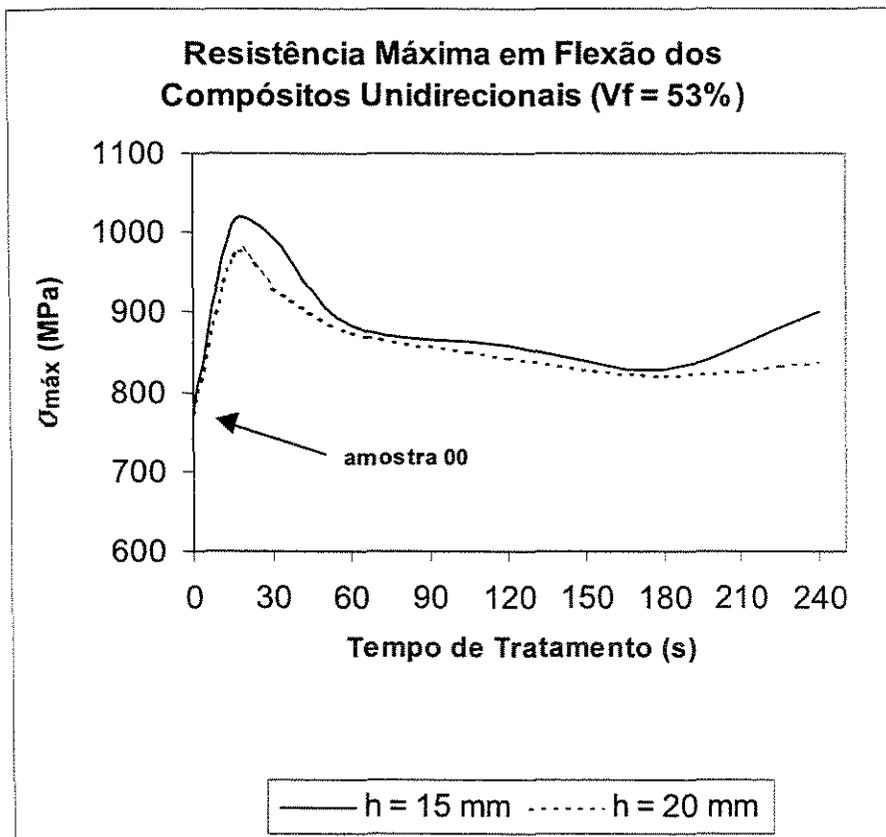


Figura 5.15: Comportamento da resistência máxima em flexão em função do tempo de tratamento para distâncias h iguais a 15 e 20 mm.

A Figura 5.16 mostra o comportamento do módulo em flexão em função do tempo de tratamento para h igual a 15 e 20 mm. Verifica-se praticamente o mesmo comportamento observado na Figura 5.15, sendo que os valores no final do tratamento são ligeiramente superiores ao valor de referência. O aumento do valor módulo em flexão, E , mostra que o aumento de sítios ativos na superfície das fibras de carbono provocados pelo tratamento corona aumenta a adesão do compósito.

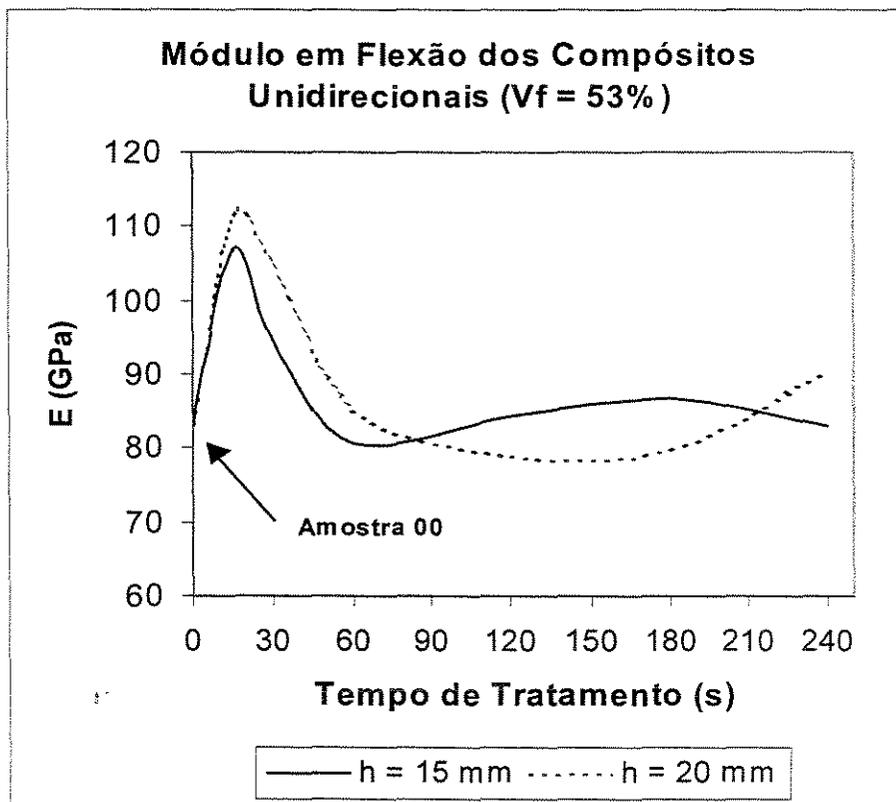


Figura 5.16: Comportamento do módulo em flexão em função do tempo de tratamento para distâncias h iguais a 15 e 20 mm.

As Figuras 5.17 e 5.18 relacionam os valores calculados do fator de transferência de carregamento em resistência e em módulo das fibras para os compósitos em função do tempo de tratamento, respectivamente. Os valores de η_f apresentados nas tabelas 5.8 e 5.9 e no gráfico da Figura 5.17 mostram que, para a distância h de 15 mm, o fator de transferência de carregamento em termos de resistência aumenta 30% em relação à amostra de referência com 30 segundos de tratamento. Com a continuidade do tratamento os valores diminuem para próximo aos valores de referência, e praticamente se mantêm até o final do tratamento. Para o caso do tratamento com distância h de 20 mm, o comportamento é o mesmo observado para h de 15 mm sendo que, com valores bem próximos, porém superiores.

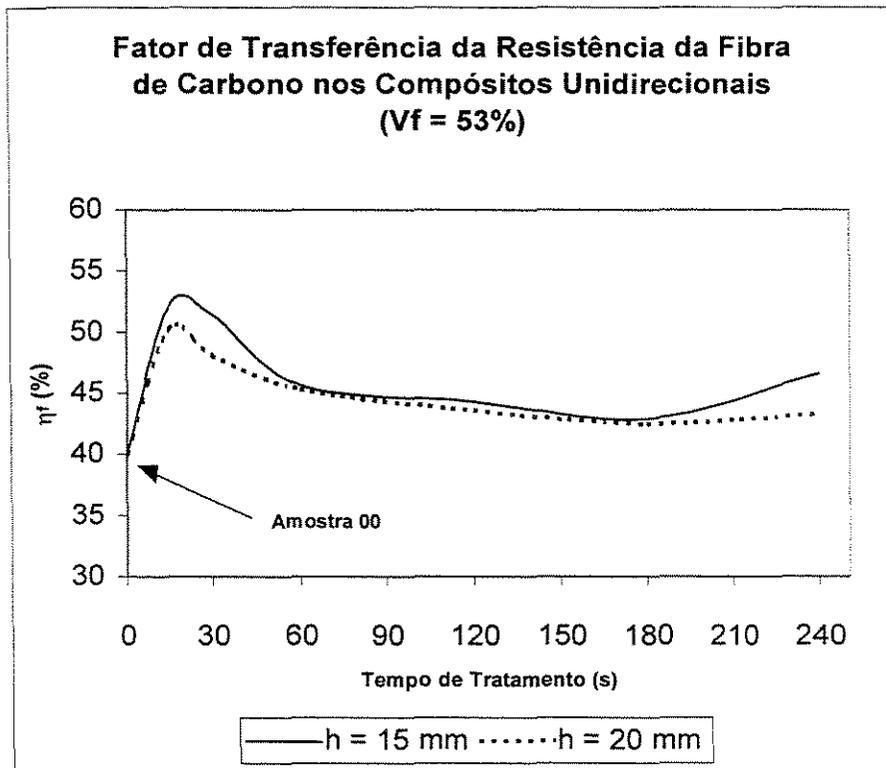


Figura 5.17: Comportamento do fator de transferência da resistência das fibras para a resistência do compósito com o tempo de tratamento.

A Figura 5.18 mostra os valores calculados do fator de transferência do módulo das amostras em função do tempo de tratamento. Observa-se o mesmo comportamento verificado para η_f tanto para h igual a 15 quanto para 20 mm. Os valores de η_E expressam a adesão existente entre a fibra de carbono e a matriz polimérica do compósito. Quanto maior o valor de η_E , maior é a capacidade de transferência de carregamento das fibras para a matriz polimérica e, por conseguinte, maior adesão. A maior adesão está relacionada com o aumento dos sítios ativos na superfície das fibras de carbono provocados pelo tratamento corona.

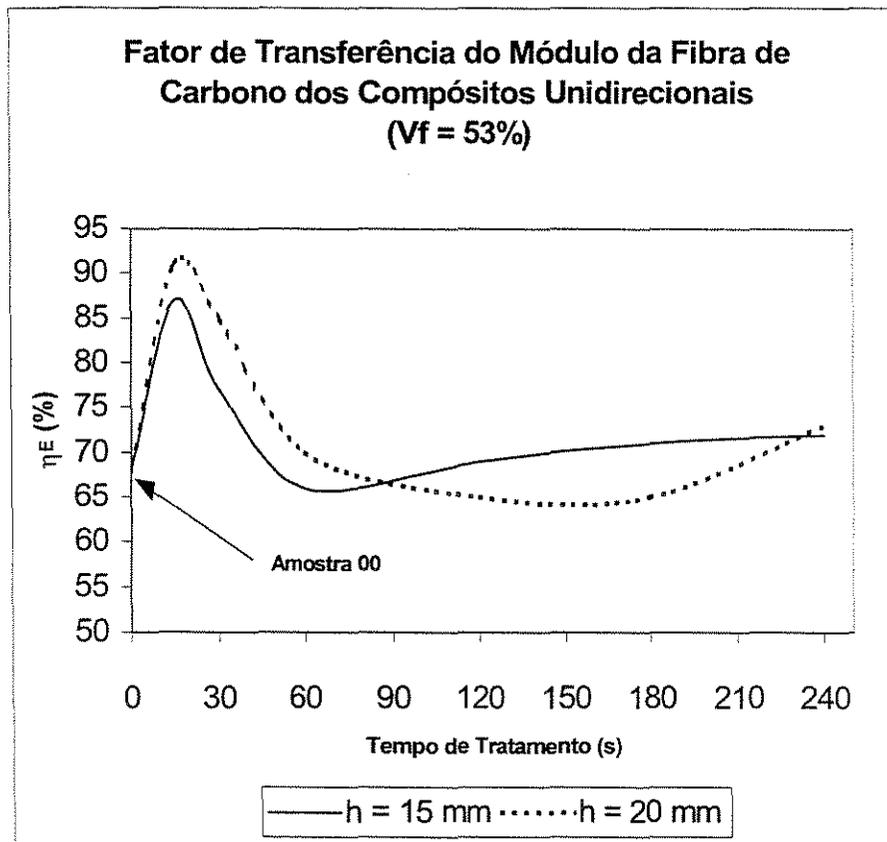


Figura 5.18: Comportamento do fator de transferência do módulo das fibras para o módulo do compósito com o tempo de tratamento.

Após os ensaios em flexão, as amostras fraturadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de caracterizar o modo de falha desses compósitos. Observou-se que todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento em fratura.

A Figura 5.19 mostra um corpo-de-prova após o ensaio onde se observa fratura em flexão, característica de compósitos de fraca adesão entre os materiais constituintes. Os compósitos que possuem adesão forte fraturam de modo catastrófico com pouca ou nenhuma delaminação. Entretanto, os valores de resistência e módulo obtidos nos ensaios (Tabelas 5.8 e 5.9), principalmente para as amostras tratadas por 15 e 30 segundos, mostram que essas amostras possuem adesão superior às outras amostras. Observação similar foi também verificada por ATKINSON e WU (ATKINSON – 1998, WU – 1995) ao estudar a influência das propriedades de superfície no modo de falha de compósitos poliméricos com fibras de carbono tratadas via plasma, quando constataram que o processo não remove as ligações fracas dos cristalitos da superfície das fibras e, por conseguinte, agem como pontos de indução de falha interfacial.

A micrografia da Figura 5.19 mostra ainda, que a fratura ocorreu segundo o mecanismo de descolamento das fibras da matriz polimérica, seguida de fratura dos filamentos.

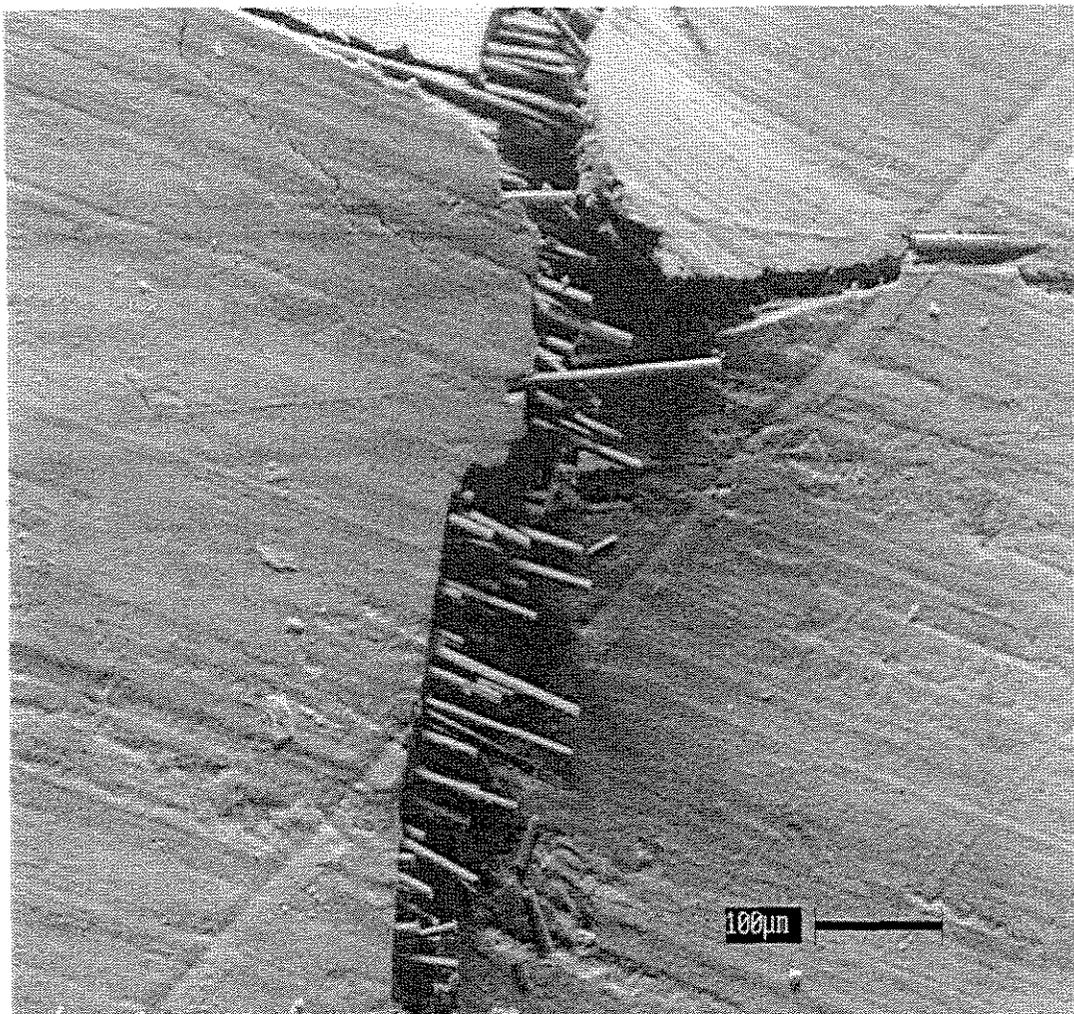


Figura 5.19: Fratura típica do ensaio de flexão realizado com os compósitos estudados (amostra com fibras sem tratamento).

A Figura 5.20 mostra detalhe da Figura 5.19. Observa-se o descolamento das fibras do interior da matriz polimérica e que estas estão lisas com praticamente nenhuma matriz aderida mostrando fraca adesão. Observa-se ainda que a região da fratura apresenta dois planos distintos característicos de fratura por flexão.

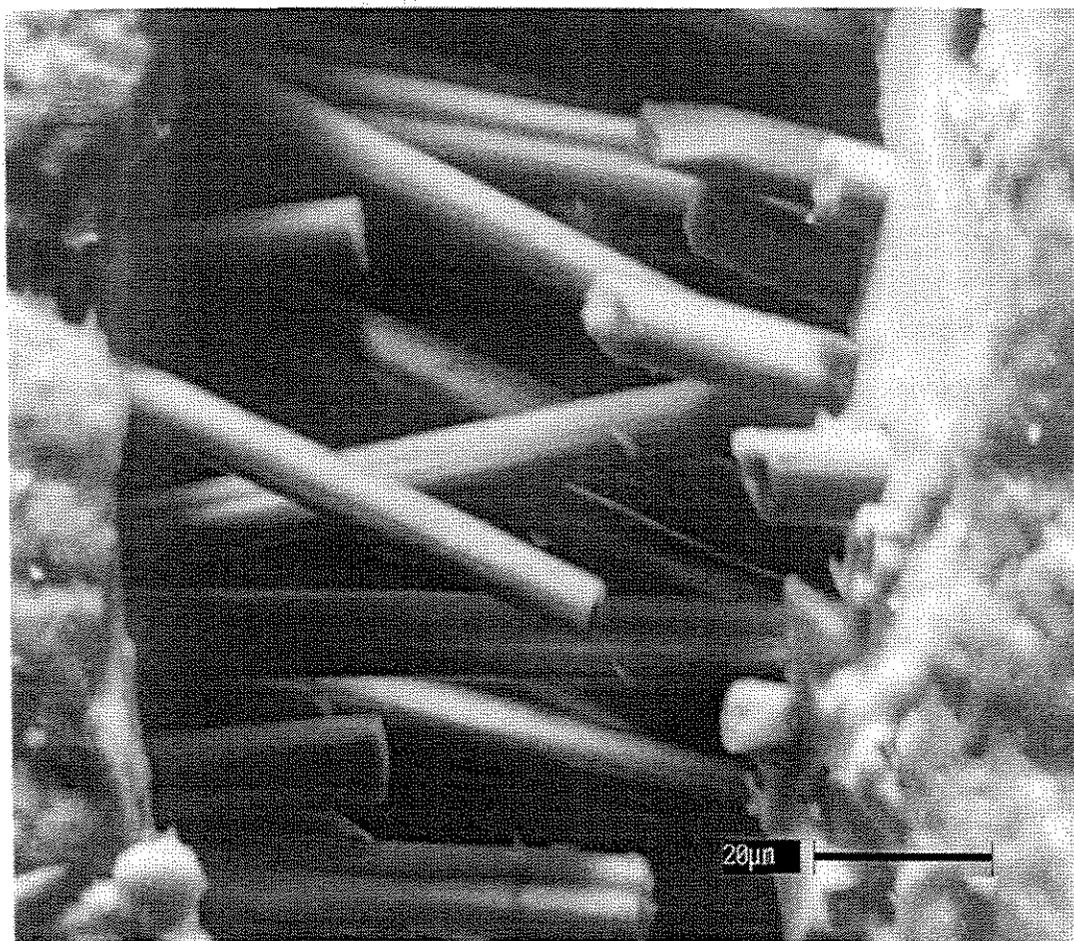


Figura 5.20: Detalhe dos filamentos de fibras de carbono a fraturados e da matriz polimérica dos compósitos após ensaio de flexão.

5.8 AVALIAÇÃO DA ADESÃO ENTRE AS FIBRAS DE CARBONO E A MATRIZ POLIMÉRICA DE RESINA POLIÉSTER

Para a avaliação das características mecânicas da adesão entre as fibras de carbono, com e sem tratamento, e a matriz de resina poliéster, foi utilizada a técnica de “pull-out” por microtração. Os ensaios de microtração foram realizados de acordo com o procedimento descrito em Materiais e Métodos e determinados os valores de resistência máxima ao cisalhamento interfacial e do trabalho mecânico de adesão.

5.8.1 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO DAS FIBRAS

Os valores médios de resistência máxima ao cisalhamento obtidos ($\tau_{\text{máx}}$), obtidos com 5 ensaios realizados para cada tipo de amostra, estão mostrados na Tabela 5.10. O comportamento desses valores com o tempo de tratamento corona para a distância h igual a 15 e 20 mm está ilustrado na Figura 5.21.

Observa-se que os maiores valores de resistência ao cisalhamento ($\tau_{\text{máx}}$) são obtidos para as amostras tratadas com 15 e 30 segundos para a distância h igual a 15 mm e 20 mm, sendo que os maiores valores estão relacionados aos obtidos para a distância h igual a 15 mm e que o menor valor encontrado refere-se à amostra sem tratamento.

Tabela 5.10: Resistência ao cisalhamento interfacial por micro tração dos filamentos de FC para diferentes de tempo de tratamento para distâncias h iguais a 15 e 20 mm e matriz de resina poliéster.

| t, (s) | $\tau_{\text{máx}}$ para h = 15 mm, (MPa) | t, (s) | $\tau_{\text{máx}}$ para h = 20 mm, (MPa) |
|--------|--|--------|--|
| 00 | 24,0 ± 1,3 | 00 | 24,0 ± 1,3 |
| 15 | 32,0 ± 1,5 | 15 | 33,0 ± 1,2 |
| 30 | 37,0 ± 1,4 | 30 | 31,0 ± 1,4 |
| 60 | 23,0 ± 1,4 | 60 | 24,0 ± 1,7 |
| 120 | 27,0 ± 1,3 | 120 | 24,3 ± 1,2 |
| 180 | 27,8 ± 1,5 | 180 | 25,0 ± 1,3 |
| 240 | 28,0 ± 1,3 | 240 | 27,0 ± 1,3 |

$\tau_{\text{máx}}$ = resistência ao cisalhamento; h = distância entre os eletrodos; t = tempo de tratamento

Na Figura 5.21 observa-se que o comportamento da resistência ao cisalhamento por microtração em função do tempo de tratamento das amostras tratadas utilizando-se a distância h igual a 15 é o mesmo para 20 mm. As amostras com 30 segundos de tratamento atingem um valor de até 54% superior ao valor de referência (amostra 00) e, em seguida, diminui para valores próximos ao da amostra 00 e mantêm-se até o final do tratamento.

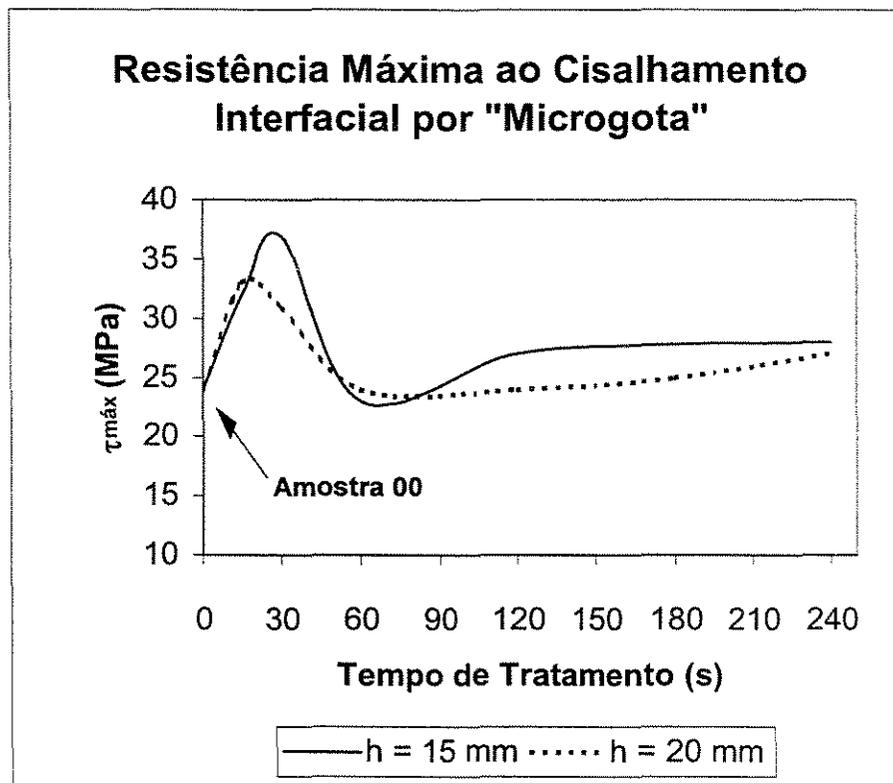


Figura 5.21: Comportamento da resistência ao cisalhamento interfacial, técnica da microtração, das amostras de fibras de carbono com o tempo de tratamento para distâncias h iguais a 15 e 20 mm.

Os aspectos da fratura após os ensaios de microtração podem ser verificados nas micrografias apresentadas nas Figuras 5.22 a 5.24.

Na Figura 5.22 observa-se a formação de um “pescoço” ou “menisco” na superfície do monofilamento, na região próxima da microgota, típico de esforço por tração, mostrando que o mecanismo da falha ocorreu por tração com o rompimento do monofilamento. Mostra, também, que existe uma boa adesão entre os constituintes (FITZER – 1980). Esse mecanismo de fratura

descrito ocorreu para quase todas as amostras ensaiadas, tratadas e não tratadas, diferenciando apenas na intensidade de formação do menisco.

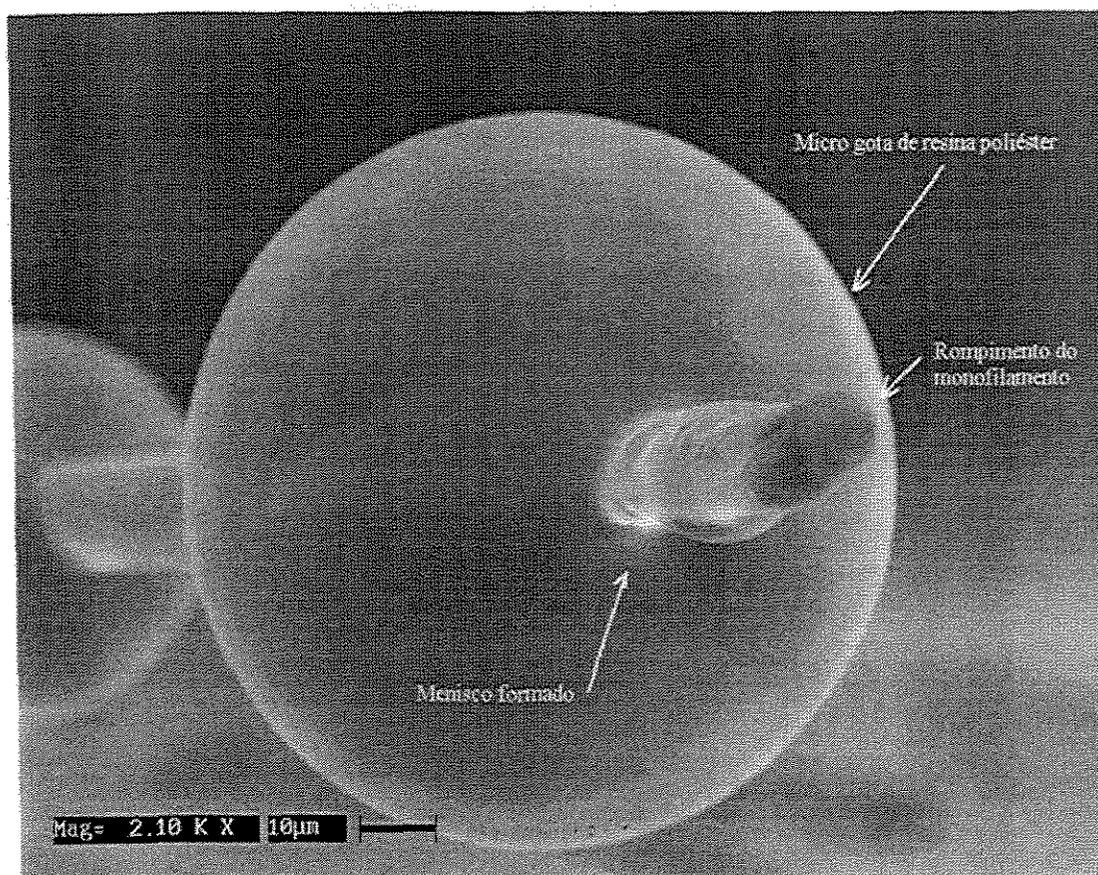


Figura 5.22: Micrografia mostrando o aspecto de fratura apresentado nos ensaios por microtração.

A Figura 5.23 mostra o aspecto das amostras que apresentaram, também, uma característica típica de forte adesão, que é a trinca localizada na matriz polimérica, microgota de resina poliéster, evidenciando que ocorreu uma concentração de tensão nessa região. Entretanto, a falha ocorreu no monofilamento.



Figura 5.23: Micrografia ilustrando o aspecto da adesão entre os constituintes e a trinca localizada próxima a matriz polimérica.

A Figura 5.24 apresenta o aspecto da fratura observado também em algumas das amostras ensaiadas. Verifica-se que o monofilamento foi descolado da matriz polimérica “arrancando” parte da região que se encontra na circunvizinhança do filamento, sugerindo que o mecanismo de fratura ocorreu com o rompimento do monofilamento na região que se encontra na parte interna da matriz com posterior descolamento (QUEK – 1997). Esse mecanismo indica, também, que existe adesão entre os constituintes.

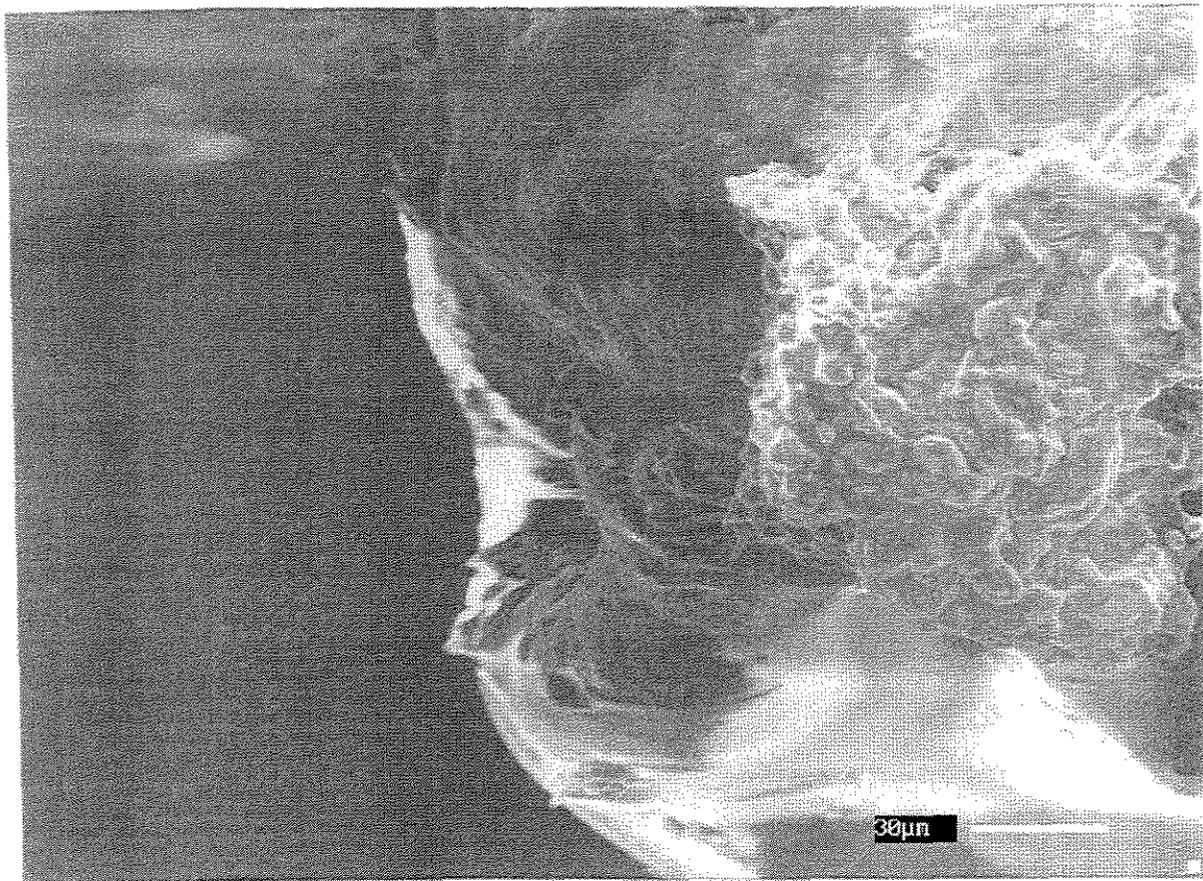


Figura 5.24: Micrografia ilustrando o descolamento do monofilamento da matriz polimérica.

5.8.2 TRABALHO MECÂNICO DE ADESÃO

Para o cálculo do trabalho mecânico de adesão (W_{mec}) das amostras foram utilizados os valores médios de resistência ao cisalhamento interfacial, determinados na técnica de “pull-out” por microtração, e a equação (4.10) desenvolvida por Kelly (KELLY – 1965, KELLY – 1970),

$$W_{mec} = \frac{1}{2} \pi \tau d l^2,$$

onde τ é a tensão ao cisalhamento interfacial; d é o diâmetro médio do monofilamento; e l o comprimento do monofilamento que se encontra “embebido” na matriz polimérica.

Os valores de W_{mec} determinados para as amostras não tratadas e tratadas para distâncias h iguais a 15 mm e 20 mm estão na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Valores médios de resistência ao cisalhamento por micro tração dos filamentos de fibras de carbono para diferentes de tempo de tratamento para distâncias h iguais a 15 e 20 mm e matriz de resina poliéster.

| t, (s) | W_{mec} para $h = 15$ mm, (10^{-6} J) | t, (s) | W_{mec} para $h = 20$ mm, (10^{-5} J) |
|--------|--|--------|--|
| 00 | 7,25 | 00 | 7,25 |
| 15 | 11,05 | 15 | 11,65 |
| 30 | 13,10 | 30 | 11,32 |
| 60 | 8,10 | 60 | 8,64 |
| 120 | 9,08 | 120 | 8,71 |
| 180 | 9,00 | 180 | 9,80 |
| 240 | 9,90 | 240 | 9,76 |

W_{mec} = trabalho mecânico de adesão; t = tempo de tratamento

Comparando os valores da Tabela 5.11, observa-se que os maiores valores de W_{mec} correspondem às amostras tratadas com 15 e 30 segundos, nas duas distâncias entre os eletrodos, e o menor corresponde à amostra de referência (sem tratamento). O maior valor encontrado, amostra tratada para $h = 15$ mm e $t = 30$ s, corresponde aproximadamente a 81% do valor obtido para a amostra 00.

5.8.3 CORRELAÇÃO ENTRE A ADESÃO INTERFACIAL E O DESEMPENHO ADESIVO

A correlação entre adesão interfacial relacionada com as características termodinâmicas, medidas pelos ensaios de molhabilidade, e o desempenho adesivo, medida pelos ensaios de “pull-out”, é objeto de estudo para avaliar e estimar o desempenho final do compósito.

A Tabela 5.12 agrupa as características termodinâmicas e a resistência ao cisalhamento interfacial das amostras estudadas. As Figuras 5.25 e 5.26 relacionam as características termodinâmicas das fibras de carbono, não tratadas e tratadas, com a resistência ao cisalhamento interfacial.

Tabela 5.12: Valores médios de resistência ao cisalhamento por microtração ($\tau_{\text{máx}}$), ângulo de contato θ , trabalho termodinâmico de adesão W_a^T , energia de superfície total γ_s , componente dispersivo γ_d , componente polar γ_p das amostras de fibras de carbono.

| h/t (mm,s) | $\tau_{\text{máx}}$ (MPa) | θ | W_a^T (mJm ⁻²) | γ_s (mJm ⁻²) | γ_d (mJm ⁻²) | γ_p (mJm ⁻²) |
|------------|---------------------------|------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 00 | 24,0 ± 1,3 | 48,6 ± 2,3 | 67,5 | 39,4 ± 3,7 | 25 ± 1,8 | 14,4 ± 1,9 |
| 15/15 | 32,0 ± 1,5 | 36,6 ± 2,0 | 73,2 | 50,9 ± 2,8 | 21,5 ± 1,2 | 29,0 ± 1,6 |
| 15/30 | 37,0 ± 1,4 | 36,4 ± 2,3 | 73,3 | 50,3 ± 3,1 | 21,4 ± 1,0 | 28,9 ± 2,1 |
| 15/60 | 23,0 ± 1,4 | 42,4 ± 1,9 | 70,6 | 42,0 ± 2,3 | 22,0 ± 1,3 | 20,0 ± 1,0 |
| 15/120 | 27,0 ± 1,3 | 43,5 ± 2,5 | 70,1 | 43,3 ± 2,4 | 22,5 ± 1,5 | 20,8 ± 0,9 |
| 15/180 | 27,8 ± 1,5 | 42,5 ± 2,1 | 70,5 | 43,1 ± 3,2 | 22,8 ± 2,0 | 20,3 ± 1,2 |
| 15/240 | 28,0 ± 1,3 | 39,8 ± 2,0 | 71,8 | 43,8 ± 2,9 | 22,0 ± 1,6 | 21,8 ± 1,3 |
| 20/15 | 33,0 ± 1,2 | 35,9 ± 2,1 | 73,5 | 48,5 ± 2,4 | 21,8 ± 1,1 | 26,7 ± 1,3 |
| 20/30 | 31,0 ± 1,4 | 36,3 ± 2,1 | 73,3 | 48,1 ± 2,7 | 22,0 ± 1,2 | 26,1 ± 1,5 |
| 20/60 | 24,0 ± 1,7 | 42,6 ± 2,0 | 70,5 | 42,3 ± 2,2 | 22,5 ± 0,9 | 19,8 ± 1,3 |
| 20/120 | 24,3 ± 1,2 | 41,8 ± 2,3 | 70,9 | 41,0 ± 2,8 | 22,0 ± 1,2 | 19,0 ± 1,6 |
| 20/180 | 25,0 ± 1,3 | 43,0 ± 2,0 | 70,3 | 41,3 ± 2,7 | 22,8 ± 1,2 | 18,5 ± 1,5 |
| 20/240 | 27,0 ± 1,3 | 39,4 ± 1,9 | 72,0 | 43,4 ± 2,5 | 22,5 ± 1,2 | 20,9 ± 1,3 |

A Figura 5.25 mostra a correlação entre a resistência ao cisalhamento interfacial e a raiz quadrada do componente polar da energia livre de superfície das fibras de carbono. Verifica-se que $\tau_{\text{máx}}$, aumenta linearmente com $(\gamma_p)^{1/2}$, quando $(\gamma_p) \geq 9 \text{ mJm}^{-2}$.

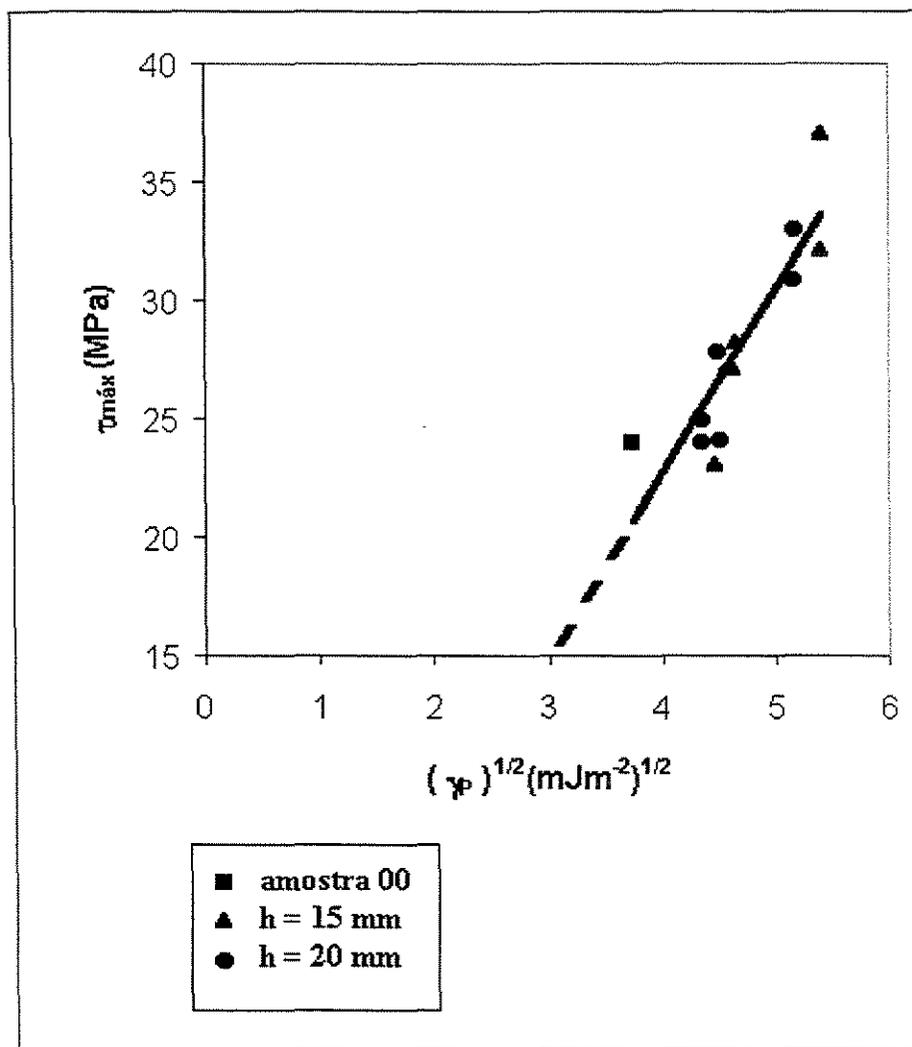


Figura 5.25: Correlação entre o componente polar da energia de superfície das fibras de carbono e a resistência ao cisalhamento interfacial entre as fibras de carbono e a resina poliéster.

Na Figura 5.26 observa-se a relação linear entre a resistência ao cisalhamento interfacial e o trabalho termodinâmico de adesão. O aumento linearmente de $\tau_{\text{máx}}$ pode ser relacionado pela inclinação da reta que é igual a 2,04. Observa-se, ainda, que $\tau_{\text{máx}}$ é zero para W_a^T igual a, aproximadamente, 57 mJm^{-2} .

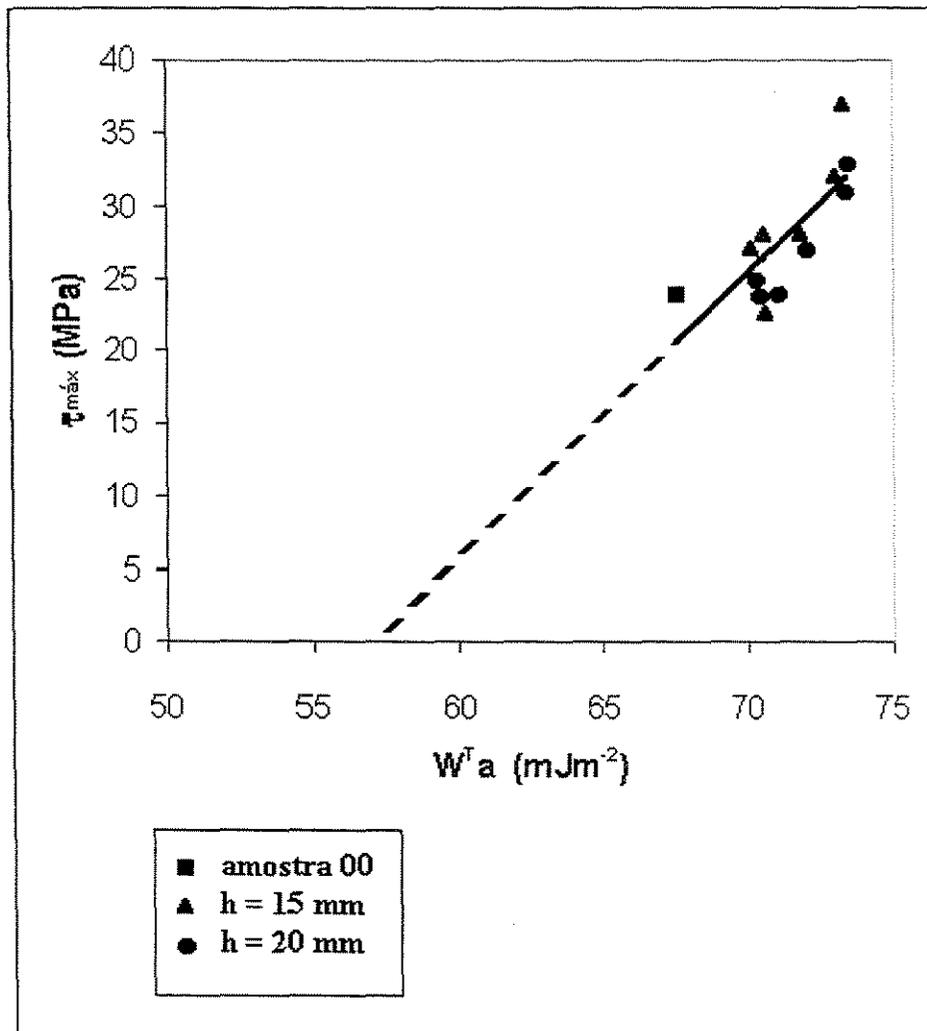


Figura 5.26: Correlação entre o trabalho termodinâmico de adesão e a resistência ao cisalhamento interfacial entre as fibras de carbono e a resina poliéster.

5.9 PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS

As propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos de matriz de resina poliéster, reforçados unidirecionalmente com as amostras de fibras de carbono (53% de fração volumétrica de fibras), foram determinadas com os corpos de prova ensaiados na direção longitudinal das fibras, e de acordo com os procedimentos e equipamentos descritos em Materiais e Métodos.

A Tabela 5.13 mostra os valores de E' , módulo de armazenamento e do fator de amortecimento $\tan \delta_{\text{exp}}$, definido pela equação (4.19):

$$\tan \delta_{\text{exp}} = \frac{E''}{E'}$$

onde E'' é o módulo de perda. A Tabela mostra, ainda, os valores de $\tan \delta_{\text{adesão}}$ que é a diferença entre $\tan \delta_{\text{exp}}$ e $\tan \delta_{\text{C}}$, fator de amortecimento teórico do compósito, que é calculado segundo a equação (4.21):

$$\tan \delta_{\text{C}} = \frac{\tan \delta_f \cdot E_f \cdot v_f + \tan \delta_m \cdot E_m \cdot v_m}{E_f \cdot v_f + E_m \cdot v_m}$$

Considerando que: a fração volumétrica de fibras do compósito, v_f , é igual a 0,53; o valor de $\tan \delta_f$ da fibra de carbono encontrado na literatura (DU PONT – 1981) é igual a 0,0015; o valor de $\tan \delta_m$ da resina poliéster determinada na caracterização do material (LOURENÇO – 2000) é igual a 0,3941; o valor do módulo de elasticidade da fibra de carbono, E_f , encontrado na literatura é, aproximadamente, 231 GPa (LEE – 1997); e o valor dado na referência (DA SILVA – 1996) para o módulo de elasticidade da resina poliéster, E_m , é 2,3 GPa, tem-se que, o valor de $\tan \delta_{\text{C}}$ é de $4,9 \times 10^{-3}$.

Os valores de $\tan \delta_{\text{exp}}$ são obtidos a partir dos valores do módulo de armazenamento (E') no início do ensaio, e representam o valor máximo obtido e do E'' correspondente.

Tabela 5.13: Valores do módulo de armazenamento E' ; do fator de amortecimento $\tan \delta_{\text{exp}}$ correspondente; e do fator de adesão $\tan \delta_{\text{adesão}}$ dos compósitos unidirecionais de FC/Poliéster ($v_f = 0,53$).

| h , (mm) | t , (s) | E' , (GPa) | $\tan \delta_{\text{exp}} (10^{-3})$ | $\tan \delta_{\text{adesão}}(10^{-3})$ |
|------------|-----------|--------------|--------------------------------------|--|
| 00 | 00 | 26,42 | 70,4 | 65,5 |
| 15 | 15 | 36,01 | 52,3 | 47,4 |
| | 30 | 35,25 | 56,4 | 51,5 |
| | 180 | 26,97 | 68,9 | 64,0 |
| | 240 | 28,68 | 64,9 | 60,0 |
| 20 | 15 | 36,12 | 54,5 | 49,6 |
| | 30 | 33,05 | 57,1 | 52,2 |
| | 180 | 27,82 | 70,5 | 65,6 |
| | 240 | 30,55 | 67,2 | 62,3 |

Na Tabela 5.13 verifica-se que os maiores valores de módulo de armazenamento, que está associado a rigidez do compósito, foram obtidos para as amostras com fibras tratadas com 15 e 30 segundos, nas distâncias h entre os eletrodos iguais a 15 e 20 mm, respectivamente. O maior valor de E' obtido é, aproximadamente, 37% maior que o valor obtido para a amostra de referência, sem tratamento.

Observa-se ainda na Tabela 5.13, que os compósitos que apresentam os maiores de valores de $\tan \delta_{\text{exp}}$ e $\tan \delta_{\text{adesão}}$ correspondem às amostras que utilizam fibras de carbono sem tratamento e tratadas por 180 e 240 segundos. Portanto, esses compósitos são os que apresentam, comparativamente, menor grau de adesão.

6. CONCLUSÕES

Considerando: (i) que as fibras de carbono para serem utilizadas como reforço em compósitos necessitam de tratamento de modificação da superfície para aumentar a energia superficial e, portanto, a adesão com materiais poliméricos; (ii) que os processos industriais mais utilizados são, atualmente, processos eletroquímicos dispendiosos e exigem controle rigoroso, e que causam danos nas superfícies das fibras; (iii) que o tratamento por descarga corona é um processo industrial amplamente conhecido. Este estudo mostra que, sob certas condições do processo corona, pode-se obter fibras de carbono com características termodinâmicas e mecânicas promissoras para aplicação e desenvolvimento de compósitos plásticos reforçados.

Dos resultados obtidos nas análises de espectroscopia na região do infravermelho e por elétrons Auger, verifica-se que o processo corona modifica quimicamente a superfície das fibras de carbono, e que esta modificação é comparativamente mais significativa para o tempo de tratamento entre 15 e 30 segundos.

Dos resultados obtidos nas análises de microscopia eletrônica de varredura e ensaios de resistência à tração dos monofilamentos verifica-se que o processo corona, nas condições estudadas, não causam modificações físicas significativas nas fibras de carbono de modo a alterar as características mecânicas e, portanto, o desempenho como elemento de reforço em compósitos.

Os resultados obtidos com os ensaios de molhabilidade mostram que o processo corona pode aumentar a energia de superfície das fibras de carbono em até 30% e que este aumento está associado ao aumento do componente de energia polar. Portanto, o aumento da energia livre de superfície das fibras de carbono está diretamente relacionada com a incorporação de grupos polares na sua superfície.

Dos ensaios de molhabilidade entre as fibras de carbono e resina líquida poliéster pode-se verificar que o processo corona modifica as FC de modo que, entre 15 e 30 segundos de tratamento, tem-se uma diminuição de até 25 % do valor do ângulo de contato e, portanto, uma maior molhabilidade e valores do trabalho de adesão.

Dos resultados dos ensaios mecânicos de flexão em quatro pontos, das amostras de compósitos reforçados unidirecionalmente com as fibras de carbono ($v_f = 0,53$), pode-se considerar que o processo corona, nas condições estudadas, proporciona ao compósito aumento na capacidade de transferência de carregamento das fibras para a matriz e, portanto, aumento da adesão entre os constituintes. Esta capacidade está expressa em termos de η_f (até 52%) e η_E (até 91%).

Dos resultados dos ensaios de microtração, utilizando filamentos de fibras de carbono e microgotas de resina poliéster, pode-se considerar que as fibras tratadas entre 15 e 30 segundos mostram um aumento na resistência máxima ao cisalhamento interfacial de até 54 % e que, em termos de trabalho de adesão mecânico, significa um acréscimo de até 81%, confirmando, portanto, o aumento da adesão entre estes constituintes.

As micrografias das amostras ensaiadas por microtração mostram que o mecanismo predominante de falha foi por tração com rompimento do monofilamento, demonstrando, portanto, adesão entre os constituintes.

Os resultados dos ensaios dinâmico-mecânico obtidos com as amostras de compósitos reforçados unidirecionalmente com as fibras de carbono ($v_f = 0,53$) confirmam que o comportamento de módulo de rigidez é predominante, confirmando uma boa adesão nos ensaios de resistência em flexão. Assim, fica demonstrado que a técnica de DMA pode ser utilizada na avaliação da adesão entre fibras e matriz polimérica.

Dos resultados obtidos nas caracterizações termodinâmicas e mecânicas pode-se verificar que existe uma relação linear entre a resistência máxima ao cisalhamento interfacial e a energia livre de superfície das fibras de carbono e, conseqüentemente, o trabalho termodinâmico de adesão. Essa relação entre $\tau_{m\acute{a}x}$ e W_a^T é igual a 2,04.

De acordo com as considerações das análises correlacionadas, os resultados possibilitam propor um novo processo de modificação da superfície de fibras de carbono, para utilização em desenvolvimento, no âmbito nacional, descrito neste estudo, como processo de modificação da superfície de fibras de carbono por descarga corona, nas condições ambientes e distâncias entre os eletrodos iguais a 15 e 20 mm.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudos da modificação de fibras variando parâmetros tais como: fluxo e concentração de gases; geometria e material utilizado como eletrodo; variação da tensão da fonte.
- Estudo do mecanismo de reação durante o processo de oxidação.
- Estudos com outros tipos de fibras especiais, aramidas, por exemplo, utilizando o dispositivo corona desenvolvido neste trabalho.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS - 1985, D. F.; "Applications in Aerospace, Especially in the USA", Carbon Fibres and their Composites, Ed. Erich Fitzer, United Nations Financing System for Science and Technology for Development (UNFSSTD), New York, p. 205, 1985.

ADAMS - 1986, R. D., WAKE, W. C.; "Structural Adhesive Joints in Engineering", Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986.

ADAMSON - 1967, A. W.; "Physical Chemistry of Surfaces", Interscience, 2a. Ed., New York, 1967

AMOUREUX - 1982, J., GOLDMAN, M., REVOIL, M. F.; "Modification of the Wettability of a Poly(ethylene Terephthalate) Film Treated by Corona Discharge in Air", Journal of Polymer Science, Vol. 19, p.1373-1387, 1982.

ANGLIN - 1993, J. M.; "Aircraft Applications", Engineered Materials Handbook - Vol. 1 - Composites, 4a Edição, ASM International, p. 802-809, 1993.

ASHTON - 1969, J. E., HALPIN, J. C., PETIT, P. H.; "Primer on Composite Materials: Analysis", Thechnomic Publication, USA, 1969.

ASTM D 790M - 1986; "Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials", 1986.

ASTM D-3379 - 1975; "Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus for Single Filament Materials, American Society for Testing and Materials, 1975.

ATKINSON - 1998, K. E., KIELY, C.; "The Influence of Fibre Surface Properties on the Mode of Failure in Carbon-Fibre/Epoxy Composites", Composites Science and Technology, v. 58, n. 12, p. 1917-1922, 1998.

BAHL - 1984, O. P., MATHUR, R.B., MANOCHA, L. M.; "Development of Carbon Fibres at NPL"; Proceedings of the First Indian Carbon Conference - Indian Carbon Society, p. 331-347, New Delhi, 1984.

BANSAL - 1984, R. C., CHABRA, P.K.; "Wetting Characteristics of Pan Carbon Fibres"; Proceedings of the First Indian Carbon Conference - Indian Carbon Society, p. 287-297, New Delhi, 1984.

BASCOM - 1987, W. D., DRZAL, L. T.; "The Surface Properties Of Carbon Fibers And Their Adhesion To Organic Polymers"; NASA Contractor Report 4084, Julho, 1987.

BIRO - 1993, D. A., PLEIZIER, G., DESLANDES, Y.; "Application of Microbond Tachnique. IV: Improved Fiber-Matrix Adhesion by Plasma Treatment of Organic Fibers", Journal of Applied Polymer Science, v. 47, p. 883-894, 1993.

BISMARCK - 1999, A., KUMRU, M. E., SONG, B., SPRINGER, J., MOOS, E., KARGER-KOCSIS, J., "Study on Surface and Mechaniucal Fiber Characteristics and their Effect on the Adhesion Properties to a Polycarbonate Matrix Tuned by Anodic Carbon Fiber Oxidation", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 30, p.1351-1366, 1999.

BLYTHE - 1978, A. R., BRIGGS, D., KENDALL, C. R., RANCE, D. G., ZICHY, V. J. I.; "Surface Modification of Polyethylene by Electrical Discharge Treatment and the Mechanism of Autoadhesion", Polymer, v.19, p. 1273-1278, 1978.

BOEHM - 1990, H. P.; "Surface Oxide on Carbon", High Temperatures - High Pressures, Vol. 22, p. 275-288, 1990.

BRADLEY - 1993, R.H., LING, X., SUTHERLAND, I.; "Na Investigation of Carbon Fibre Surface Chemistry and Reactivity Based on XPS and Surface Free Energy"; Carbon Vol. 31, No. 7, p. 1115-1120, 1993.

BRANDUP - 1975, J.; "Polymer Handbook", Wiley-Interscience, New York, 1975.

BRIGGS - 1983, D., KENDALL, C. R., BLYTHE, A. R., WOOTTON, A. B.; "Electrical Discharge Treatment of Polypropylene Film", Polymer, v.24, p. 47-52, 1983.

BRUNSCH - 1985, K.; "Experiences in FRG in Aerospace Application", Carbon Fibres and their Composites, Ed. Erich Fitzer, United Nations Financing System for Science and Technology for Development (UNFSSTD), New York, p. 206-228, 1985.

CARLSSON - 1987, L. A., PIPES, R. B.; *Experimental Characterization of Advanced Composites Materials*, Prentice-Hall Inc., 1987, Cap. 4: Determination of Fiber Volume Fraction, p.43-52.

CARROL - 1975, B. J.; "The Accurate Measurement of Contact Angle, Phase Contact Areas, Drop Volume, and Laplace Excess Pressure in Drop-on - Fiber System", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 57, No. 3, 1975.

CERNAK - 1985, M., SEBO, P., SKALNI, J.; "The Treatment of Carbon-Fibers Surface in Positive Corona Discharge", *Acta Physic Slovaca* Vol. 35 (1), p. 23-26, 1985.

CHAWLA - 1987, K. K., "Composite Materials: Science and Engineering", Springer-Verlag, New York, 1987.

COSTA - 1996, S. F.; "Estudo da Influência de um Sal de Cálcio na Interface Fibra de Carbono/Matriz", *Seminário de Doutorado I*, UNICAMP, 1996.

DA SILVA - 1991, J. L. G.; "Estudo do Comportamento das Fibras de Carbono Tipo I e Tipo II em Tração Simples e Tração em Nó", *Tese de Mestrado*, ITA, São José dos Campos, SP, 1991.

DA SILVA - 1996, J. L. G.; "Estudo dos Mecanismos de Molhabilidade do Compósito Fibra Sisal/Matriz Polimérica", *Tese de Doutorado*, ITA, São José dos Campos, SP, 1996.

DELAMAR - 1997, M., DÉARMOT, G., FAGEBAUME, O., HITMI, R., PINSON, J., SAVÉANT, J. M.; "Modification of Carbon Fiber Surface by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: Application to Carbon Epoxy Composites"; *Carbon* Vol. 35, No. 6, p. 801-807, 1997.

DEL'ARCO - 1992, A. P. J.; "Caracterização de Fibras de Poliacrilonitrila Precursoras para Obtenção e de Fibras de Carbono" *Tese de Mestrado*, UFSCar, São Carlos, SP, 1992.

DEL'ARCO - 1997, A. P. J.; "Análise e Desenvolvimento do Processo de Obtenção de Fibras de Carbono a Partir da Estabilização Oxidativa das Fibras de Poliacrilonitrila" *Tese de Doutorado*, UNICAMP, Campinas, SP, 1997.

DESIMONI - 1994, E., SALVI, A. M., CEIPIDOR, U. B.; "Activation of Carbon-Fibers by Negative D.C. Corona Discharge at Ambient Pressure and Temperature", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 70 (1), p. 1-9, 1994.

DESIMONI - 1997, E., SALVI, A. M., LANGERAME, F., WATTS, J. F.; "X-Ray Photoelectron Spectroscopy, X-Ray Excited Auger Electron Spectroscopy and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy Characterization of Carbon Fibres Actiated by d.c. Corona Discharge at Ambient Pressure and Temperatura"; *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 85, p. 179-191, 1997.

DIEFENDORF - 1975, R. J., TOKARSKY, E.; "High-Performance Carbon Fibers", Citado na referência (PEEBLES - 1995).

DONNET - 1984a, J.B.; "Structure and Reactivity of Carbons: from Carbons Black to Carbon Composites"; *Proceedings of the First Indian Carbon Conference - Indian Carbon Society*, p. 27-53, New Delhi, 1984.

DONNET - 1984b, J.B.; "Surface Energy of Carbons"; *Proceedings of the First Indian Carbon Conference - Indian Carbon Society*, p. 5-14, New Delhi, 1984.

DONNET - 1986, J.B., BRENDLE, M., DHAMI, T.L., BAHL, O.P.; "Plasma Treatment Effect on the Surface Energy of Carbon and Carbon Fibers"; *Carbon* Vol. 24, No. 6, p. 757-770, 1986.

DONNET - 1989, J. B., GUILPAIN, G.; "Surfaces Treatments and Properties of Carbon Fibers"; *Carbon* Vol. 27, 749, 1989.

DONNET - 1990, J. B., BANSAL, R. C.; "Carbon Fiber" *International Fiber Science and Thechnology Series*, Vol. 3, Marcel Dekker Inc., New York, 1990.

DONNET - 1994, J. B., WANG, W. D., VIDAL, A., WANG, M. J.; "Observation of Plasma-Treated Carbon Black Surfaces by Scanning Tunnelling Microscopy"; *Carbon* Vol. 32, No. 2, p. 199-206, 1994.

DONNET - 1997, J. B., EHRBURGER, P.; "Carbon Fiber in Polymer Reinforcement"; *CARBON* Vol. 15, p. 143-152, 1997.

- DOTAN - 1997**, A. L., "Análise da Rugosidade Superficial de Fibras de Carbono e sua Influência na Interface Fibra/Matriz", Tese de Doutorado, ITA, São José dos Campos, 1997.
- DRZAL - 1979**, L.T., MESCHER, J.A., HALL, D.L.; "The Surface Composition and Energetics of Type HM Graphite Fibers"; Carbon Vol. 17, p. 375-382, 1979.
- DU PONT - 1981**; "Vibration Damping of Kevlar ®49 Aramid, Graphite and Fiberglass Fibers and of Composites Reinforced with these Fibers", A Preliminary Information Memo, Delaware, 1981.
- DUTRA - 1997a**, R. C. L.; "Modificação de Fibras de Polipropileno com EVA Funcionalizado"; Tese de Doutorado, IMA, 1997.
- DUTRA - 1997b**, R. C. L.; "Procedimento para Preparação de Amostras para Análise por Espectroscopia no Infravermelho Utilizando-se Técnicas de Transmissão"; Procedimento Interno PI/CIN, 1997, citada na referência (DUTRA - 1999).
- DUTRA - 1999**, R.C.L., DINIZ, M.F.; "Caracterização por Técnicas FTIR de Fibras de Kevlar e Carbono (FC), antes e após Tratamento Corona"; Relatório Técnico RT-003-AQI/99 do Instituto de Aeronáutica e Espaço, São José dos Campos, 1999.
- DUTRA - 2000a**, R.C.L., RIBEIRO, A. P.; "Análise por FTIR de Amostra de Resina Poliéster"; Relatório de Ensaio RE-IR/R 16/00 do Instituto de Aeronáutica e Espaço, São José dos Campos, 2000.
- DUTRA - 2000b**, R. C. L., SOARES, B. G., CAMPOS, E. A., SILVA, J. L. G.; "Hybrid Composites Based on Polypropilene and Carbon Fiber and Epoxy Matrix", Polymer, 41, p. 3841-3849, 2000.
- EHRBURGER - 1980**, P., DONNET, J. B.; "Interface in Composites Materials"; Phil. Trans. R. Soc. Lond. A-294, p. 495-505, 1980.
- FARROW - 1995**, G. J., ATKINSON, K. E., FLUCK, N., JONES, C.; "Effect of Low-power Air Plasma Treatment on the Mechanical Properties of Carbon Fibres and the Interfacial Shear Strength of Carbon-Fibre-Epoxy Composites", Surface and Interface Analysis, v. 23, p. 313-318, 1995.

FARTH - 1988, R. A., ECKERT, C.H.; In 33rd International SAMPE Symposium in USA, Anaheim, p. 369-380, 1988, citado na referência (FITZER – 1990).

FERREIRA - 1992, S. R.; “Estudo do Processo de Obtenção e Caracterização das Propriedades Mecânicas de Conjugados Carbono-Carbono Tridirecionais” Tese de Mestrado, ITA, São José dos Campos, SP, 1992.

FERREIRA - 1994, G.E.; "Processamento, Caracterização Mecânica e Análise Térmica de Compósitos Carbono-Carbono Tridimensionais" Tese de Mestrado, ITA, São José dos Campos, SP, 1994.

FITZER - 1980, E., GEIGL, K. H., HÜTTNER, W., WEISS, R.; “Chemical Interactions Between the Carbon Fibre Surface and Epoxy Resins”; Carbon Vol. 18, p. 389-393, 1980.

FITZER - 1981, E., WEISS, R.; “Adhesion Problems between Carbon Fibres and Polymers in CRFC”; 15 th Conference on Carbon - The American Carbon Society and The University of Pennsylvania, p. 286-287, Philadelphia,. 1981.

FITZER - 1985, E.; "Technical Status and Future Prospect of Carbon Fibres and their Application in Composites with Polymer Matrix (CFRPs)", Carbon Fibres and their Composites, Ed. Erich Fitzer, United Nations Financing System for Science and Technology for Development (UNFSSTD), New York, p. 3-43, 1985.

FITZER – 1987a, E., KÖCHLING, K. H., DONNET, J. B.; "IUPAC Nomenclature", Carbon 25, 1987.

FITZER – 1987b, E., WEISS, R.; “Effect of Surface Treatment And Sizing of C-Fibres on the Mechanical Properties of CFR Thermoseting and Thermoplastic Polymers”; Carbon Vol. 25, No. 4, p. 455-467, 1987.

FITZER - 1990, E., KÜNKELE, F.; "Today's Carbon-Fibres - A New Energy-Saving and Environment-Friendly All-Round Material (A Review)", High Temperatures - High Pressures, Vol. 22, p. 239-266, 1990.

FOURCHE - 1995, G.; "An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part II: Application to Surface Treatments", Polymer Engineering and Science, v.35, n.12, p.968-975, 1995.

FOURDEUX - 1970, A., PERRET, R., RULAND, W.; "The Microstructure of PAN-Based Carbon Fibers", Citado na referência (PEEBLES - 1995).

FOWKES - 1964, F.M.; "Attractive Forces at Interface", citado na referência (RODRIGUES - 1985).

GAO - 1993, S., ZENG, Y., "Surface Modification of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Fibers by Plasma Treatment II: Mechanism of Surface Modification", Journal of Applied Polymer Science, v. 47, p.2093-2101, 1993.

GILL - 1983, P.S., "Dynamic Mechanical Analysis Assures Composite Quality", citado na referência (PARDINI - 1990).

GRAF - 1987, R. T., KOENIG, J. L., ISHIDA, H.; "Introduction to Optics and Infrared Spectroscopic Techniques"; Polymer Science Technology, 36, 1-31, 1987, citada na referência (DUTRA - 1999).

GRUPO CIN - 1999; "Manual Operacional da Qualidade Laboratorial – Laboratório Instrumental"; IAE/AQQI/AQI-C/CIN, 1999, citada na referência (DUTRA - 1999).

GUIGON - 1984, M., OBERLIN, A., DESARMOT, G.; "Microstructure and Structure of Some High Tensile Strength, PAN-Based Carbon Fibers", Citado na referência (PEEBLES - 1995).

GÜNTER - 1986, K., "Characterization of Plastics by Physical Methods: Experimental Techniques and Practical Application", Hanser Publishers, Munich, 1986.

HARRIS - 1993, B., BRADDELL, O. G., ALMOND, D. P., LEFEBVRE, C., VERBIST, J.; "Study of Carbon Fibre Surface Treatments by Dynamic Mechanical Analysis", Journal of Materials Science, 28, p. 3353-3366, 1993.

HASTINGS - 1985, G.W.; "Biomedical Applications", Carbon Fibres and their Composites, Ed. Erich Fitzer, United Nations Financing System for Science and Technology for Development (UNFSSTD), New York, p. 262-271, 1985.

HAYES – 1985a, H. J.; "Experiences in UK and France in Aerospace Application", Carbon Fibres and their Composites, Ed. Erich Fitzer, United Nations Financing System for Science and Technology for Development (UNFSSTD), New York, p. 229-240, 1985.

HAYES – 1985b, H. J.; "Experiences of Non-Aeroespace Applications of CFRPs in Europe", Carbon Fibres and their Composites, Ed. Erich Fitzer, United Nations Financing System for Science and Technology for Development (UNFSSTD), New York, p. 262-271, 1985.,

HAYES – 1985c, H. J.; "Effect of Resin Choise on Prepreg Processing", Carbon Fibres and their Composites, Ed. Erich Fitzer, United Nations Financing System for Science and Technology for Development (UNFSSTD), New York, p. 81-94, 1985.

HERRERA-FRANCO - 1992, P. J., DRZAL, L. T.; "Comparison of Methods for Measurement of Fiber/Matrix Adhesion in Composites", Composites Vol. 23, n. 2, 1992.

HULL - 1981, D.; "An Introduction to Composite Materials", Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, Cambridge, 1981.

HUMMEL – 1985, et al - ; "Atlas of Polymer and Plastics Analysis"; vol. I, Verlag Chemie Gmbh Weinheim, 1985, citada na referência (DUTRA - 1999).

HÜTTINGER - 1990, K. J.; "Consideration about the Adhesion of Polymer Matrices to Carbon Fibre Surface", High Temperatures - High Pressures, Vol. 22, p. 317-327, 1990.

HÜTTINGER - 1991, K. J., HÖHMANN, S., SEIFERLING, M.; "A Modified Sessile Drop Technique for the Determination of the Interactions at Carbon-Liquid Interfaces", Carbon v. 29, n. 3, p. 449-455, 1991.

ISHIDA - 1987, H.; "Qantitative Surface FTIR Spectroscopy Analysis of Polymers"; Rubber Chemical Technology, 497-554, 1987, citada na referência (DUTRA - 1999).

ISHITANI - 1983, A.; "Characterization of the Surface and the Interface of the Carbon Fiber"; Abstract American Chemmical Society, 185: (MAR) 143 – Poly- 321-331, 1983.

JOHNSON - 1985, D.J.; "Carbon Fibres: Manufacture, Properties, Structure and Applications", Introduction to Carbon Science, Ed. Harry Marsh, Butterworth & Co. Ltd, London, p. 197-228, 1985.

- JONES - 1975**, R. M.; "Mechanics of Composite Materials", McGraw-Hill, New York, 1975
- JONES - 1990**, C., SAMMANN, E.; "Effect of Low Power Plasmas on Carbon Fibre Surfaces"; Carbon Vol. 28, No. 4, p. 509-514, 1990.
- KAELBLE - 1971**, D. H.; "Physical Chemistry of Adhesion", Wiley-Interscience, New York, 1971.
- KALNIN - 1985a**, I. L.; "Industrial, Marine, And Recreational Applications Of Carbon Fibers and their Composites", International Conference on Applications of Carbon Fibers, CTA/UNFSSTD/UNIDO, São José dos Campos, 1985.
- KALNIN - 1985b**, I. L., JÄGUER, H.; "Carbon Fibre Surfaces - Characterization, Modification and Effect on Fracture Behavior of Carbon Fibre - Polymer Composites"; Carbon Fibres and their Composites, Ed. Erich Fitzer, United Nations Financing System for Science and Technology for Development (UNFSSTD), New York, p. 62-77, 1985.
- KELLY - 1965**, A., TYSON, W. R., "Tensile Properties of Fibre-Reinforced Metal: Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum", Journal of Mech. Phys. Solids, v.13, 1965, citado na referência (DOTAN - 1997).
- KELLY - 1970**, A., "Interface Effects and Work of Fracture of a Fibrous Composite", Proc. Royal Society of London, A 319, 1970.
- KINLOCK - 1986**, A. J.; "Adhesion and Adhesives", Imperial College of Science and Technology, UK, 1986.
- KOTOVA - 1986**, I. P., IVANOVA, M. P., BERENDS, L. K., CHECHETKINA, L. N.; "Identification of Textile Materials in Rubbers and Finished Products"; International Polymer Science and Technology, 8,13, T/66-T/70, 1986, citada na referência (DUTRA - 1999).
- LATOUR - 1992**, R. A. Jr, BLACK, J., MILLER, B., "Fiber/Matrix Interfacial Bond Ultimate and Fatigue Strength Characterization in a 37°C Dry Environment", Journal of Materials Science, v.26, no.2, 1992.
- LEE - 1967**, H. , NEVILLE, K.; "Handbook of Epoxy Resins"; McGraw-Hill, EUA, 1967.

- LEE - 1992**, J. H., KIN, H. G., KHANG, G. S., LEE, H. B., JHON, M. S., "Characterization of Wettability Gradient Surfaces Prepared by Corona Discharge Treatment", Journal of Colloid and Interface Science, v. 151, n.2, p.563-570, 1992.
- LEE - 1994**, J. H., KIN, H. G., PAK, P. K., LEE, H. B., "Preparation and Characterization of Functional Group Gradient Surfaces", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, v. 32, p.1569-1579, 1994.
- LEE - 1997**, J. S., KANG, T.-J.; "Changes in Physico-Chemical and Morphological Properties of Carbon Fiber by Surface Treatment", Carbon, v. 35, n.2, p. 209-216, 1997.
- LI - 1997**, R., YE, L., MAI, Y.-W.; "Application of Plasma Technologies in Fibre-Reinforced Polymer Composites: A Review of Recent Developments", Composites Part A, 28A, p. 73-86, 1997.
- LIN - 1989**, S. S., "Oxygen Concentrations on Surfaces of Carbon Fibers", 1989, citada na referência (PEEBLES - 1995).
- LOPATTANANON - 1999**, N., KETTLE, A P., TRIPATHI, D., BECK, A. J., DUVAL, E., FRANCE, R. M., SHORT, R. D., JONES, F. R.; "Interface Molecular Engineering of Carbon-Fiber Composites", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 30, p. 49-57, 1999.
- LOURENÇO - 2000**, V. L.; "Análise Térmica (DMA) de Poliéster/Fibra de Carbono"; Relatório de Ensaio RE-AT/DMA-V20/00 do Instituto de Aeronáutica e Espaço, São José dos Campos, 2000.
- MAY - 1993**, C. A., "Epoxy Resins", Engineered Materials Handbook - Vol. 1 - Composites, 4a Edição, ASM International, p. 66-77, 1993.
- MANO - 1985**, E. B.; "Introdução a Polímeros"; Ed. Edgar Blücher Ltda, São Paulo, 1985.
- MASTERS - 1993**, J. E.; "Basic Failure Modes of Continuous Fiber Composites", Engineered Materials Handbook - Vol. 1 - Composites, 4a Edição, ASM International, p. 781-785, 1993.
- MATHUR - 1994**, R.B., MITTAL, J., BAHL, O. P., SANDLE, N. K.; "Characteristics of KMnO_4 -Modified Pan Fibres - its Influence on the Resulting Carbon Fibres Properties"; Carbon Vol. 32, No. 1, p. 71-77, 1994.

- MURAYAMA - 1978**, T., "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material", 1a. Edition, Elsevier Scientific, 1978.
- NIELSEN - 1974**, L.E., "Mechanical Properties of Polymers and Composites", v.1 e v.2, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
- OWENS - 1969**, D. K.; WENDT, R. C., "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers", Journal of Appl. Polymer Science, 13, 1741-1747, 1969.
- OWENS - 1975**, D. K.; "Mechanism of Corona - Induced Self - Adhesion of Poly Ethylene Film"; Journal of Applied Polymer Science 19, 265-271, 1975
- PANDDEY - 1993**, G. C., KULSHRESHTHA, A. K.; "Fourier Transform Infrared Spectroscopy as a Quality Control Tool"; Process Control and Quality, 4, 109-123, 1993, citada na referência (DUTRA - 1999).
- PAPIRER - 1978**, E., GUYON, E., PEROL, N. "Contribution to the Study of the Surface groups on Carbon – II: Spectroscopic Methods", Carbon, v. 16, p.133-140, 1978.
- PARDINI - 1990**, L. C.; "Comportamento Dinâmico-Mecânico e à Fratura de Materiais Compostos Epoxi/Elastômero/Fibra de Carbono", Tese de Mestrado, UFSCar, São Carlos, SP, 1990.
- PEBLY - 1993**, H. E. ; "Glossary of Terms", Engineered Materials Handbook - Vol. 1 - Composites, 4a Edição, ASM International, 1993.
- PEEBLES - 1995**, L. H.; "Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties", Ed. CRC, EUA, 1995.
- PIGGOTT - 1989**, M.R.; "The Interface in Carbon Fibre Composites"; Carbon Vol. 27, No. 5, p. 657-662, 1989.
- POLICELL - 1993**, F. J., VICARIO, A. A.; "Space and Missile Systems", Engineered Materials Handbook - Vol. 1 - Composites, 4a Edição, ASM International, p. 816-822, 1993.
- QUEK - 1997**, M. Y., YUE, C. Y., "An Improved Analysis for Axisymmetric Stress Distributions in Single Fibre Pull-Out Test", Journal of Materials Science, v.32, no.20, 1997.

- RANDEY - 1998**, G. C., KUMAR, A., BOCCARA, A. C., FOURNIER, D.; "A Novel Combination of Mirage and FTIR Spectroscopy for Nondestructive Characterization of High Performance Polymeric Materials"; *Process Control and Quality*, 11, 2, 129-134, 1998, citada na referência (DUTRA - 1999).
- REFNER - 1987**, J. A., COATES, J. P.; "Chemical Microscopy with FTIR Microspectrometry"; *American Laboratory*, April 1987, citada na referência (DUTRA - 1999).
- REINHART - 1993**, T. J.; CLEMENTS, L. L.; "Introduction to Composites", *Engineered Materials Handbook - Vol. 1 - Composites*, 4a Edição, ASM International, p. 27-34, 1993.
- RODRIGUES - 1985**, L. A. O.; "Modificação Superficial de Materiais Poliméricos com Luz Ultravioleta e seu Efeito sobre as Propriedades em Adesão", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, 1985.
- SCHULTZ - 1977**, J., TSUTSUMI, K., DONNET, J. B., *Journal of Colloidal Interface Science*, v.59, 1977, citado nas referências (KINLOCK – 1986, DONNET – 1984b).
- SCHULTZ - 1982**, J., KESSAÏSSIA, Z.; "Étude des Phénomènes de Mouillabilité du Carbone par le Brai Liquide"; *CARBON* Vol. 20, No. 5, p. 395-400, 1982.
- SCHWARTZ - 1984**, M. M.; "Composites Materials Handbook - Applications Development", Ed. McGraw-Hill, 1984.
- SELLITTI - 1990**, C., KOENIG, J. L., ISHIDA, H.; "Surface Characterization of Graphitized Carbon Fibers by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy"; *Carbon*, 28, 1, 221-228, 1990.
- SIMMS - 1994**, J. R., YANG, C. Q.; "Infrared Spectroscopy Studies of the Petroleum Pitch Carbon Fiber – II. The Distribution of the Oxidation Products between the Surface and the Bulk"; *Carbon*, 32, 4, 621-626, 1994.
- SMITH - 1979**, A. L.; "Applied Infrared Spectroscopy"; John Wiley & Sons, New York, 1979, citada na referência (DUTRA - 1999).

SMITH - 1985, B. W., GROVE, R. A.; "Failure Analysis of Continuous Fiber Reinforced Composites", Metals Handbook, 9a. Edition, vol. 11, Failure Analysis and Prevention, American Society for Metals, 1985.

SMITH - 1993, B. W., GROVE, R. A.; "Fractography for Continuous Fiber Composites", Engineered Materials Handbook - Vol. 1 - Composites, 4a Edição, ASM International, p. 786-793, 1993.

STRADAL - 1975, M., GORING, D. A. I., "Corona-Induced Autohesion of Polyethylene: Dependence of Bonding on Frequency and Power Consumption in Various Gases", The Canadian Journal of Chemical Engineering, v.53, p. 427-430, 1975.

TAKAHAGI - 1984, T., ISHITANI, "XPS Studies by Use of the Digital Difference Spectrum Technique of Functional groups on the Surface of Carbon Fiber", Carbon, v. 22, n.1, p.43-46, 1984.

TROTIGNON - 1986, J.-P., VERDU, J., PIPERAUD, M., DOBRACZYNSKI, A., QUATREMER, R.; "Précis de Matières Plastiques: Structures-Propriétés Mise en Oeuvre et Normalisation", 4a Édition AFNOR-NATHAN, France, 1986.

TSAI - 1995, W. T., CHANG, C. Y.; "Surface Carbon Oxide Characterization of Activated Carbons by Fourier Transform Infrared Spectroscopic Studies"; Proc. Natl. Sci. Counc. Roc (A), 19, 3, 258-262, 1995, citada na referência (DUTRA - 1999).

URBAN - 1989, M.W.; "Recent Advances in Coatings Characterization by Photoacoustic FTIR Spectroscopy"; Progress in Organic Coatings, 16, 321-353, 1989, citada na referência (DUTRA - 1999).

WEISWEILER - 1992, W., SCHLITTER, K., "Surface Modification of Carbon Fibers by Plasma Modification", Thin Solid Films, 207, 158-165, 1992.

WU - 1995, G. M., SCHULTZ, J. M., HODGE, D. J., COGSWELL, F. N.; "Effects of treatment on the Surface Composition of Carbon Fibers"; Polymer Composites, v. 16, n. 4, p. 284-287, 1995.

YAMAKI - 1975, J. I., KATAYAMA, Y.; "New Method of Determination of Contact Angle between Monofilament and Liquid", Journal of Applied Polymer Science and Technology, Vol. 19, 1975.

YANG - 1991, C. Q.; "Comparison of Photoacoustic and Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy as Near-Surface Analysis Techniques"; Applied Spectroscopy, 45 (1), 102-108, 1991, citada na referência (DUTRA - 1999).

YANG - 1995, C. Q., SIMMS, J. R., "Comparison of Photoacoustic, Diffuse Reflectance and Transmission Infrared Spectroscopy for Study of Carbon Fibers", Fuel v. 27, n.4, p.543-548, 1995.

YUE - 1999, Z. R., JIANG, W., WANG, L., GARDNER, S. D., PITTMAN Jr., C. U., "Surface Characterization of Electrochemically Oxidized Carbon Fibers", Carbon, v. 37, p.1785-1796, 1999.

ZIELKE - 1996, U., HÜTTINGER, K. J., HOFFMAN, W. P.; "Surface-Oxidized Carbon Fibers: I. Surface Structure and Chemistry", Carbon vol. 34, No. 8, p. 983-998, 1996.

ZIELKE - 1996, U., HÜTTINGER, K. J., HOFFMAN, W. P.; "Surface-Oxidized Carbon Fibers: III. Characterization of Carbon Fiber Surfaces by the Work of Adhesion/pH diagram", Carbon vol. 34, No. 8, p. 1007-1013, 1996.

**ANEXO A: GRÁFICOS CARACTERÍSTICOS DA RESINA POLIÉSTER
UTILIZADA**

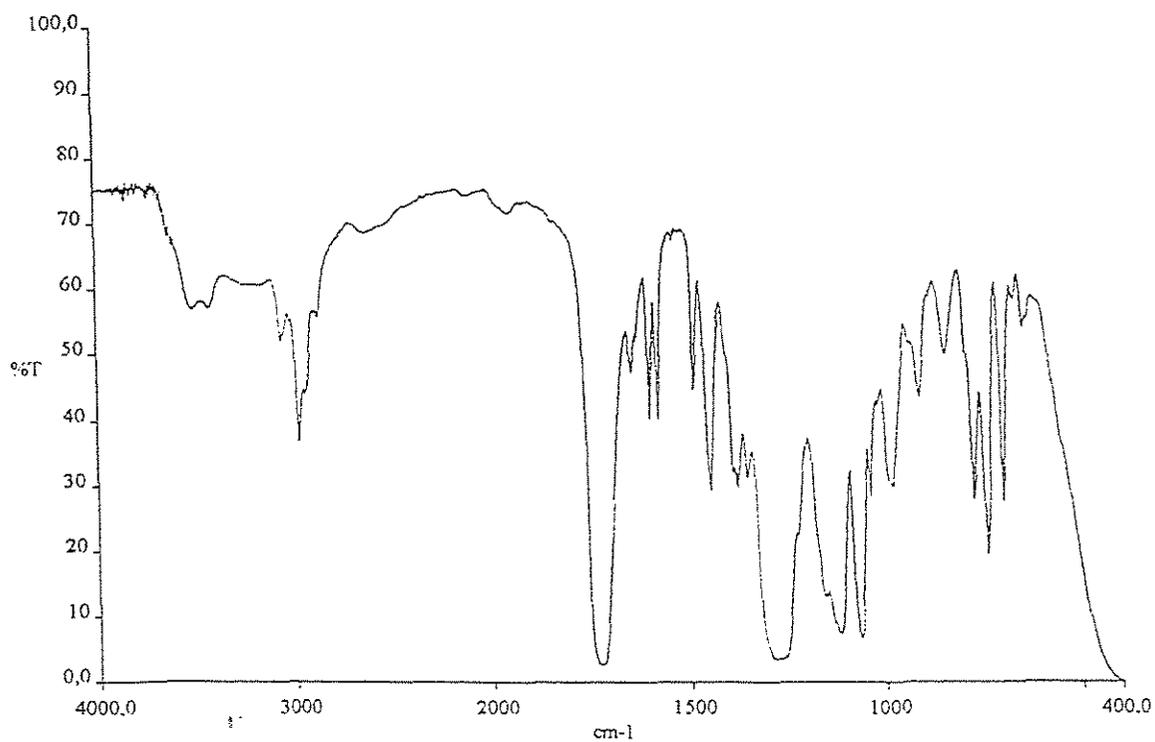


Figura A.1: Espectro obtido pela análise espectrométrica na região do infravermelho (FTIR) com a resina poliéster utilizada no presente trabalho.

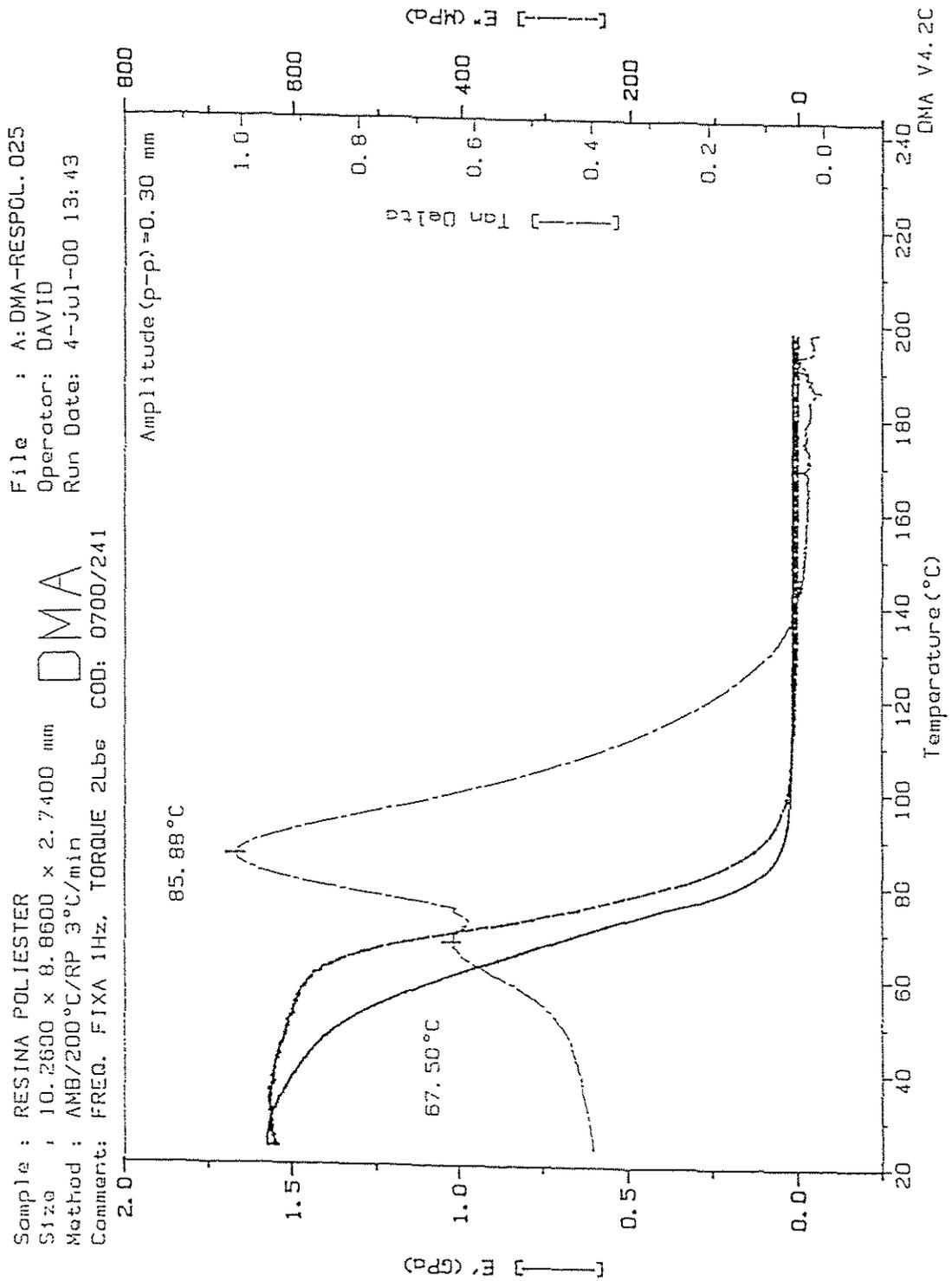


Figura A.2: Gráfico do ensaio dinâmico-mecânico (DMA) obtido com amostra da resina poliéster utilizada no presente trabalho.

Sample: Resina
Size: 19.3897 mg
Method: sergio
Comment: Rampa 10C/min. 30C - 700C

TGA-DTA

File: C:\TA\Data\SDT\res.001
Operator: Rodolfo
Run Date: 16-May-00 10:27

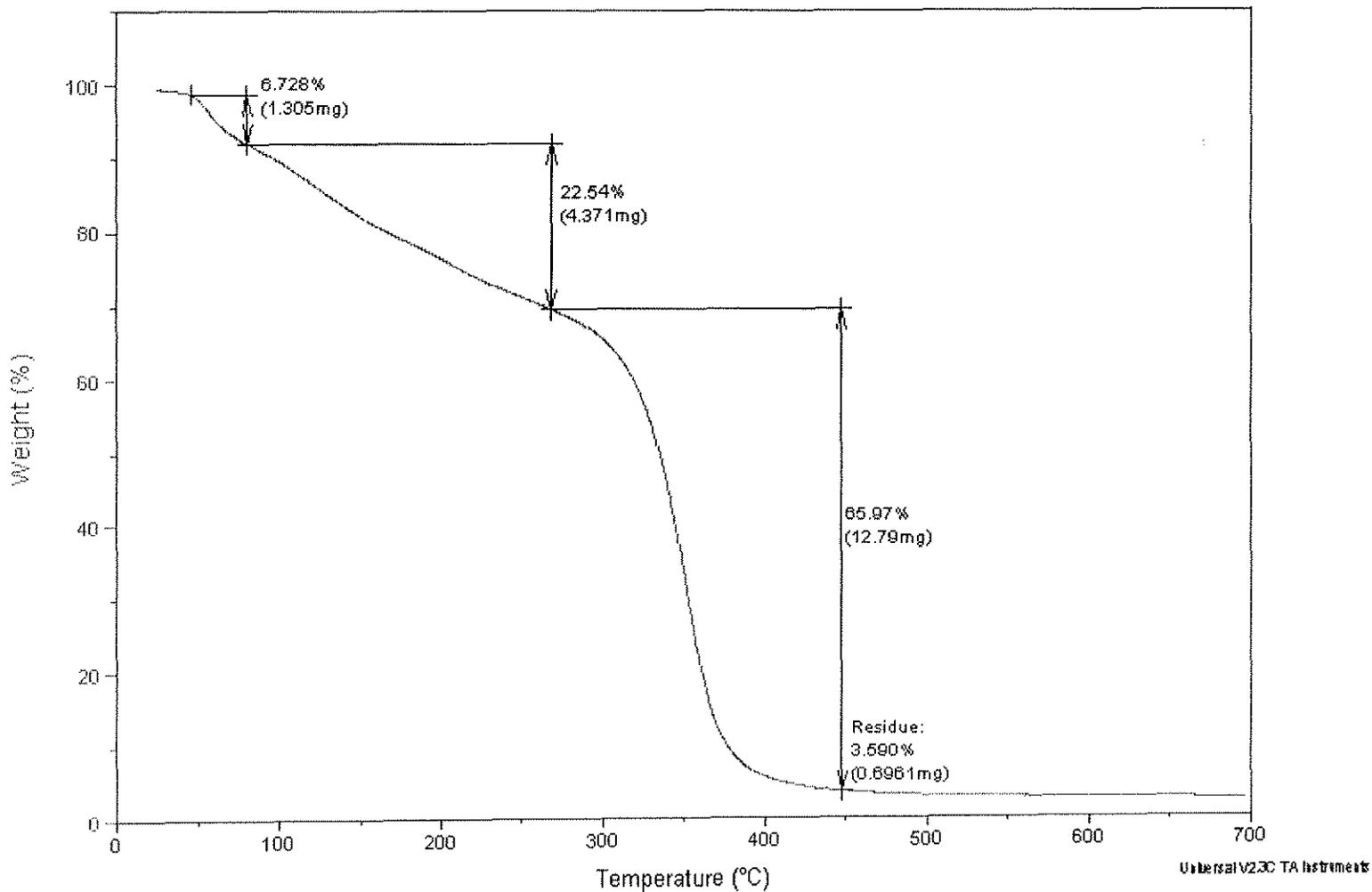


Figura A.3: Termograma obtido pela análise termogravimétrica (TGA) com amostra da resina poliéster utilizada no presente trabalho.

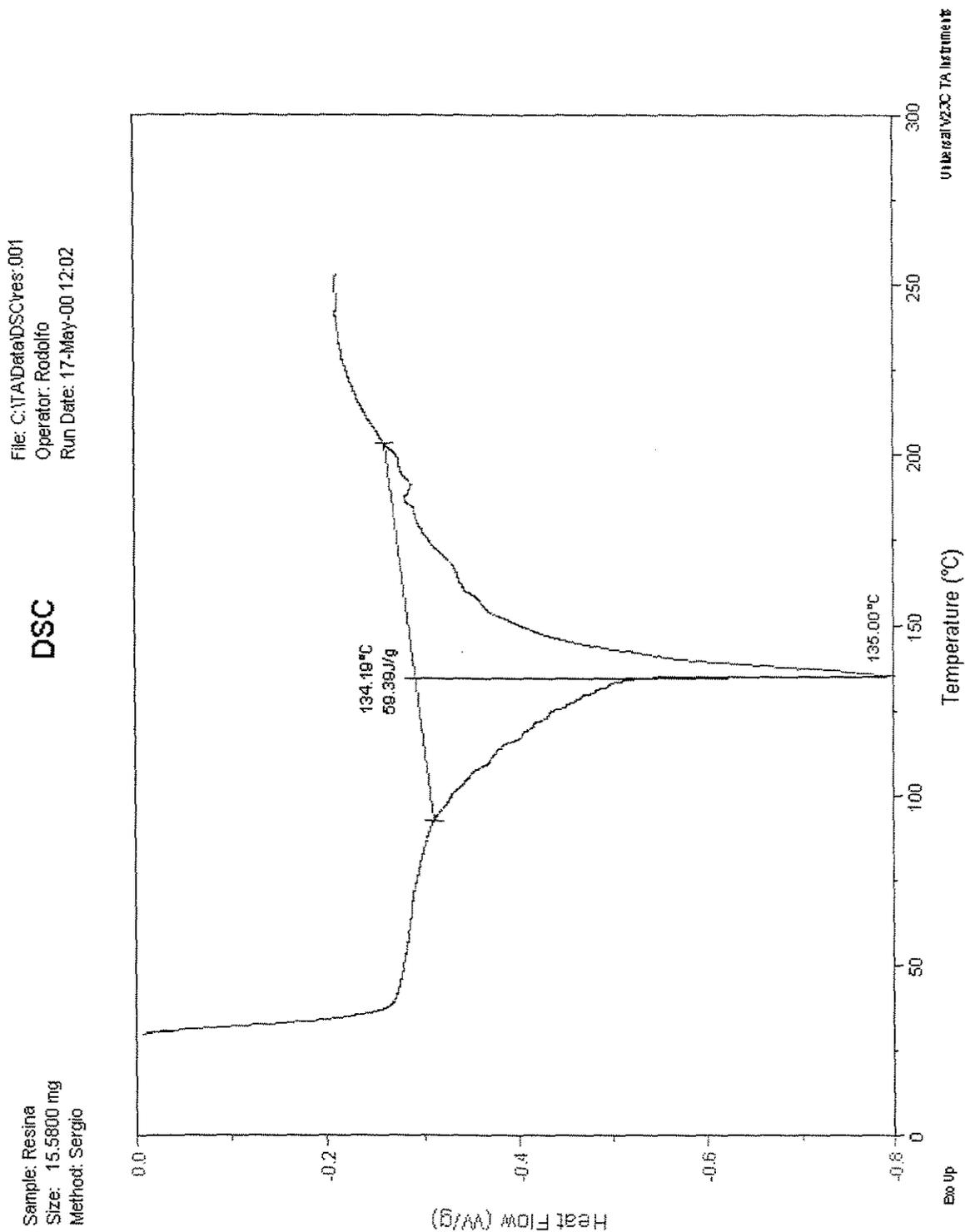


Figura A.4: Termograma obtido pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) com amostra da resina poliéster utilizada no presente trabalho.

**ANEXO B: FLUXOGRAMA DO PROGRAMA UTILIZADO PARA O
CÁLCULO DO ÂNGULO DE CONTATO**

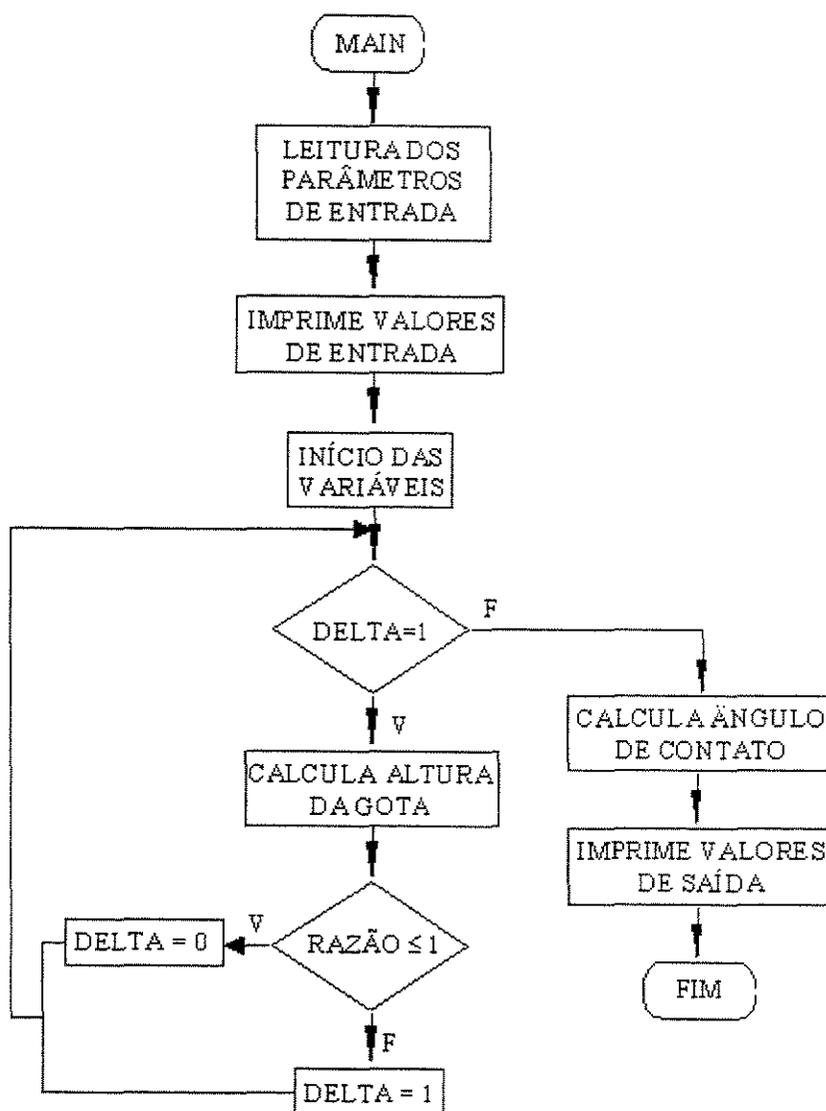


Figura B.1: Fluxograma do programa utilizado para o cálculo do ângulo de contato da gota na fibra, utilizando-se a técnica estruturada e a linguagem c, para a obtenção dos resultados