

MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
SECRETARIA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

FLÁVIO GIORDANO VIEIRA HIPÓLITO

EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NO COMPORTAMENTO NA FRATURA DE
MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ EPOXÍDICA REFORÇADA POR FIBRA DE
VIDRO

Rio de Janeiro
2005

H667e Hipólito, Flávio Giordano Vieira.
EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NO COMPORTAMENTO
NA FRATURA DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE
MATRIZ EPOXÍDICA REFORÇADA POR FIBRA DE
VIDRO / FLÁVIO GIORDANO VIEIRA HIPÓLITO. – RIO
DE JANEIRO: INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA,
2005.
259P.: IL., GRAF., TAB.

DISSERTAÇÃO: MESTRADO – INSTITUTO MILITAR DE
ENGENHARIA – RIO DE JANEIRO, 2005.

1. RADIAÇÃO. 2. COMPÓSITOS. 3. RESINA
EPOXÍDICA. 4. FIBRA DE VIDRO. I. TÍTULO II.
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA. COD

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

FLÁVIO GIORDANO VIEIRA HIPÓLITO

**EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NO COMPORTAMENTO NA
FRATURA DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ EPOXÍDICA
REFORÇADA POR FIBRA DE VIDRO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de
Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto
Militar de Engenharia, como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em Ciências em
Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. João Carlos Miguez Suarez - D. C.
Co-orientador: Prof^a. Claudia M. C. Bonelli - D. C.

Rio de Janeiro

2005

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

FLÁVIO GIORDANO VIEIRA HIPÓLITO

**EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NO COMPORTAMENTO NA
FRATURA DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ EPOXÍDICA
REFORÇADA POR FIBRA DE VIDRO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. João Carlos Miguez Suarez - D. C.

Co-orientador: Prof^a. Claudia Maria Chagas Bonelli - D. C.

Aprovada em 06 de abril de 2005 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. João Carlos Miguez Suarez – D.C. do IME - Presidente

Prof^a. Claudia Maria Chagas Bonelli – D.C. do IME

Prof. Helio de Carvalho Vital - Ph. D. do CTEEx

Prof . José Roberto Moraes D´Almeida – D.C. da PUC/RJ

Prof . Cláudio Rios Maria – D.C. do IME

Rio de Janeiro

2005

Ao meu pai, companheiro de tantas horas jubilosas,
“in memoriam”.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Militar de Engenharia – IME, por disponibilizar meios, recursos e pessoal para a realização desta Dissertação.

Ao meu orientador, Prof. João Carlos Miguez Suarez, pela amizade e consideração em um período muito turbulento e pelo incentivo estóico no desenvolver deste trabalho.

A minha co-orientadora, Prof^a. Claudia Maria Chagas Bonelli, pela amizade e inestimáveis estímulos com lapidações na progressão deste trabalho.

Aos professores com quem tive a oportunidade de estudar ou conviver, em especial a Prof^a. Leila e Prof. Luis Henrique, sempre solícitos a quaisquer consultas.

Aos integrantes do grupo de estudo do Prof. Miguez, a professora Amal Elzubair, e aos colegas Naylor Melo e Ricardo Weber, companheiros de dupla jornada e persistentes encorajadores para a conclusão do curso.

Aos colegas da SE/4, Felipe, Leonardo, Fabiano, João Luiz, Carlos Alberto e todos os demais com quem tive o prazer do convívio diário.

Aos funcionários do DE/4, Leonardo, Anderson, Joel e Sgt. Lemos, que me ajudaram na realização dos diversos ensaios realizados.

Aos funcionários do DE/4, Capitão R/1 Veltri, Eloísa e Sub-Tenente Feliciano pelo apoio administrativo, e a todos os integrantes do DE/4 que, de forma direta ou indireta, me propiciaram condições para a realização deste trabalho.

Ao Capitão Marcelo Bortolini, do Arsenal de Guerra do Exército, pela ajuda na usinagem dos corpos de prova.

As funcionárias da biblioteca do IMA/UFRJ, pela preciosa ajuda nas consultas ao acervo da Instituição.

Ao funcionário Paulo Roberto e ao Capitão Fábio Cano, da SE/5, pela atenção e disponibilidade com que contribuíram para execução dos ensaios de caracterização das fibras e TGA.

Aos Capitães Fábio Franceschi e Fábio Lima do CTEEx, pelo auxílio prestado na realização dos ensaios de DSC e espectroscopia no infravermelho.

Ao Químico Antônio de Araújo Ferreira da PETROFLEX Ind. e Com. S.A., pelo auxílio prestado na realização dos ensaios de DMTA.

À Prof^a Vera Lúcia Pereira Soares do Instituto de Xistoquímica/UFRJ, pelo apoio durante os ensaios de impacto Charpy.

Ao Major Alexandre Laval, pelo auxílio e atenção nos derradeiros procedimentos administrativos.

Ao Prof. Dirceu Vizeu, por disponibilizar o equipamento para irradiação do material.

Ao Prof. Dirceu Vizeu, por disponibilizar o equipamento para irradiação do material.

Aos professores que compõem esta banca, Prof. Hélio Carvalho Vital, Prof. José Roberto Moraes D´Almeida e Prof. Cláudio Rios Maria, pela contribuição ao trabalho.

À minha mãe, pelo amor com firmeza na educação dos filhos.

À minha esposa e meus filhos, pela compreensão de tantas horas ausentes e pelo carinho do núcleo familiar.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	9
LISTA DE TABELAS.....	18
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	24
LISTA DE SIGLAS.....	27
1 INTRODUÇÃO	30
1.1 Considerações iniciais.....	30
1.2 Objetivo da dissertação.....	31
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1 Materiais compósitos de matriz polimérica.....	33
2.1.1 Conceitos fundamentais sobre polímeros.....	33
2.1.2 A resina epoxídica.....	36
2.1.3 A fibra de vidro.....	44
2.1.4 Materiais compósitos.....	56
2.1.5 Compósitos de matriz epoxídica	62
2.2 Comportamento mecânico de compósitos de matriz polimérica.....	68
2.2.1 Comportamento mecânico de compósitos.....	68
2.2.2 Comportamento mecânico de compósitos de matriz polimérica.....	78
2.2.3 Comportamento mecânico de compósitos de matriz epoxídica	

	reforçada por fibra de vidro.....	85
2.2.4	Fratura de materiais compósitos de matriz polimérica reforçada por fibras.....	92
2.3	Comportamento sob irradiação de compósitos de matriz polimérica.	99
2.3.1	Conceitos fundamentais sobre irradiação.....	99
2.3.2	Irradiação de polímeros.....	101
2.3.3	Irradiação de compósitos.....	106
2.3.4	Influência da irradiação em compósitos de resina epoxídica reforçada por fibra de vidro.....	108
3	MATERIAIS E MÉTODOS	112
3.1	Materiais.....	112
3.2	Irradiação.....	114
3.3	Métodos de caracterização.....	115
3.3.1	Caracterização do tecido de fibra de vidro.....	117
3.3.2	Caracterização físico-química.....	118
3.3.2.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	118
3.3.2.2	Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	119
3.3.2.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	120
3.3.2.4	Análise termomecânico-dinâmica (DMTA).....	120
3.3.3	Caracterização mecânica.....	120
3.3.3.1	Tração.....	121
3.3.3.2	Flexão.....	121
3.3.3.3	Impacto Charpy.....	122
3.3.3.4	Dureza Rockwell.....	122
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	122
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	123
4.1	Caracterização do tecido de fibra de vidro.....	123
4.2	Características físico-químicas.....	125
4.2.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	

	(FTIR).....	125
4.2.2	Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	130
4.2.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	133
4.2.4	Análise termomecânico-dinâmica (DMTA).....	136
4.3	Comportamento mecânico.....	140
4.3.1	Tração.....	140
4.3.2	Flexão.....	143
4.3.3	Impacto Charpy.....	147
4.3.4	Dureza Rockwell.....	149
4.3.5	Análise dos resultados do comportamento mecânico.....	151
4.4	Análise fratográfica.....	153
4.4,1	Exame visual.....	153
4.4.2	Tração.....	157
4.4.3	Flexão	163
4.4.4	Impacto Charpy.....	168
5	CONCLUSÕES	173
6	SUGESTÕES	175
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	176
8	APÊNDICES	185
8.1	APÊNDICE 1 : Espectros obtidos no ensaio de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	186
8.2	APÊNDICE 2 : Curvas obtidas no ensaio de análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	197
8.3	APÊNDICE 3 : Curvas obtidas no ensaio de análise termogravimétrica (TGA).....	205
8.4	APÊNDICE 4 : Curvas obtidas no ensaio de análise termomecânico-dinâmica (DMTA).....	217
8.5	APÊNDICE 5 : Curvas tensão-deformação do ensaio de tração.....	228

8.6	APÊNDICE 6 : Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão em 3 pontos.....	240
8.7	APÊNDICE 7 : Resultados individuais de energia absorvida no ensaio de impacto Charpy.....	252
8.8	APÊNDICE 8 : Resultados individuais de dureza.....	256

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	Resina epoxídica de bisfenol A.....	40
FIG. 2.2	Cordão contínuo – (a) fio; (b) mecha contínua; (c) mecha torcida.....	49
FIG. 2.3	Mechas picotaas.....	49
FIG. 2.4	Lãs – (a) Bobina; (b) Lã; (c) Lã torcida (polegada).....	50
FIG. 2.5	Mantas – (a) Bobina; (b) Manta de mechas picotados (polegada).....	51
FIG. 2.6	Mantas de Revestimento (polegada).....	51
FIG. 2.7	Tecidos – (a) bobina; (b) Tecido 181; (c) Tecido 1000 (polegada).....	54
FIG. 2.8	Resistência à tração de diferentes compósitos em função do sentido do carregamento.....	59
FIG. 2.9	Determinação da fração volumétrica mínima e crítica de fibras em compósitos.....	72
FIG. 2.10	Idealização do modelo do mosaico.....	75
FIG. 2.11	Idealização do modelo da ondulação da fibra.....	76
FIG. 2.12	Idealização do modelo da transposição dos esforços.....	77
FIG. 2.13	Relação entre a rigidez, o tipo de reforço e sua orientação em materiais poliméricos.....	82

FIG. 2.14	Representação esquemática de uma fratura mista típica.....	94
FIG. 2.15	Esquema de propagação de uma trinca com formação de saca-fibra e delaminação.....	96
FIG. 2.16	Diagrama esquemático de formação de trinca e propagação durante a difusão.....	97
FIG. 2.17	Aspectos gerais da superfície de fratura de uma resina epoxídica.	98
FIG. 3.1	Desenho esquemático de um irradiador industrial.....	115
FIG. 3.2	Paginação da placa de Duroglass para usinagem dos corpos de prova.....	116
FIG. 4.1	Imagem do tecido de fibra de vidro após a calcinação do laminado (em tamanho natural).....	124
FIG. 4.2	Imagens do tecido de fibra de vidro, com os fios de urdume na direção longitudinal à página: (a) por microscopia óptica após a calcinação do laminado (aumento original: 50 vezes); (b) por SEM após a delaminação da camada (aumento original: 75 vezes).....	124
FIG. 4.3	Espectro de absorbância típico do ensaio de infravermelho da resina epoxídica, para o material “como recebido”.....	125
FIG. 4.4	Variação do índice de oxidação obtido por infravermelho para a resina epoxídica reforçada, antes e após irradiação.....	128
FIG. 4.5	Gráfico da regressão linear simples do índice de oxidação em relação ao grupo OH para a resina epoxídica reforçada, antes e após irradiação.....	129
FIG. 4.6	Imagem dos corpos de prova de tração não-ensaiados, antes e após irradiação, na condição: a) “como recebido”; b) 250 kGy; c) 500kGy; d) 750 kGy; e) 1000 kGy; f) 1250 kGy; g) 1500 kGy; h) 1750 kGy; i) 2000 kGy.....	130
FIG. 4.7	Curva típica do ensaio DSC da resina epoxídica, para o material “como recebido”.....	131
FIG. 4.8	Variação da T_g obtida por DSC para a resina, antes e após	

	irradiação.....	132
FIG. 4.9	Curva típica do ensaio TGA da resina epoxídica para o material “como recebido”.....	133
FIG. 4.10	Variação da temperatura de início de degradação obtida por TGA para a resina epoxídica, antes e após irradiação.....	135
FIG. 4.11	Curva típica do ensaio DMTA do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro para o material “como recebido”.....	136
FIG. 4.12	Variação da tangente de perda obtida por DMTA para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	137
FIG. 4.13	Comparação das variações da T_g utilizando o modulo viscoso obtido por DMTA com a T_g obtida por DSC para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	139
FIG. 4.14	Gráfico da regressão linear simples da T_g obtida por DMTA para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	139
FIG. 4.15	Curva típica do ensaio de tração do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro para o material “como recebido”.....	140
FIG. 4.16	Propriedades em tração do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	142
FIG. 4.17	Curva típica do ensaio de flexão do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro para o material “como recebido”.....	144
FIG. 4.18	Propriedades em flexão do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	146
FIG. 4.19	Gráfico da regressão linear simples da tensão máxima em flexão para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	147
FIG. 4.20	Variação da energia absorvida obtida em ensaio de impacto Charpy para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra	

	de vidro, antes e após irradiação.....	149
FIG. 4.21	Valores de dureza Rockwell medianos para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação....	150
FIG. 4.22	Alteração das variáveis dependentes (tensão e alongamento na flexão; tensão e alongamento na tração; energia absorvida e dureza) por regressão linear simples para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após a irradiação...	152
FIG. 4.23	Alteração das variáveis tensão e alongamento na flexão; tensão e alongamento na tração; energia absorvida e dureza para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após a irradiação.....	152
FIG. 4.24	Aspecto típico de frente (i) e de perfil (ii) dos corpos de prova do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, ensaiados em tração, na condição: (a) “como recebido”; (b) 250kGy; (c) 1500kGy; (d) 1750kGy; (e) 2000kGy.....	154
FIG. 4.25	Aspecto típico da face tracionada (i) e de perfil (ii) dos corpos de prova do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, ensaiados em flexão, na condição: (a) “como recebido”; (b) 250kGy; (c) 1500kGy; (d) 1750kGy; (e) 2000kGy.....	155
FIG. 4.26	Aspecto típico da face oposta ao impacto (i) e de perfil (ii) dos corpos de prova do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro ensaiados em impacto Charpy na condição: (a) “como recebido”; (b) 250 kGy; (c) 1500 kGy; (d) 1750 kGy; (e) 2000 kGy.....	155
FIG 4.27	Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, após o ensaio de tração: (a) “como recebido” (0kGy); (b) irradiado com 250kGy; (c) irradiado com 500kGy.....	158
FIG. 4.28	Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de tração, do laminado de resina epoxídica	

	reforçada com fibra de vidro, irradiado com: (a) 750kGy; (b) 1000kGy; (c) 1250kGy.....	159
FIG. 4.29	Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de tração, do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, irradiado com: (a) 1500kGy; (b) 1750kGy; (c) 2000kGy; (d) 1500kGy (outra região); (e) 1750kGy (outra região); (f) 2000 kGy (outra região).....	161
FIG. 4.30	Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de flexão, do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro irradiado com: (a) 500kGy; (b) 1000kGy; (c) 1250kGy; (d) 1500kGy.....	163
FIG. 4.31	Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de flexão, do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após a irradiação: (a) “como recebido”; (b) 250kGy; (c) 500kGy; (d) 750kGy; (e) 1000kGy; (f) 1250kGy; (g) 1500kGy; (h) 1750kGy; (i) 2000kGy.....	164
FIG. 4.32	Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de flexão, do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, irradiado com 250kGy, com aumentos diferentes: (a) 270x, vista geral; (b) 500x, vista da matriz; (c) 500x, vista da fibra; (d) 2700x, detalhe da fibra.....	166
FIG. 4.33	Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de tração, do compósito de resina epoxídica reforçado por fibra de vidro, irradiado com 1250kGy, com aumentos diferentes: (a) 160x, vista geral; (b) 330x, vista da matriz e das fibras; (c) 600x, detalhe da	167

	matriz.....	
FIG. 4.34	Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de impacto, do compósito de resina epoxídica e fibra de vidro, antes e após irradiação: (a) “como recebido” (0kGy); (b) detalhe de (a); (c) 250kGy; (d) 500kGy; (e) 750kGy; (f) 1000kGy; (g) 1250kGy; (h) 1500kGy.....	168
FIG. 4.35	Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de impacto, do compósito de resina epoxídica e fibra de vidro, após irradiação: (a) 1750kGy; (b) 1750kGy, detalhe da matriz; (c) 1750kGy, detalhe da fibra; (d) 2000kGy; (e) 2000kGy, detalhe da matriz; (f) 2000kGy, detalhe da fibra.....	170
FIG. 8.1.1	Espectro de absorbância, “como recebido”.....	186
FIG. 8.1.2	Espectro de absorbância, irradiado com 250 kGy.....	186
FIG. 8.1.3	Espectro de absorbância, irradiado com 500 kGy.....	187
FIG. 8.1.4	Espectro de absorbância, irradiado com 750 kGy.....	187
FIG. 8.1.5	Espectro de absorbância, irradiado com 1000 kGy.....	188
FIG. 8.1.6	Espectro de absorbância, irradiado com 1250 kGy.....	188
FIG. 8.1.7	Espectro de absorbância, irradiado com 1500 kGy.....	189
FIG. 8.1.8	Espectro de absorbância, irradiado com 1750 kGy.....	189
FIG. 8.1.9	Espectro de absorbância, irradiado com 2000 kGy.....	190
FIG. 8.1.10	Gráfico dos resíduos da regressão do índice de oxidação do grupo OH.....	192
	.	
FIG. 8.1.11	Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados do índice de oxidação do grupo OH.....	193
FIG. 8.1.12	Gráfico dos resíduos da regressão do índice de oxidação do	

grupo	195
epóxi.....	
FIG. 8.1.13	Gráfico da regressão linear simples do índice de oxidação do grupo epóxi, antes e após irradiação..... 195
FIG. 8.1.14	Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados do índice de oxidação do grupo epóxi..... 196
FIG. 8.2.1	Curva DSC, “como recebido” 197
FIG. 8.2.2	Curva DSC, irradiado com 250 KGy..... 197
FIG. 8.2.3	Curva DSC, irradiado com 500 kGy..... 198
FIG. 8.2.4	Curva DSC, irradiado com 750 kGy..... 198
FIG. 8.2.5	Curva DSC, irradiado com 1000 kGy..... 199
FIG. 8.2.6	Curva DSC, irradiado com 1250 kGy..... 199
FIG. 8.2.7	Curva DSC, irradiado com 1500 kGy..... 200
FIG. 8.2.8	Curva DSC, irradiado com 1750 kGy..... 200
FIG. 8.2.9	Curva DSC, irradiado com 2000 kGy..... 201
FIG. 8.2.10	Gráfico dos resíduos da regressão da temperatura de transição vítrea, obtida por DSC..... 203
FIG. 8.2.11	Gráfico da regressão linear simples da temperatura de transição vítrea obtida por DSC, antes e após irradiação..... 203
FIG. 8.2.12	Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da temperatura de transição vítrea, obtida por DSC..... 204
FIG. 8.3.1	Curva TGA, “como recebido” 205
FIG. 8.3.2	Curva TGA, irradiado com 250 kGy..... 205
FIG. 8.3.3	Curva TGA, irradiado com 500 kGy..... 206
FIG. 8.3.4	Curva TGA, irradiado com 750 kGy..... 206
FIG. 8.3.5	Curva TGA, irradiado com 1000 kGy..... 207
FIG. 8.3.6	Curva TGA, irradiado com 1250 kGy..... 207
FIG. 8.3.7	Curva TGA, irradiado com 1500 kGy..... 208
FIG. 8.3.8	Curva TGA, irradiado com 1750 kGy..... 208
FIG. 8.3.9	Curva TGA, irradiado com 2000 kGy..... 209
FIG. 8.3.10	Curvas TGA, de “como recebido” a irradiado com 2000 kGy..... 209

FIG. 8.3.11	Gráfico dos resíduos da regressão da temperatura de degradação no 1º estágio, obtida por TGA.....	212
FIG. 8.3.12	Gráfico da regressão linear simples da temperatura de degradação no 1º estágio, obtida por TGA.....	212
FIG. 8.3.13	Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da temperatura de degradação no 1º estágio, obtida por TGA.....	213
FIG. 8.3.14	Gráfico dos resíduos da regressão da temperatura de degradação no 2º estágio, obtida por TGA.....	215
FIG. 8.3.15	Gráfico da regressão linear simples da temperatura de degradação no 2º estágio, obtida por TGA.....	216
FIG. 8.3.16	Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da temperatura de degradação no 2º estágio, obtida por TGA.....	216
FIG. 8.4.1	Curva DMTA, “como recebido”.....	217
FIG. 8.4.2	Curva DMTA , irradiado com 250 kGy.....	217
FIG. 8.4.3	Curva DMTA , irradiado com 500 kGy.....	218
FIG. 8.4.4	Curva DMTA , irradiado com 750 kGy.....	218
FIG. 8.4.5	Curva DMTA , irradiado com 1000 kGy.....	219
FIG. 8.4.6	Curva DMTA , irradiado com 1250 kGy.....	219
FIG. 8.4.7	Curva DMTA , irradiado com 1500 kGy.....	220
FIG. 8.4.8	Curva DMTA , irradiado com 1750 kGy.....	220
FIG. 8.4.9	Curva DMTA , irradiado com 2000 kGy.....	221
FIG. 8.4.10	Gráfico dos resíduos da regressão da T_g , obtida por DMTA.....	223
FIG. 8.4.11	Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da T_g , obtida por DMTA.....	224
FIG. 8.4.12	Gráfico dos resíduos da regressão da tan delta, obtida por DMTA.	226
FIG. 8.4.13	Gráfico da regressão linear simples da tan delta, obtida por DMTA.....	226
FIG. 8.4.14	Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da tan	

	delta, obtida por DMTA.....	227
FIG. 8.5.1	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, “como recebido”..	230
FIG. 8.5.2	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 250 kGy.....	230
	..	
FIG. 8.5.3	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 500 kGy.....	231
	..	
FIG. 8.5.4	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 750 kGy.....	231
	..	
FIG. 8.5.5	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 1000 kGy.....	232
FIG. 8.5.6	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 1250 kGy.....	232
FIG. 8.5.7	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 1500 kGy.....	233
FIG. 8.5.8	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 1750 kGy.....	233
FIG. 8.5.9	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 2000 kGy.....	234
FIG. 8.5.10	Gráfico dos resíduos da regressão do limite de resistência em tração.....	236

FIG. 8.5.11	Gráfico da regressão linear simples do limite de resistência em tração.....	236
FIG. 8.5.12	Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados do limite de resistência em tração.....	237
FIG. 8.5.13	Gráfico dos resíduos da regressão do alongamento na ruptura em tração.....	238
FIG. 8.5.14	Gráfico da regressão linear simples do alongamento na ruptura em tração.....	239
FIG. 8.5.15	Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados do alongamento na ruptura em tração.....	239
FIG. 8.6.1	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, “como recebido”.	242
FIG. 8.6.2	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 250 kGy.....	242
FIG. 8.6.3	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 500 kGy.....	243
FIG. 8.6.4	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 750 kGy.....	243
FIG. 8.6.5	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 1000 kGy.....	244
FIG. 8.6.6	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 1250 kGy.....	244

FIG. 8.6.7	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 1500 kGy.....	245
FIG. 8.6.8	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 1750 kGy.....	245
FIG. 8.6.9	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 2000 kGy.....	246
FIG. 8.6.10	Gráfico dos resíduos da regressão da resistência em flexão.....	248
FIG. 8.6.11	Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da resistência em flexão.....	248
FIG. 8.6.12	Gráfico dos resíduos da regressão do alongamento na ruptura em flexão.....	250
FIG. 8.6.13	Gráfico da regressão linear simples do alongamento na ruptura em flexão.....	250
FIG. 8.6.14	Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados do alongamento na ruptura em flexão.....	251
FIG. 8.7.1	Gráfico dos resíduos da regressão da energia absorvida.....	254
FIG. 8.7.2	Gráfico da regressão linear simples da energia absorvida.....	255
FIG. 8.7.3	Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da energia absorvida.....	255
FIG. 8.8.1	Gráfico dos resíduos da regressão da dureza.....	258
FIG. 8.8.2	Gráfico da regressão linear simples da dureza.....	258
FIG. 8.8.3	Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da dureza.....	259

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Peso molecular em função da relação entre as concentrações de epícloridrina e bisfenol A.....	38
TAB. 2.2	Tipos de agentes de cura de resinas epoxídicas.....	41

TAB. 2.3	Propriedades gerais de resinas epoxídicas.....	44
TAB. 2.4	Composição típica de fibras de vidro em porcentagem de peso.....	45
TAB. 2.5	Padronização dos filamentos de fibras de vidro.....	46
TAB. 2.6	Propriedades típicas de fibras de vidro.....	47
TAB. 2.7	Características das principais fibras empregadas em compósitos..	57
TAB. 2.8	Principais compósitos poliméricos de aplicação em engenharia.....	60
TAB 2.9	Efeitos da variação de algumas características nas propriedades de laminados curados de resina epoxídica com fibra de vidro.....	66
TAB. 2.10	Propriedades representativas de compósitos de matriz epoxídica reforçada por fibras de vidro tipo “E”, com diferentes formatos.....	67
TAB. 2.11	Efeito da irradiação em polímeros.....	104
TAB. 3.1	Valores médios de propriedades dos laminados Duroglass E-10G da Eletrisol Indústria de Isolantes S/A, para placas com 3 mm de espessura.....	112
TAB. 3.2	Valores médios de propriedades mecânicas dos laminados Duroglass E-10G da Eletrisol Indústria de Isolantes S/A, para placas com 3 mm de espessura.....	113
TAB. 4.1	Pesagem do compósito, antes e após a calcinação.....	123
TAB. 4.2	Intensidades dos picos de absorção dos grupos C=O e OH nos espectros de infravermelho da resina epoxídica, antes e após irradiação.....	127
TAB. 4.3	Intensidades dos picos de absorção dos grupos C=O e epóxi nos espectros de infravermelho da resina epoxídica, antes e após irradiação.....	127
TAB. 4.4	Variação da temperatura de transição vítrea obtida por DSC para a resina epoxídica, antes e após irradiação.....	132
TAB. 4.5	Variação da temperatura de início de degradação obtida por TGA para a resina epoxídica, antes e após irradiação.....	134
TAB. 4.6	Variação da tangente de perda obtida por DMTA para o laminado	

	de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	137
TAB. 4.7	Varição da temperatura de transição vítrea obtida por DMTA do módulo viscoso para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	138
TAB 4.8	Propriedades em tração do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	141
TAB 4.9	Propriedades em flexão do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	145
TAB 4.10	Varição da energia absorvida obtida em ensaio de impacto Charpy para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	148
TAB 4.11	Valores de dureza Rockwell medianos para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	150
TAB. 8.1.1	Resultados da intensidade de absorbância por grupamento funcional obtidos dos espectros de infravermelho da resina epoxídica, antes e após irradiação.....	190
TAB. 8.1.2	Lista dos valores do índice de oxidação do grupo OH.....	191
TAB. 8.1.3	Cálculos da regressão do índice de oxidação do grupo OH.....	191
TAB. 8.1.4	Testes de hipóteses da regressão do índice de oxidação do grupo OH.....	191
	..	
TAB. 8.1.5	Análise da variância da regressão do índice de oxidação do grupo	191

	OH.....	
	..	
TAB. 8.1.6	Sumário estatístico da regressão do índice de oxidação do grupo OH.....	191
	..	
TAB. 8.1.7	Cálculos dos resíduos da regressão do índice de oxidação do grupo OH.....	192
TAB. 8.1.8	Lista dos valores do índice de oxidação do grupo epóxi.....	193
TAB. 8.1.9	Cálculos da regressão do índice de oxidação do grupo epóxi.....	193
TAB. 8.1.10	Testes de hipóteses da regressão do índice de oxidação do grupo epóxi.....	194
	.	
TAB. 8.1.11	Análise da variância da regressão do índice de oxidação do grupo epóxi.....	194
	.	
TAB. 8.1.12	Sumário estatístico da regressão do índice de oxidação do grupo epóxi.....	194
TAB. 8.1.13	Cálculos dos resíduos da regressão do índice de oxidação do grupo epóxi.....	194
TAB. 8.2.1	Lista dos valores da temperatura de transição vítrea, obtida por DSC.....	201
TAB. 8.2.2	Cálculos da regressão para a temperatura de transição vítrea, obtida por DSC.....	201
TAB. 8.2.3	Testes de hipóteses da regressão para a temperatura de transição vítrea, obtida por DSC.....	202
TAB. 8.2.4	Análise da variância da regressão para a temperatura de transição vítrea, obtida por DSC.....	202

TAB. 8.2.5	Sumário estatístico da regressão para a temperatura de transição vítrea, obtida por DSC.....	202
TAB. 8.2.6	Cálculos dos resíduos da regressão para a temperatura de transição vítrea, obtida por DSC.....	202
TAB. 8.3.1	Lista dos valores da temperatura de início de degradação, obtida por TGA no 1º estágio.....	210
TAB. 8.3.2	Cálculos da regressão para a temperatura de início de degradação obtida por TGA no 1º estágio.....	210
TAB. 8.3.3	Testes de hipóteses da regressão para a temperatura de início de degradação obtida por TGA no 1º estágio.....	210
TAB. 8.3.4	Análise da variância da regressão para a temperatura de início de degradação obtida por TGA no 1º estágio.....	211
TAB. 8.3.5	Sumário estatístico da regressão para a temperatura de início de degradação obtida por TGA no 1º estágio.....	211
TAB. 8.3.6	Cálculos dos resíduos da regressão para a temperatura de início de degradação obtida por TGA no 1º estágio.....	211
TAB. 8.3.7	Lista dos valores da temperatura de início de degradação, obtida por TGA no 2º estágio.....	213
TAB. 8.3.8	Cálculos da regressão para a temperatura de início de degradação obtida por TGA no 2º estágio.....	214
TAB. 8.3.9	Testes de hipóteses da regressão para a temperatura de início de degradação obtida por TGA no 2º estágio.....	214
TAB. 8.3.10	Análise da variância da regressão para a temperatura de início de degradação obtida por TGA no 2º estágio.....	214
TAB. 8.3.11	Sumário estatístico da regressão para a temperatura de início de degradação obtida por TGA no 2º estágio.....	214

TAB. 8.3.12	Cálculos dos resíduos da regressão para a temperatura de início de degradação obtida por TGA no 2º estágio.....	215
TAB. 8.4.1	Lista dos valores da temperatura de transição vítrea obtida por DMTA.....	221
TAB. 8.4.2	Cálculos da regressão para a temperatura de transição vítrea obtida por DMTA.....	222
TAB. 8.4.3	Testes de hipóteses da regressão para a temperatura de transição vítrea obtida por DMTA.....	222
TAB. 8.4.4	Análise da variância da regressão para a temperatura de transição vítrea obtida por DMTA.....	222
TAB. 8.4.5	Sumário estatístico da regressão para a temperatura de transição vítrea obtida por DMTA.....	222
TAB. 8.4.6	Cálculos dos resíduos da regressão para a temperatura de transição vítrea obtida por DMTA.....	223
TAB. 8.4.7	Lista dos valores do tangente de perda obtida por DMTA.....	224
TAB. 8.4.8	Cálculos da regressão para o tangente de perda obtida por DMTA.....	224
TAB. 8.4.9	Testes de hipóteses da regressão para o tangente de perda obtida por DMTA.....	225
TAB. 8.4.10	Análise da variância da regressão para o tangente de perda obtida por DMTA.....	225
TAB. 8.4.11	Sumário estatístico da regressão para o tangente de perda obtida por DMTA.....	225
TAB. 8.4.12	Cálculos dos resíduos da regressão para o tangente de perda obtida por DMTA.....	225
TAB. 8.5.1	Resultados individuais do limite de resistência à tração e alongamento na ruptura para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	228

TAB. 8.5.2	Estatística descritiva do limite de resistência em tração para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	229
TAB. 8.5.3	Estatística descritiva do alongamento em tração para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	229
TAB. 8.5.4	Cálculos da regressão para a tensão em tração.....	234
TAB. 8.5.5	Testes de hipóteses da regressão para a tensão em tração.....	234
TAB. 8.5.6	Análise da variância da regressão para a tensão em tração.....	235
TAB. 8.5.7	Sumário estatístico da regressão para a tensão em tração.....	235
TAB. 8.5.8	Cálculos dos resíduos da regressão para a tensão em tração.....	235
TAB. 8.5.9	Cálculos da regressão para o alongamento em tração.....	237
TAB. 8.5.10	Testes de hipóteses da regressão para o alongamento em tração..	237
TAB. 8.5.11	Análise da variância da regressão para o alongamento em tração..	237
TAB. 8.5.12	Sumário estatístico da regressão para o alongamento em tração...	238
TAB. 8.5.13	Cálculos dos resíduos da regressão para o alongamento em tração.....	238
TAB. 8.6.1	Resultados individuais de resistência em flexão e alongamento na ruptura para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	240
TAB. 8.6.2	Estatística descritiva da resistência em flexão para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	241
TAB. 8.6.3	Estatística descritiva do alongamento em flexão para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	241

TAB. 8.6.4	Cálculos da regressão para a tensão em flexão.....	246
TAB. 8.6.5	Testes de hipóteses da regressão para a tensão em flexão.....	246
TAB. 8.6.6	Análise da variância da regressão para a tensão em flexão.....	247
TAB. 8.6.7	Sumário estatístico da regressão para a tensão em flexão.....	247
TAB. 8.6.8	Cálculos dos resíduos da regressão para a tensão em flexão.....	247
TAB. 8.6.9	Cálculos da regressão para o alongamento em flexão.....	249
TAB. 8.6.10	Testes de hipóteses da regressão para o alongamento em flexão..	249
TAB. 8.6.11	Análise da variância da regressão para o alongamento em flexão..	249
TAB. 8.6.12	Sumário estatístico da regressão para o alongamento em flexão...	249
TAB. 8.6.13	Cálculos dos resíduos da regressão para o alongamento em flexão.....	249
	..	
TAB. 8.7.1	Resultados individuais de energia absorvida obtidos em ensaio de impacto Charpy para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	252
TAB. 8.7.2	Estatística descritiva da energia absorvida obtida por ensaio de impacto Charpy para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	253
TAB. 8.7.3	Cálculos da regressão para a energia absorvida.....	253
TAB. 8.7.4	Testes de hipóteses da regressão para a energia absorvida.....	253
TAB. 8.7.5	Análise da variância da regressão para a energia absorvida.....	253
TAB. 8.7.6	Sumário estatístico da regressão para a energia absorvida.....	254
TAB. 8.7.7	Cálculos dos resíduos da regressão para a energia absorvida.....	254

TAB. 8.8.1	Resultados individuais do ensaio de dureza Rockwell para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	256
TAB. 8.8.2	Estatística descritiva da dureza Rockwell para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.....	256
TAB. 8.8.3	Cálculos da regressão para a dureza.....	257
TAB. 8.8.4	Testes de hipóteses da regressão para a dureza.....	257
TAB. 8.8.5	Análise da variância da regressão para a dureza.....	257
TAB. 8.8.6	Sumário estatístico da regressão para a dureza.....	257
TAB. 8.8.7	Cálculos dos resíduos da regressão para a dureza.....	257

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

aa	– Anéis aromáticos.
Bq	– <i>Becquerel</i> .
ca	– “circa” – cerca de.
cps	– ciclos por segundo.
CV	– Coeficiente de variação.
Ci	– Curie.
DGEBA	– Diglicidil éter de Bisfenol “A”.
DGM	– <i>edge Delamination Gage Middle</i> .
DICI	– Diciandiamida.
DMTA	– <i>Dynamic-mechanical-thermal analysis</i> .

DETA	–	<i>Dielectrical-thermal analysis.</i>
DSC	–	<i>Differential scanning calorimetry.</i>
EPI	–	Equipamentos de proteção individual.
ESR	–	<i>Electronic spin resonance.</i>
FRP	–	<i>Fiber reinforced polymer.</i>
FTIR	–	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy.</i>
GFRE	–	<i>Glass fiber reinforced epoxy.</i>
Gy	–	<i>Gray.</i>
IFSS	–	<i>Interfacial shear strength.</i>
ILSS	–	<i>Interlaminar shear strength.</i>
IO	–	Índice de oxidação.
KM	–	<i>Kubelka-Munck.</i>
LAT	–	<i>Lateral At grip/tab Top.</i>
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura.
NMR	–	<i>Nuclear magnetic resonance.</i>
OM	–	<i>optical microscopy.</i>
p. ex.	–	por exemplo.
PMMA	–	Poli(metacrilato de metila).
PP	–	Polipropileno.
Rad	–	<i>radiation equivalent dose.</i>
Rem	–	<i>radiation equivalent man.</i>
SEC	–	<i>Size exclusion chromatography.</i>
SEM	–	<i>Scanning electronic microscopy.</i>
SI	–	Sistema internacional.
TGA	–	<i>Thermogravimetric analysis.</i>
UD	–	Fibras unidirecionais.
UL	–	<i>United Laboratories.</i>
UTS	–	<i>Ultimate tensile strength.</i>

SÍMBOLOS

K	–	Coeficiente de absorção.
---	---	--------------------------

- κ_E – Coeficiente de Einstein.
- L – Comprimento.
- D – Diâmetro.
- K_f – Fator de transferência de carga para a fibra.
- V_e – Fração de empacotamento máximo.
- V_{crit} – Fração volumétrica crítica.
- V_2 – Fração volumétrica da carga.
- V_f – Fração volumétrica da fibra.
- V_m – Fração volumétrica da matriz.
- $F(R)$ – Função *Kubelka-Munck*.
- D_p – Grau de polimerização.
- G_1 – Módulo de cisalhamento do polímero.
- G – Módulo de cisalhamento do polímero/carga.
- E_1 e E_2 – Módulos de cisalhamento na interface.
- E_c – Módulo de elasticidade do compósito na direção paralela às fibras.
- E_{ct} – Módulo de elasticidade do compósito na direção transversal as fibras.

- E_f – Módulo de elasticidade da fibra.
- E_m – Módulo de elasticidade da matriz.
- E' – Módulo elástico ou de armazenamento.
- E'' – Módulo de perda ou viscoso.
- v – Número de onda.
- P_c – Propriedade do compósito.
- P_n – Propriedade do enésimo componente.
- R – Refletância difusa.
- $\tan \delta$ – Tangente de perda.
- T_g – Temperatura de transição vítrea.
- T_m – Temperatura de fusão cristalina.
- σ_c – Tensão do compósito na direção paralela as fibras.
- σ_m – Tensão na matriz.

σ_f	–	Tensão na fibra.
σ_{cu}	–	Tensão máxima de um compósito.
σ_{fu}	–	Tensão máxima das fibras.
σ_m'	–	Tensão de uma matriz.
σ_{um}	–	Tensão máxima em tração da matriz.
τ_y	–	Tensão de cisalhamento na interface.
V^f	–	Volume livre.
η	–	Viscosidade do conjunto polímero/carga.
η_1	–	Viscosidade do polímero.
V_n	–	Volume do enésimo componente.

LISTA DE SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials.</i>
CTEx	Centro Tecnológico do Exército.
IMA/UFRJ	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano / Universidade Federal do Rio de Janeiro.
IME	Instituto Militar de Engenharia.
IPD	Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento.
PUC/RJ	Pontifícia Universidade Católica / Rio de Janeiro.

RESUMO

Foi estudado o comportamento de um laminado de resina epoxídica reforçada com tecido de fibra de vidro (GFRE), antes e após irradiação gama ao ar. O material foi avaliado por meio de ensaios mecânicos (tração, flexão, impacto Charpy e dureza) e físico-químicos (espectroscopia na região do infravermelho, FTIR, calorimetria de varredura diferencial, DSC, análise termogravimétrica, TGA e análise termomecânico-dinâmica, DMTA) e por análise morfológica (exame visual, microscopia ótica, MO, e microscopia eletrônica de varredura, MEV). A exposição do GFRE à radiação alterou efetivamente as propriedades mecânicas provocando modificações nos valores de resistência à flexão, impacto e dureza, mantendo praticamente constante a resistência à tração; todas concordantes com a literatura. A análise fractográfica confirmou os mecanismos de fratura atuantes e permitiu boa correlação com os ensaios mecânicos. A análise por FTIR permitiu confirmar que a ocorrência de oxidação contribuiu para a cisão das cadeias; sugerindo que este fenômeno foi predominante na degradação do GFRE. As reduções da temperatura de transição vítrea e da tangente de perda, obtidas por DMTA, sugeriram que a cisão das cadeias conduz a maiores volumes livres com conseqüente alteração na mobilidade molecular; em consonância com a menor estabilidade térmica observada

no ensaio de TGA. A cisão das cadeias e a degradação oxidativa aumentam para maiores doses de radiação gama, facilitando a ocorrência de delaminação.

ABSTRACT

The behavior of a glass fiber fabric reinforced epoxy resin laminate (GFRE) was studied before and after gamma irradiation in the air. The material was submitted to mechanical tests (tensile, flexural, impact Charpy and hardness); physico-chemical {Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic-mechanical-thermal analysis (DMTA)} and morphological analysis {visual exam, optical microscopy (OM) and scanning electronic microscopy (SEM)}. The exposure of GFRE to radiation significantly altered the mechanical properties of GFRE, changing the resistance limits values of flexure, impact and hardness, maintaining practically constant the resistance of tensile. All results were found be in agreement with the literature. The fractography analysis confirmed the mechanisms of fracture in action and showed a good correlation with the mechanical tests. The FTIR analysis confirmed that oxidation contributed to the scission of the chains; suggesting that the phenomenon was predominant in the GFRE degradation. The reduction of the glass transition temperature and the loss tangent obtained by DMTA suggested that the scission of chains produced a larger free volume and a consequent change in molecular mobility, in agreement with the smaller thermal stability observed in the TGA tests.

Chain scission and degradative oxidation increased at higher gamma doses, causing delamination to occur more frequently.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Os materiais poliméricos (plásticos, borrachas e fibras) têm largo emprego no cotidiano contemporâneo, sobretudo quando conjugados com outros materiais. A sua otimização tecnológica tem permitido o desenvolvimento de novas aplicações, contribuindo para a redução dos custos de processamento e de obtenção da matéria prima.

Os efeitos das radiações em materiais poliméricos são de interesse tecnológico, pois várias aplicações industriais requerem habilidades específicas dos polímeros quando expostos à radiação. A reticulação e a cisão das cadeias; a modificação da solubilidade e da volatilidade; a esterilização de produtos médicos e farmacêuticos, manufaturados ou embalados com polímeros; as situações de exposição às radiações solares; são alguns exemplos dos efeitos e do uso das radiações de alta energia em materiais poliméricos [REICHMANIS].

Os plásticos são materiais que estão na vanguarda da tecnologia e a necessidade de seu reprocessamento, impulsionada pelos aspectos econômicos e ecológicos, requer maiores conhecimentos do seu comportamento após exposição a agentes ambientais. A indústria eletrônica necessita de materiais com propriedades mecânicas modificadas, o que pode ser obtido pela alteração de sua estrutura interna com a exposição à radiação gama. As indústrias médicas e aeroespaciais requerem materiais estáveis quando submetidos a radiações. Em aeronaves, por exemplo, a exposição permanente às radiações ultravioletas e de alta energia, podem comprometer a segurança [REICHMANIS]. Portanto, a compreensão da química envolvida na irradiação de materiais poliméricos se faz necessária.

Dentre os materiais poliméricos, as resinas epoxídicas têm se destacado como um material para aplicação em diversos segmentos tecnológicos, face apresentarem resistência mecânica, dureza, resistência química, adesão e propriedades elétricas. A natureza química dos monômeros iniciais e a alta densidade de reticulação final são os principais agentes determinantes de suas propriedades [GARCIA].

A resina epoxídica, ao ser conjugada a outros materiais, permite a obtenção de propriedades condizentes com diversas aplicações, ao combinar desempenho e versatilidade, notadamente em relação ao comportamento mecânico. A resina epoxídica reforçada por fibra de vidro tem sido aplicada em circuitos eletrônicos de instalações nucleares e em ambientes de extrema exposição à radiação solar, muitas vezes submetida a cargas e esforços. É também muito utilizada como revestimento de recipientes de lixo nuclear e em ambientes de reatores [VIGNOUD]. Assim, como estas aplicações envolvem exposição às radiações, torna-se necessário um melhor conhecimento das modificações produzidas no material, na medida em que sua utilização envolve diversos segmentos que podem influenciar a sociedade.

1.2 Objetivo da dissertação

O objetivo desta dissertação é estudar como a exposição à radiação gama influencia as propriedades mecânicas de um compósito e a estrutura da matriz epoxídica reforçada por fibra de vidro, visando uma melhor utilização em suas aplicações.

O material estudado será exposto a doses de radiação gama de até 2000 kGy e investigado nos seus aspectos mecânicos e físico-químicos, procurando-se obter respostas que possibilitem a compreensão dos mecanismos envolvidos e, assim, fornecer subsídios ao desenvolvimento do conjugado.

Espera-se, em função da dose de radiação absorvida, obter resultados representativos das alterações, estabelecendo os mecanismos atuantes. Na Seção 2, a revisão bibliográfica aborda o material de interesse, observando suas características intrínsecas sob a ótica do desempenho quanto à radiação. Na Seção 3, é apresentada a identificação do material e a metodologia empregada na confecção, no tratamento e nos ensaios de caracterização do material estudado. Na Seção 4, são mostrados os resultados obtidos, identificando os mecanismos e as conseqüências da exposição à radiação gama nas doses empregadas. Na Seção 5, as conclusões resultantes do desenvolvimento do trabalho são apresentadas sob os aspectos mais significativos, acompanhadas de sugestões de trabalhos que dêem continuidade ao estudo apresentado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais compósitos de matriz polimérica

2.1.1 Conceitos fundamentais sobre polímeros [MANO, LUCAS]

São denominadas macromoléculas o agrupamento de moléculas contendo um número muito grande de átomos encadeados cujas características particulares são mais dominantes do que aquelas decorrentes da natureza química dos átomos. As macromoléculas de cadeia longa, com unidade química repetitiva e com peso molecular entre 10^3 e 10^6 , são denominadas polímeros. Possuem arranjos aleatórios, com ou sem grupos laterais ao longo da cadeia, dispostos de forma emaranhada no estado sólido, que favorecem a não-cristalinidade. As cadeias com baixo peso molecular são denominadas de oligômeros. É comum definir polímero como um material de alto peso molecular.

As macromoléculas podem ser naturais ou sintéticas, orgânicas e inorgânicas. Como exemplo temos: natural orgânica (polissacarídeos, polihidrocarbonetos, proteínas e ácidos nucleicos), sintética orgânica (poliestireno e poliamida), natural inorgânico (diamante, grafite, sílica e asbesto) e sintético inorgânico (ácido polifosfórico e poli(cloreto de fosfonitrila)).

Às unidades químicas simples repetidas de um polímero dá-se o nome de mero, que em grego significa “partes”. Polímeros com apenas um tipo de mero em sua composição são denominados homopolímeros e a molécula que deu origem ao polímero é denominada monômero. Polímeros com mais de um tipo de mero são denominados copolímeros e os monômeros de comonômeros.

Copolímeros com arranjo alternado de diferentes meros em uma ordenação repetitiva são chamados de copolímeros alternados; os que possuem arranjos seqüenciais de uma ordenação repetitiva são chamados de copolímeros em bloco e os que não possuem qualquer ordem de repetição são chamados de copolímeros estatísticos. No caso em que a ordenação em bloco ocorre por intermédio de ramificações laterais da cadeia molecular principal, o copolímero denomina-se grafitizado ou enxertado.

A mistura de macromoléculas de variados pesos moleculares nos polímeros define sua polimolecularidade e, devido à sua grande massa, não há grande variação com a retirada ou com acréscimo de alguns átomos. A polimerização é uma reação funcionalmente capaz de continuar indefinidamente e é a reação que conduz à formação dos polímeros. O grau de polimerização é o número de meros da cadeia polimérica e é simbolizado por DP ou n.

Os polímeros podem ser classificados quanto à ocorrência, em naturais ou sintéticos; quanto à forma molecular, em lineares, ramificados ou reticulados; quanto à conformação, em zigzag ou novelo aleatório; quanto ao encadeamento, em cabeça-cauda, cabeça-cabeça/cauda-cauda ou mista; quanto ao arranjo dos átomos no espaço, que definem sua taticidade em isotático, sindiotático ou atático; quanto ao modo de preparação, por condensação ou adição quando aplicável à composição

ou a estrutura e por etapa ou cadeia quando aplicável aos mecanismos das reações de polimerização; quanto ao comportamento mecânico, borrachas ou elastômeros, plásticos e fibras; quanto às características de fusibilidade, classificam-se como termoplásticos aqueles polímeros capazes de serem moldados sob ação da temperatura e como termorrígidos aqueles polímeros em que as cadeias macromoleculares formam uma estrutura tridimensional insolúvel e infusível, não sendo possível de se tornarem fluidos.

Os polímeros termoplásticos têm como característica principal a capacidade de serem repetidamente fundidos por aquecimento e enrijecidos por arrefecimento. Como exemplo, tem-se polietileno, polipropileno, poliamidas, policarbonatos, poli(sulfeto de fenileno) etc. Os polímeros termorrígidos são obtidos a partir de uma estrutura macromolecular reticulada com ligações cruzadas, não podendo ser reprocessados devido à degradação e decomposição após o processamento de catálise ou de reação química por calor. Dentre estes, encontram-se as resinas epoxídicas, resinas fenólicas, resinas furânicas, resinas poliuretânicas, bem como as resinas de poliéster insaturado.

As propriedades dos polímeros dependem diretamente da natureza química dos monômeros e de sua interação intramolecular, além do processo e da técnica de preparação empregados. É possível encontrar regiões amorfas e cristalinas em um mesmo material, o que confere diferentes comportamentos a estes materiais.

O peso molecular depende das condições de polimerização e é responsável direto pela variação das propriedades de uma mesma estrutura molecular, normalmente até valores da ordem de grandeza de 10^5 .

Em polímeros lineares, a solicitação de tração pode orientar as cadeias principais tornando-as alongadas. Na deformação, com a aproximação das cadeias, podem ser formadas regiões cristalinas. Esta tendência de cristalização pode ser reduzida pela copolimerização ou pela presença de anéis aromáticos que reduzem a flexibilidade da cadeia.

Quanto maior for a cristalinidade de um polímero, maior será a densidade, a rigidez e as resistências mecânica, térmica e a solventes. As regiões não cristalinas, por sua vez, conferem elasticidade, ductilidade e flexibilidade. Uma adequada combinação de regiões cristalinas e amorfas permite que os materiais poliméricos apresentem uma larga faixa de propriedades.

Relaxação é uma capacidade especial dos polímeros em desenvolver uma nova disposição das cadeias. Quando as relaxações são pertinentes às transições termodinâmicas e relacionadas a movimentos significativos das cadeias moleculares, são ditas primárias. Estes movimentos são classificados de primeira ordem quando ocorrerem na fusão, na temperatura de fusão do material (T_m), ou na cristalização, na temperatura em que ocorre a cristalização da rede de átomos (T_c). As relaxações primárias são classificadas de segunda ordem quando relacionadas ao estado vítreo, na temperatura de transição vítrea (T_g), onde ocorre a modificação do estado vítreo para o estado borrachoso. As transições termodinâmicas vinculadas a movimentos discretos nas cadeias moleculares são ditas secundárias e ocorrem principalmente abaixo da T_g . São, também, chamados de sub-transições, podendo ter origem no movimento molecular de grupos ou parte de grupos laterais e cada tipo de movimento dependerá da estrutura química do grupo envolvido [LUCAS].

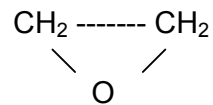
As propriedades físicas dos polímeros podem ser modificadas pelo emprego de várias técnicas e uma avaliação tecnológica dos mesmos depende dos componentes adicionados para facilitar a sua moldagem. Os principais componentes de uma composição moldável de plástico são: plastificantes, cargas, corantes e pigmentos, estabilizadores, lubrificantes, catalisadores, agentes de cura e de esponjamento. Plastificantes podem ser adicionados para separar as cadeias moleculares facilitando o processamento pela diminuição da temperatura de amolecimento. Cargas e reforços são usualmente aditivos inertes e podem, entre outras finalidades, aprimorar a resistência à abrasão.

Na composição moldável, onde o polímero é o ingrediente principal, é necessário usar processos de transformação do material para a produção de fibras e artefatos, de plástico ou de borracha. Os processos de transformação podem ser:

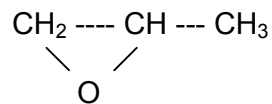
vazamento, fiação por fusão, prensagem, calandragem, injeção, extrusão, sopro, termoformação, imersão e fiação seca e úmida.

2.1.2 A resina epoxídica [LEE]

O termo epóxi refere-se a um grupo químico que é formado por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono já unidos de alguma outra maneira. A este grupo dá-se a denominação de grupamento α -epóxi. O mais simples é o óxido de etileno, onde um átomo de oxigênio está ligado a dois grupos CH_2 ligados entre si :



Outro grupo muito comum é o grupo glicidil que contém no anel epóxi um carbono secundário:



Resina epoxídica é um polímero contendo dois ou mais grupos epóxi, capaz de ser convertido em um material termorrígido. O crédito para a síntese deste material é compartilhado entre Pierre Castan, da Suíça, e S.O. Greenlee, dos Estados Unidos, que, em 1936, desenvolveram por fusão em baixa temperatura uma resina para produção de um composto termorrígido. Todavia, a primeira resina só foi produzida comercialmente a partir de 1947. Após os anos 60, um grande número de diferentes resinas epoxídicas foi desenvolvido e o termo resina epóxi se tornou genérico, sendo agora aplicado à vários materiais. Nos dias atuais, o termo epóxi é compreendido como uma resina termoplástica não curada, bem como um plástico termorrígido reticulado e curado.

As resinas epoxídicas, que são formadas por uma rede de ligações covalentes produzidas por reações químicas sob condições de calor e pressão, apresentam elevados valores de resistência mecânica, módulo de elasticidade e rigidez, com baixa ductilidade.

As resinas epoxídicas têm aplicações industriais variadas por apresentarem alta versatilidade resultante de: a) baixa viscosidade do sistema resina-agente de cura; b) cura rápida e fácil, ocorrendo em um intervalo de temperatura entre 5 e 150 °C, dependendo do agente de cura; c) boa resistência mecânica com baixo nível de tensões internas, devido à pequena contração de volume que ocorre no rearranjo das fases gel e líquida; d) alta resistência de adesão; e) elevado isolamento elétrico; f) alta versatilidade face à possibilidade de modificação de sua estrutura por variação agentes de cura e outras cargas.

As resinas epoxídicas são preparadas pela reação de compostos que contêm um grupo de hidrogênio ativo com epicloridrina [MCADAMS], fornecendo diferentes propriedades mecânicas e físico-químicas proporcionais às variações nas concentrações. Existem vários tipos de resinas epoxídicas comercialmente disponíveis, tais como: diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), que é a resina comercial mais comum; novolac, obtida pela epoxidização do fenol-formaldeído; perácidos, que são resinas alifáticas acíclicas e possuem alta densidade de ligações cruzadas pela modificação do sistema resina padrão; hidantoínas, que apresentam alta toxicidade, não obstante conferirem maior resistência a elevadas temperaturas, podendo conter grupos alcalinos, ésteres e uréias.

Outros tipos de resinas disponíveis são baseadas em modificações com elastômeros, que aprimoram as matrizes termorrígidas apesar de reduzirem a temperatura de transição vítrea (T_g); em inclusões de flúor na espinha dorsal da estrutura, que conferem resistência à degradação e ao ataque de agentes biológicos; e em versões de DGEBA cloradas e bromadas, que fornecem propriedades de retardantes de chama [GOODMAN].

DGEBA é o mais importante intermediário das resinas epoxídicas e é produzido pela reação entre epicloridrina e Bisfenol "A". Na preparação comercial de DGEBA,

maiores concentrações de epícloridrina são usadas para minimizar a polimerização dos reagentes de peso molecular mais alto, sendo sua participação na resina líquida inversamente proporcional ao peso molecular médio [MCADAMS]. A TAB. 2.1 apresenta resultados médios do peso molecular em função dessa relação e a FIG. 2.1 apresenta o esquema para a formulação da resina epoxídica de bisfenol A.

TAB. 2.1 – Peso molecular de resinas epoxídicas em função da relação entre as concentrações de epícloridrina e bisfenol A.

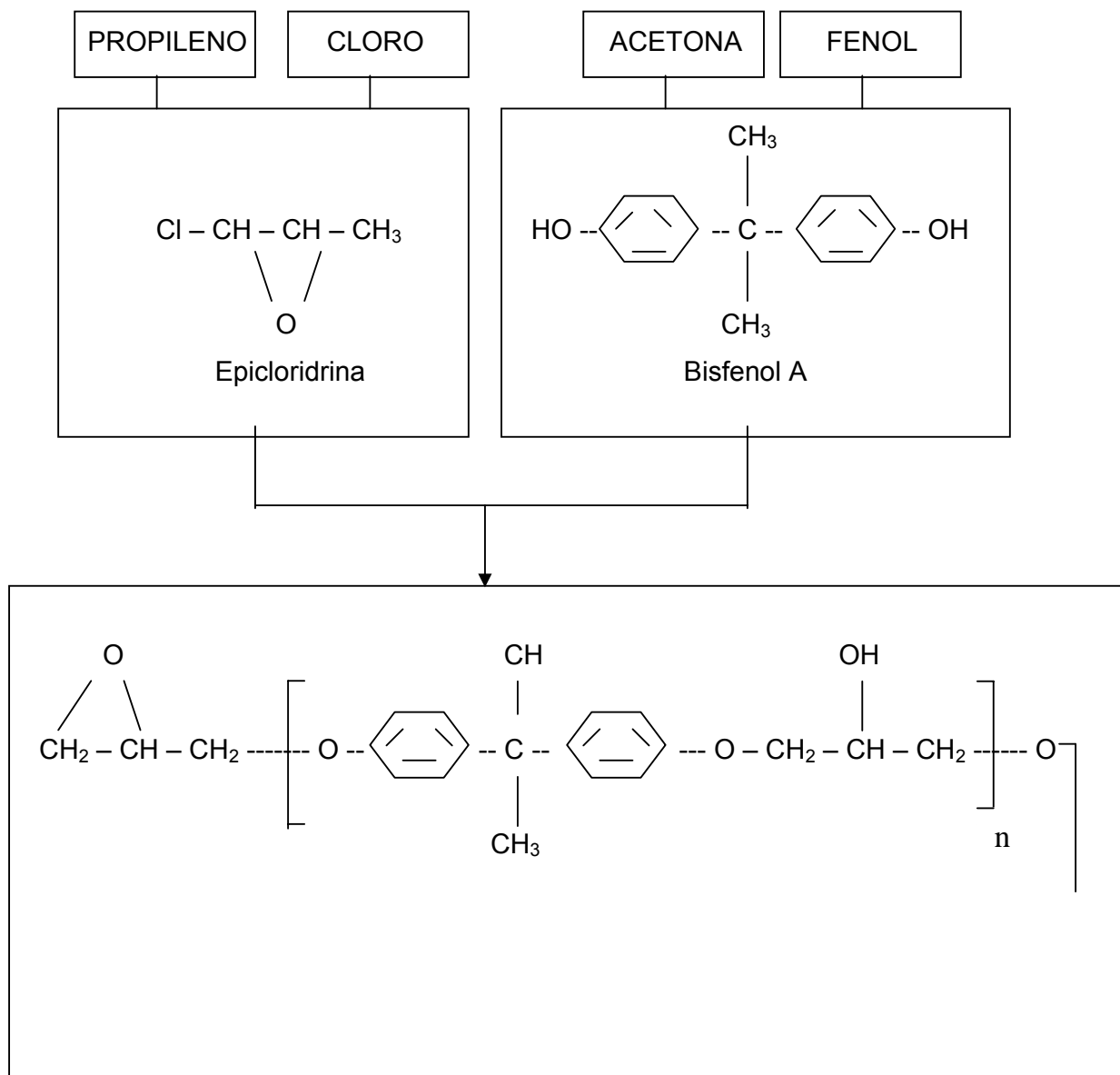
Relação Epícloridrina : Bisfenol A	Peso molecular
10 : 1	370
2 : 1	450
1,4 : 1	791

MCADAMS

As resinas epoxídicas não curadas podem ser expressas em função do equivalente epóxi ou peso por epóxi, que é definido como o peso de resina em gramas que contém um grama de equivalente epóxi, isto é, a quantidade de grupos α -epóxi na relação estequiométrica entre a resina e o agente de cura [GOODMAN].

Uma resina epóxi (sistema epóxi) apresenta, além da própria resina, diversos outros componentes: agentes de cura, aditivos, modificadores, diluentes e cargas. Diversos tipos de agentes de cura ou endurecedores são usados para se obter uma resina epoxídica com uma estrutura tridimensional insolúvel e infusível. A reação de cura depende dos agentes empregados, de sua combinação e das condições de cura; visando à obtenção de adequadas propriedades mecânicas. Os agentes de cura, que podem ser catalíticos ou co-reativos, definem a viscosidade e a reatividade da formulação, controlando os tipos de ligações químicas e o grau de ligações cruzadas que influenciam as propriedades elétricas, físicas, térmicas e químicas da resina. Os catalíticos funcionam como iniciadores da homopolimerização da resina epoxídica e os co-reativos funcionam como comônômeros no processo de polimerização [MCADAMS].

A TAB. 2.2 apresenta as vantagens, desvantagens e aplicações de vários tipos de agentes de cura usados comercialmente para a reticulação das resinas epoxídicas.



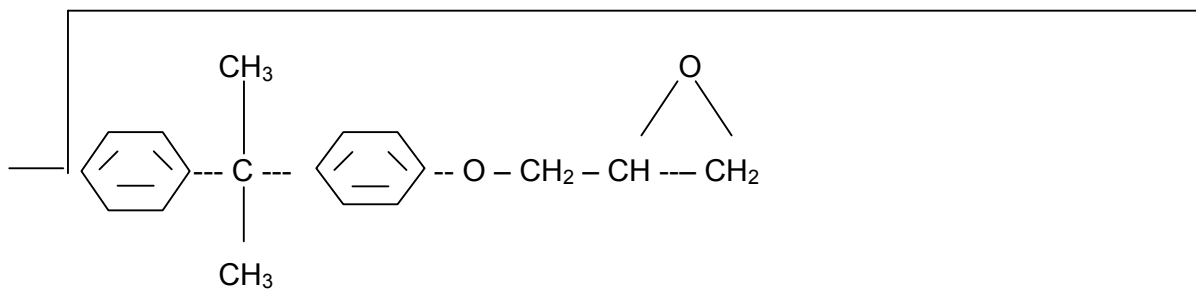


FIG. 2.1 – Resina epoxídica de bisfenol A.
DOW

TAB. 2.2 – Tipos de agentes de cura de resinas epoxídicas.

Tipo	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Polissulfetos	Insensibilidade à umidade. Assentamento rápido. Flexibilidade.	Odor. Mau desempenho a temperaturas elevadas.	Adesivos, selantes.
Aminas Alifáticas	Compatibilidade. Cura à temperatura ambiente. Baixa viscosidade. Custo baixo de formulação.	Porcentagens críticas de mistura. Toxidez. Alta pressão de vapor.	Engenharia civil, adesivos, argamassas, peças fundidas, encapsulamento elétrico.
Poliâmidas	Compatibilidade. Cura à temperatura ambiente. Baixa toxidez. Boa flexibilidade e	Custo mais alto do que aminas alifáticas. Alta viscosidade. Baixa resistência	Engenharia civil, adesivos, argamassas, revestimentos, peças fundidas.

	resistência. Boa dureza.	térmica.	
Amidoaminas	Reduzida volatilidade. Porcentagens de mistura convenientes. Boa dureza.	Mau desempenho à temperaturas elevadas. Alguma compatibilidade com resina epóxi.	Adesivos para construção, ligação de concreto.
Aminas Aromáticas	Moderada resistência térmica. Boa resistência química.	Produtos sólidos à temperatura ambiente. Períodos longos de cura a elevadas temperaturas.	Tubulações de filamentos contínuos, encapsulamento elétrico, adesivos.

(continua)

TAB. 2.2 (cont.) – Tipos de agentes de cura de resinas epoxídicas.

Diciandiamida	Cura latente. Boas propriedades a temperaturas elevadas. Boas propriedades elétricas.	Cura longa à temperaturas elevadas. Insolubilidade em resina.	Tintas em pó, laminado elétricos, adesivo de um componente.
Catalíticos	Tempo de manuseio (pot life) extremamente longo. Alta resistência térmica.	Cura longa à temperaturas elevadas. Baixa resistência à umidade.	Adesivos, encapsulamento elétrico, tintas em pó, laminados elétricos.
Anidridos	Boa resistência química. Boa resistência térmica.	Cura longa à temperaturas elevadas. Porcentagens críticas de mistura.	Tubulações de filamentos contínuos, encapsulamento elétrico, adesivos.
Melamina-	Boa dureza e	Cura à elevada	Revestimentos a

formaldeído	flexibilidade. Estabilidade. Sistema isento de solventes.	temperatura.	base d'água, acabamentos decorativos e de recipientes.
Uréia-formaldeído	Boa cor na película aplicada. Estabilidade. Boa adesão entre camadas.	Cura à elevada temperatura.	Esmaltes para cura rápida, tintas de base e acabamento.
Fenol-Formaldeído	Boas propriedades à altas temperaturas. Boa resistência química. Boa dureza e flexibilidade.	Produto sólido. Má resistência às intempéries.	Tintas em pó, compostos para moldes.

DOW

Aditivos e modificadores são usualmente empregados para alterar as propriedades das resinas curadas e não curadas. Diluentes, cargas, aditivos plastificantes e flexibilizantes, modificadores termoplásticos e elastoméricos, misturas de resinas e solventes reativos são os mais utilizados.

Diluentes são utilizados para diminuir a viscosidade, o que permite melhor incorporação de outros ingredientes na formulação e aprimora algumas características como a “molhabilidade” de fibras utilizadas como reforço, podendo ser reativos e não reativos.

Cargas, que podem ser metálicas e minerais, aumentam a densidade e o peso com conseqüente aumento da viscosidade; alteram as características térmicas; influenciam no processo de retração da resina epoxídica durante a cura; e são úteis para diminuir custos.

Aditivos plastificantes são cadeias longas de moléculas não reativas que interpenetram a rede de ligações cruzadas da resina epóxi e aditivos flexibilizantes e reagem com o sistema epóxi durante a cura. Melhoram as propriedades de resistência à deformação, ao impacto e a solventes, bem como a resistência a trincas em baixas temperaturas [HAMERTON].

Modificadores termoplásticos aumentam a tenacidade à fratura das resinas epóxi curadas, sendo os termoplásticos de alto peso molecular com grupos terminais não reativos os mais utilizados [HAMERTON]. O poli(metacrilato de metila) (PMMA), graças à sua miscibilidade e inatividade química com a resina DGEBA, tem sido objeto de estudo no controle da morfologia e da influência nas propriedades mecânicas e cinéticas da reação [GARCIA].

A tenacidade da resina epoxídica pode, também, ser melhorada pela adição de modificadores elastoméricos; uma grande variedade de materiais podem ser empregados, dos quais os mais conhecidos e utilizados são os elastômeros reativos. A utilização desses modificadores depende de parâmetros como a natureza e a fração volumétrica do elastômero. A TAB. 2.3 mostra algumas propriedades das resinas epoxídicas.

As resinas epoxídicas têm aplicação diversificada e são utilizadas no contato direto com alimentos, como revestimentos protetores; na manutenção industrial e marítima, como “primers” antiincrustantes; no revestimento automotivo, como “primer” catódico regularizante e anticorrosivo e em acabamentos como tintas em pó carregadas eletrostaticamente; no reforço de plásticos estruturais, atuando como ligantes e adesivos em laminados elétricos de placas de circuitos impressos, em encapsulamento eletrônico, em ferramentas, em pisos e em argamassas; e na conjugação de materiais em geral, como adesivos de alta resistência industriais, aeroespaciais e domésticos.

TAB. 2.3 – Propriedades gerais de resinas epoxídicas.

Propriedades		Resina
Mecânicas	Resistência à tração na fratura (GPa)	27,5 – 90,0

	Alongamento na fratura %	3 – 6
	Resistência à compressão (GPa)	103,5 – 170,0
	Resistência à flexão (GPa)	90 – 145
	Módulo à tração (GPa)	2400
	Dureza Rockwell (M)	80 – 110
Térmicas	Coeficiente linear de expansão térmica (cm/cm/°C)	115 – 165
Físicas	Densidade	1,11 – 1,40
	Absorção d'água* em 24 horas (%)	0,08 – 0,15
	*espessura da amostra = 3,15 mm	

GOODMAN

2.1.3 A fibra de vidro [KNOX]

Fibra pode ser definida como um material que possui alta relação entre o comprimento e a seção transversal, podendo ter uma seção reta com forma geométrica variada. As fibras de vidro ocupam importante posição entre os materiais de reforço usados na indústria de plásticos e sua orientação é um fator importante na definição das propriedades de um compósito, podendo ser unidirecional, bidirecional ou randômica.

Fibra de vidro é o nome genérico de variadas composições químicas, comercialmente disponíveis, geralmente constituídas por sílica combinada com óxidos de outros elementos, tais como cálcio, boro, alumínio etc. Existem disponíveis na indústria quatro tipos de fibra de vidro, que são designadas de acordo com a sua característica principal. As fibras de vidro que apresentam boa resistência química são designadas pela letra “A”; as de boa resistência à corrosão química pela letra “C”; as de bom isolamento elétrico são designadas pela letra “E” e as mais resistentes pela letra “S”. As composições típicas das fibras de vidro estão representadas na TAB. 2.4.

TAB. 2.4 – Composição típica de fibras de vidro em porcentagem de peso.

Componentes (óxidos)	“A” (1)	“C” (2)	“E” (3)	“S” (4)
Sílica	72,00	64,60	54,30	64,20
Alumínio	0,60	4,10	15,20	24,80
Ferro	-	-	-	0,21
Cálcio	10,00	13,20	17,20	0,01
Magnésio	2,50	3,30	4,70	10,27
Sódio	14,20	7,70	0,60	0,27
Potássio	-	1,70	-	-
Boro	-	4,70	8,00	0,01
Bário	-	0,90	-	0,20
Misturas	0,70	-	-	-
(1) Boa resistência química. (2) Boa resistência à corrosão química. (3) Bom isolamento elétrico. (4) Alta resistência.				

KNOX

Outras composições de fibras de vidro têm sido formuladas com enfoque em propriedades específicas, mas não se tornaram produtos comerciais devido a impedimentos como custo de obtenção de matéria prima e de processo com conseqüente carência na disponibilidade de informações sobre seu desempenho. São denominadas fibras de vidro “M”, com alto módulo de elasticidade; “D”, com alto desempenho para aplicações eletrônicas e “L”, para proteção contra radiações [KNOX].

A indústria produz fibras de vidro sob duas formas: fibras contínuas e descontínuas. O procedimento de fabricação das fibras compreende várias etapas, que são comuns para os dois formatos até a etapa da extrusão da fibra. Inicialmente é realizada a mistura a seco dos componentes na dosagem desejada que é fundida a uma temperatura de cerca de 1260 °C, dependendo de cada composição. Nas fibras contínuas, introduz-se o material em múltiplos orifícios muito finos de um forno de extrusão de fibra. O material fundido vai sendo recolhido por gravidade e ajustado

em suas dimensões; é submetido a uma borrifação abafadora de água; e são acondicionados em filamentos que, juntos, formam as mechas (*strand*). Para as fibras descontínuas, um jato de ar irá impelir o material fundido pelos mesmos orifícios produzindo fibras que variam entre 20,3 e 38,1 cm de comprimento, que são borrifadas com um aglomerante e coletadas. A TAB. 2.5 mostra os diâmetros dos filamentos padronizados e produzidos pela indústria de fibra de vidro.

TAB. 2.5 – Padronização dos filamentos de fibras de vidro.

Designação do filamento	Diâmetro do filamento (μm)
B	3,8
C	4,5
D	5,0
DE	6,0
E	7,0
G	9,0
H	10,0
K	13,0

KNOX

As propriedades das fibras de vidro dependem da composição, mas são influenciadas pela sua história térmica. As principais propriedades das fibras de vidro são: alta resistência à tração, superior a das demais fibras utilizadas na indústria têxtil; boa resistência ao calor e ao fogo, devido à sua natureza inorgânica; boa resistência química e biológica, pois não degrada na presença de diversos agentes químicos e não sofre dano por fungos e bactérias; não absorve umidade, conservando suas propriedades mecânicas em ambientes úmidos; excelente desempenho em ambientes aquecidos em virtude do baixo coeficiente de expansão térmica e do alto coeficiente de condutividade térmica; não são condutoras de eletricidade em face de alta resistência dielétrica e baixa constante dielétrica, sendo adequadas para emprego em isolamentos elétricos [KNOX].

Outras características marcantes das fibras de vidro são: baixo módulo de elasticidade; boas propriedades mecânicas em altas temperaturas; facilidade de

processamento; e baixo custo. Uma desvantagem das fibras de vidro é sua incapacidade de suportar carregamentos por longos períodos [CHAWLA].

A fibra de vidro “E” é a mais empregada na indústria em geral devido às suas adequadas propriedades dielétricas, além do baixo custo. É, também, muito utilizada por apresentar uma boa combinação de propriedades mecânicas e baixo custo. As propriedades típicas das fibras de vidro estão representadas na TAB. 2.6.

TAB. 2.6 – Propriedades típicas de fibras de vidro.

Propriedades		Unid	“A”	“C”	“E”	“S”
Físicas	Densidade específica	g/cm ³	2,50	2,49	2,54	2,48
	Dureza	Mohr	-	6,5	6,5	6,5
Mecânicas	Resistência à tração *	MPa	3033	3033	3448	4585
	Módulo de elasticidade à tração *	GPa	-	69,0	72,4	85,5

(continua)

TAB. 2.6 (cont.) – Propriedades típicas de fibras de vidro.

Mecânicas	Alongamento	%	-	4,8	4,8	5,7
Térmicas	Coefficiente de expansão térmica linear	m/m/°C	8,6	7,2	5,0	5,6
Térmicas	Calor específico *	-	-	0,212	0,197	0,176
	Ponto de amolecimento	°C	727	749	841	-

Elétricas	Constante dielétrica *	10 ⁶ Hz	6,9	7,0	6,3	5,1
	Fator de dissipação *	10 ⁶ Hz	-	-	0,002	0,003
	Resistividade volumétrica *	Ω-cm **	-	-	10 ¹⁵	10 ¹⁶
	Resistividade na superfície*	Ω-cm **	-	-	10 ¹³	10 ¹⁴
Óticas	Índice de Refração		-	-	1547	1523
Acústicas	Velocidade do som	m/s	-	-	5330	5850
		* 22 °C	**500 V DC			

KNOX

As fibras de vidro encontram-se disponíveis no mercado em diversos formatos, dos quais os principais são: cordão contínuo (*roving*), lã (*woven roving*), manta (*mat*), fio têxtil (*textile yarn*), fio texturizado (*textured yarns*) e tecido (*fabric*).

Cordão contínuo é o primeiro produto no processo de produção das fibras de vidro, consistindo na união de filamentos paralelos, 200 unidades no mínimo, ou de mechas. É o produto de menor custo e, conseqüentemente, o mais utilizado [CURSO PLÁSTICOS]. São padronizados pelo número de fios por cada libra (0,454 kg) e, geralmente, são de filamentos G ou K. As FIGs. 2.2 e 2.3 mostram algumas formas comerciais de cordão contínuo formado por fios e mechas de fibra de vidro.

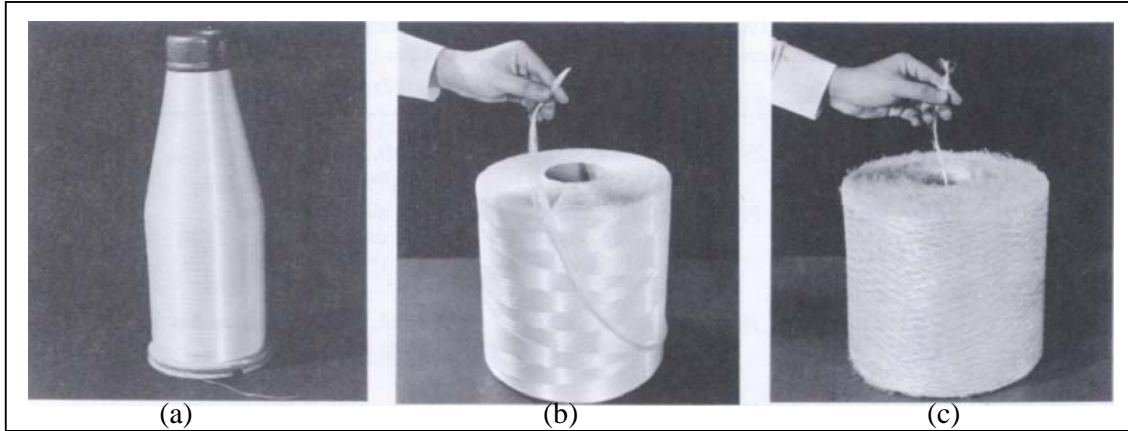


FIG. 2.2 – Cordão contínuo – (a) fio; (b) mecha contínua; (c) mecha torcida.
NICHOLLS

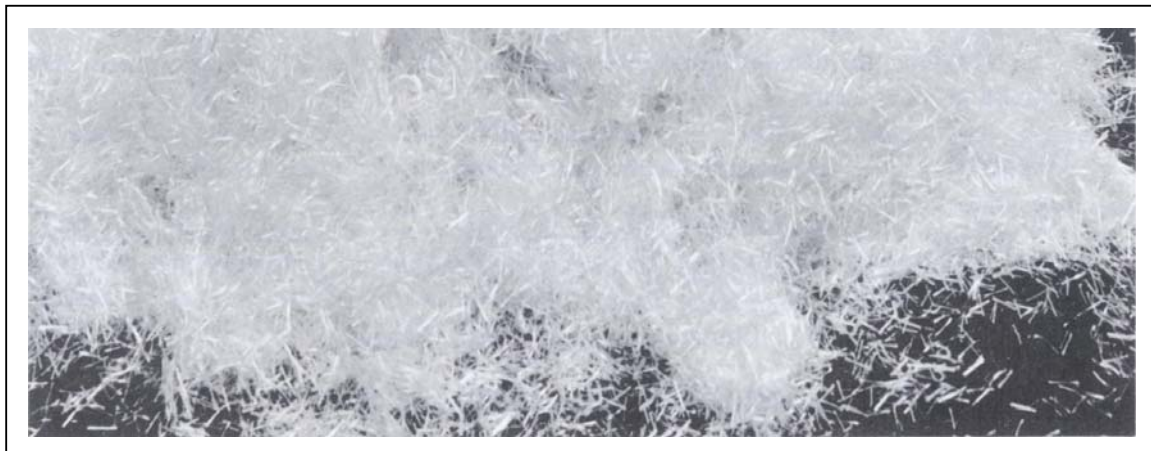
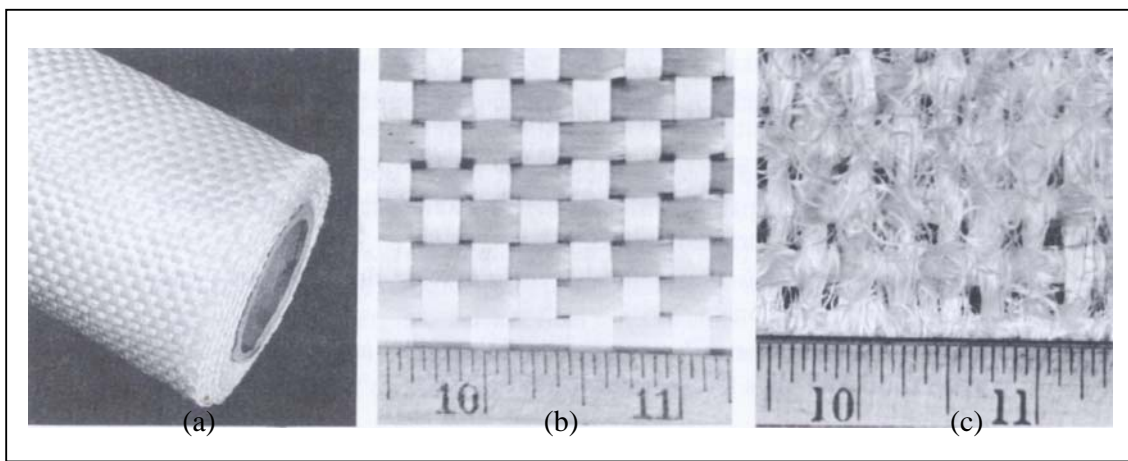


FIG. 2.3 – Mechas picotadas.
NICHOLLS

As lãs são adequadas para aplicações que requerem a obtenção rápida de camadas espessas em grandes áreas, como na manufatura de barcos e outros tipos de produtos marinhos. São cordões contínuos trançados que podem ter seus filamentos torcidos ou não. A FIG. 2.4 mostra algumas formas comerciais de lã de fibra de vidro.



NICHOLLS

As mantas são obtidas pelo arranjo de fibras de vidro cortadas de forma uniforme, agregadas por ligantes especiais, na forma de um lençol. Este formato facilita a utilização da fibra, pois oferece laminados homogêneos e de espessura controlada [CURSO PLÁSTICOS].

Existem três tipos básicos de mantas : manta de mechas picotadas (*chopped-strand mat*), que consiste em mechas picotadas dispostas aleatoriamente; manta de mechas contínuas (*continuous-strand mat*), que são mechas não picotadas dispostas de forma espiral; e manta de revestimento (*surfacing mat*), que é uma única camada de filamentos orientados, utilizada para acabamentos. As FIGs. 2.5 e 2.6 mostram algumas formas comerciais de mantas de fibra de vidro.

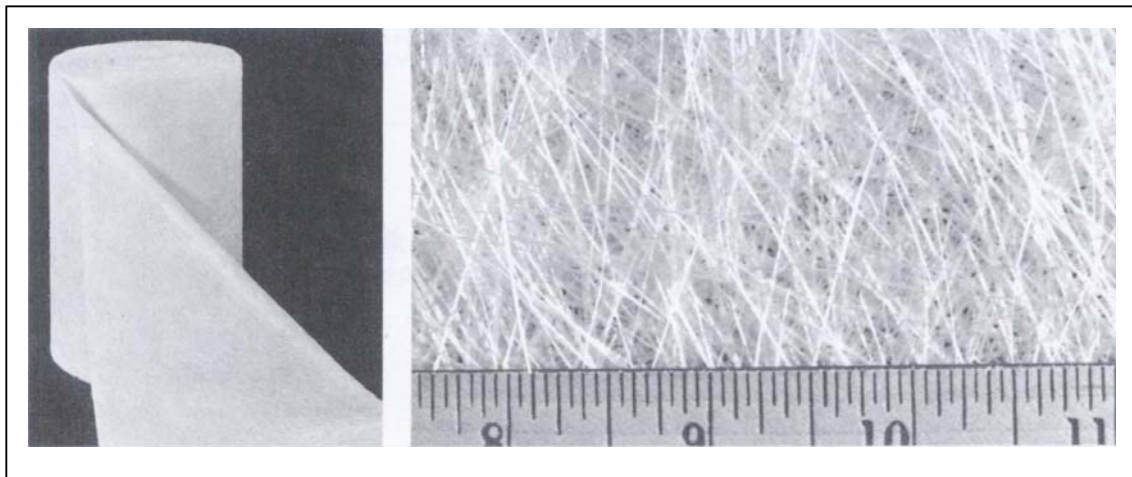


FIG. 2.5 – Mantas – (a) Bobina; (b) Manta de mechas picotados (pologada).

NICHOLLS



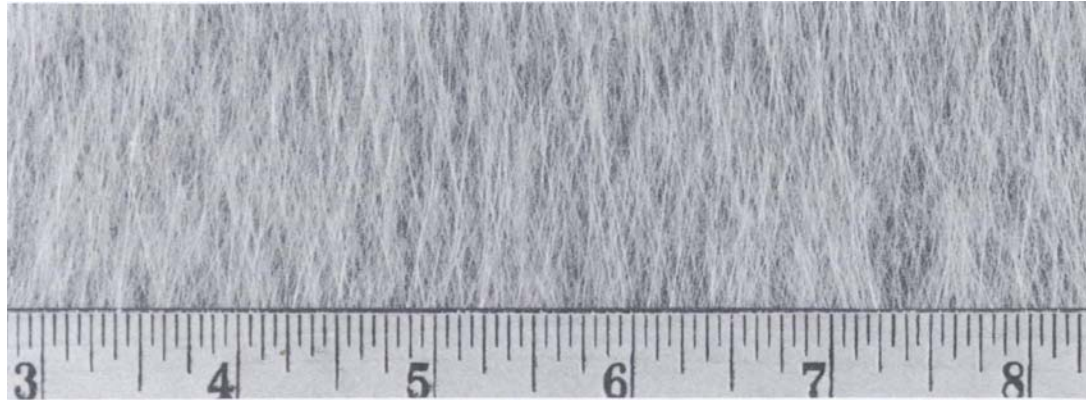


FIG. 2.6 – Mantas de Revestimento (polegada).

NICHOLLS

Fios são conjuntos de filamentos ou mechas que podem ser trançados para usos têxteis e que recebem uma pequena torção a fim de melhorar a sua eficiência. Mechas ou fios podem ter torção direita do tipo “S” quando, na posição vertical, possuem conformação espiral no sentido do declive da posição central da letra S, e torção esquerda do tipo “Z”, quando possuem conformação espiral no sentido do declive da posição central da letra Z.

Os fios têxteis podem ser jateados com ar a fim de que sua superfície fique controladamente irregular pelo rompimento de alguns filamentos. Estes fios texturizados, ao influenciarem os mecanismos interfaciais, dão melhor aderência, apresentando, em consequência, vantagens quando se necessita da máxima resistência das fibras.

Os fios têxteis apresentam diâmetros irregulares ao longo de seu comprimento, tornando impossível a sua determinação a olho nú ou até mesmo com o uso de aparelhos micrométricos. Assim, foi criada uma forma de se expressar, de maneira indireta, o seu diâmetro, que ficou conhecida como “titulação de fios” ou “numeração de produtos de fiação”. O título de um fio é representado por um número que expressa uma relação entre um determinado comprimento e o peso correspondente [RIBEIRO].

São chamados de fios singelos aqueles que se apresentam sob a forma de um único fio e sua titulação é representada por um número acompanhado por apóstrofo e seguido da letra “s”, que é a abreviatura de singelo (p.ex. 8`s é um fio singelo de título oito). Fios retorcidos são os formados por dois ou mais fios que foram retorcidos entre si; os componentes de um fio retorcido são, usualmente, designados pela palavra “cabo”. Quando os cabos têm um mesmo título, a representação é feita escrevendo o título do cabo acompanhado de uma barra seguida do número de cabos que compõem o fio (p.ex. 40/2 é um fio retorcido formado por dois cabos de título quarenta). No caso em que os cabos são compostos por filamentos, a representação é feita invertendo a posição da titulação dos fios retorcidos e acrescentando o número de filamentos de cada cabo (p. ex. 2/150/32 é um fio retorcido formado por dois cabos de título cento e cinquenta, com trinta e dois filamentos). Quando os cabos têm títulos diferentes, deve-se apor o sinal de adição entre os cabos componentes (p. ex. 30+20+25 é um fio retorcido formado por três cabos de títulos trinta, vinte e vinte e cinco) [RIBEIRO].

A titulação está dividida em dois grandes grupos: **indireto**, que é conhecido pelo peso constante e comprimento variável, e **direto**, que é conhecido pelo comprimento constante e peso variável. No grupo indireto de titulação, quanto menor for o diâmetro do fio, maior será o comprimento necessário à obtenção do peso requerido e, conseqüentemente, maior será o título desse fio. No grupo direto de titulação, quanto menor for o diâmetro do fio, menor será o peso do comprimento padrão (ou constante do sistema); resultando em um título menor proporcional ao diâmetro [RIBEIRO].

O grupo direto é utilizado para titulação de fibras químicas e da seda natural e a titulação de cada sistema, que tem um comprimento de referência próprio, fornece o peso em gramas por comprimento do sistema. Os sistemas Denier e Tex são os mais utilizados na titulação de fios industriais e têm constantes de comprimento iguais a 9000 m/g e 1000 m/g, respectivamente. Os títulos do grupo direto são dados pela relação:

$$T = \underline{K} P \quad (\text{EQ. 2.1})$$

C

onde T é o título; K é a constante do sistema; P é o peso em gramas do fio a ser titulado e C é o comprimento em metros do fio a ser titulado [RIBEIRO].

Tecidos são estruturas normalmente bidimensionais formadas, em sua maioria, pelo entrelaçamento de fios dispostos ortogonalmente entre si. Nos tecidos, os fios que têm direção longitudinal são chamados de fios de urdume (*warp*) e aqueles com direção transversal são chamados de fios de trama (*fill*) [METTES].

A resistência mecânica de um tecido será maior quando as suas fibras estiverem alinhadas com as direções das tensões principais. Quanto maior a gramatura do tecido (fios mais grossos) e maior a densidade de fios, maior será a resistência do tecido.

Os tecidos de fibra de vidro são empregados sempre que o produto final exigir melhores propriedades mecânicas, sobretudo ao impacto; e são freqüentemente intercalados com camadas de mantas, garantindo uma melhor compactação e permitindo que as propriedades de ambas as formas contribuam para as características do produto final [PINHEIRO]. A FIG. 2.7 mostra algumas formas comerciais de tecidos de fibra de vidro.

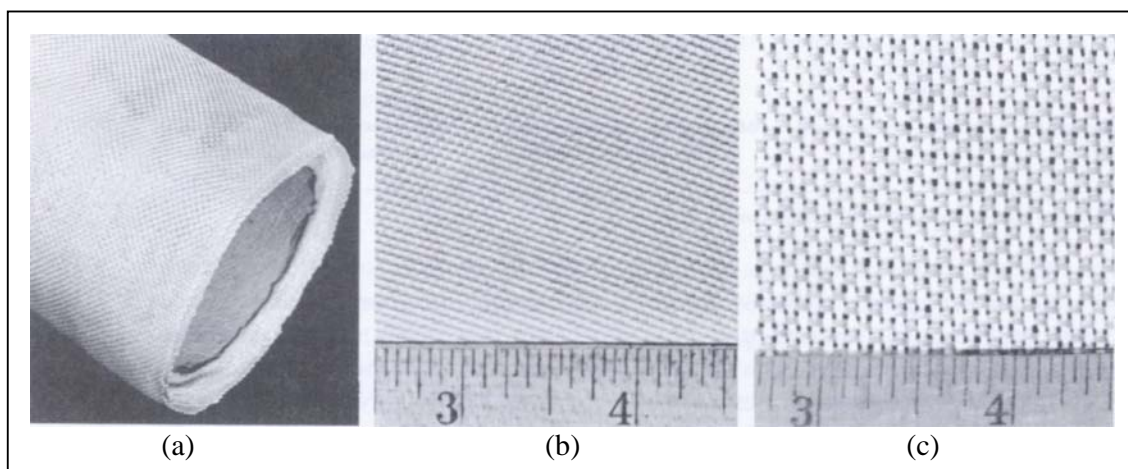


FIG. 2.7 – Tecidos – (a) bobina; (b) Tecido 181; (c) Tecido 1000 (polegada).

NICHOLLS

A nomenclatura dos fios de fibra de vidro é padronizada segundo uma designação que utiliza caracteres alfanuméricos. Na parte da designação alfabética, a 1ª letra identifica a composição (A, C, E ou S); a segunda o tipo de filamento (C para contínuo, S para descontínuo e T para texturizado); e a terceira o diâmetro do filamento (B, C, D, DE, E, G, H ou K). Na parte numérica, a primeira série de algarismos mostra o peso da mecha básica e a segunda série, apresentada sob a forma de fração, identifica o tipo de construção dos fios. O numerador da segunda série numérica especifica o número de uma única mecha básica torcida e o denominador especifica o número de mechas torcidas, as quais são manipuladas juntas. O total de números de mechas em um fio é determinado pela multiplicação destes dois dígitos (o algarismo zero sendo multiplicado como um) [METTES]. A terceira série numérica especifica o número final de voltas por polegada (2,54 cm) e, combinada com as letras "S" e "Z", especifica a direção da torção dos fios [KNOX]. O fio com nomenclatura ECG 150 4/2 3,8S ilustra esta explanação:

- E – característica de isolamento elétrico;
- C – filamento contínuo;
- G – diâmetro de 9,0 µm;
- 150 – 15000 (150x100) jardas de mecha básica por libra (30,225 m/g);
- 4/2 – quatro mechas básicas de ECG 150 1/0 torcidas juntas formam ECG 150 4/0 4,0Z e duas mechas ECG 150 4/0 4,0Z torcidas juntas formam ECG 150 4/2 3,8S; totalizando 8 (4x2) mechas por fio;
- 3,8S – a redução de 4,0 para 3,8 voltas por polegada é devido às operações de torcedura e a inversão na direção da torção é para balancear o sistema.

Para converter a titulação dos fios de fibra de vidro para o sistema Tex, basta efetuar as conversões de unidades e desprezar as casas decimais [KNOX]:

$$\begin{aligned}\text{ECG 150 1/0} &= 15000 \text{ jardas/lb} = 15000 \times 2,015 \times 10^{-3} \text{ m/g} = 30,225 \text{ m/g} \\ &= 1000 \text{ m/g} \times (1/30,225)\text{g/m} = 33,08 \\ &= 33 \text{ Tex}\end{aligned}$$

onde 1,0 jarda/libra = 0,914 m/ 453,6 g = $2,015 \times 10^{-3}$ m/g.

Os tecidos de fibra de vidro também possuem nomenclatura padronizada e os principais fatores de identificação do estilo do tecido são a textura e uma contagem do tecido, que determina a sua resistência. Os números da série numérica da contagem, de formato aa x bb, referem-se ao número de fios de urdume e de fios de trama por polegada (2,54 cm) de tecido, respectivamente. A textura do tecido está relacionada com a maneira pela qual os fios de trama e urdume são intercalados. As diversas combinações possíveis dos estilos dos tecidos controlarão seu peso e sua resistência (METTES).

As principais texturas dos tecidos são: básico (*plain weave*), também chamado de tela, cesto (*basket weave*), sarja (*twill weave*), cetim pé-de-galinha (*crowfoot satin weave*) e cetim tipo 8-liços (*8-shaft satin weave*). Nos tecidos básicos, o entrelaçamento entre trama e urdume é feito de modo que os fios se alternem repetidamente um sobre o outro. Quando dois ou mais fios de urdume se entrelaçam por sobre dois ou mais fios de trama, em um modelo ordenado, passam a se chamar cestos. Nas sarjas, um ou mais fios de urdume flutuam sobre e sob dois ou mais fios consecutivos de trama de forma regular. Nos cetins tipo pé-de-galinha, um fio de urdume passa sobre três fios de trama e, em seguida, sob apenas um fio de trama. Nos cetins tipo 8-liços, um fio de urdume passa sobre sete fios de trama e, em seguida, sob apenas um fio de trama.

2.1.4 Materiais compósitos [CHAWLA]

Compósitos são formados pela combinação de dois ou mais materiais que, embora diferentes na forma ou na composição, permanecem ligados e conservam suas propriedades e identidades. Apresentam vantagens em relação aos componentes isolados, aprimorando propriedades e ampliando o universo de aplicação.

Os principais materiais usados como matriz e/ou reforço são produtos industriais, em conseqüência, a maior dificuldade para a obtenção de um compósito está na etapa de processamento (produção). As propriedades do compósito dependem da superfície de contato reforço/matriz, da orientação do reforço e de sua distribuição, além das compatibilidades físico-químicas entre as fases.

Existem diversos tipos de materiais compósitos, cuja constituição varia de acordo com as propriedades desejadas. Os compósitos são constituídos basicamente por uma fase contínua, a matriz, responsável pela forma estrutural; e uma fase descontínua, o reforço, principal responsável pelo comportamento mecânico do compósito.

Os compósitos podem ser laminados, quando são provenientes da superposição de camadas entre materiais já processados; e reforçados por fibras, tecidos ou cargas, que são provenientes da imersão dos reforços em uma matriz durante o processamento do compósito.

Reforço é a fase que suportará a carga excedente àquela suportada pelos demais componentes do compósito, podendo ser natural ou sintético, orgânico ou inorgânico, de formato regular ou irregular, fibroso ou pulverulento. Diversos reforços são úteis para materiais compósitos, tais como partículas, “whiskers”, “flakes”, placas e fibras, contínuas ou não.

As fibras podem ser metálicas, naturais, poliméricas, cerâmicas e de vidro. As fibras metálicas são muito utilizadas em matrizes amorfas e são feitas de aço carbono, aço inoxidável, berílio, tungstênio etc. As fibras naturais são as mais antigas no uso de reforço em materiais compósitos, como a palha e a crina de cavalo. Nos dias atuais, são muito utilizadas fibras de sisal, coco, bambu, além de outras.

As fibras poliméricas resultam de pesquisas e desenvolvimento nas indústrias petroquímica e têxtil. Costumam ter boa resistência à tração, porém baixo módulo de

elasticidade. Podem ser acrílicos, poliamidas, poliésteres, polietilenos, polipropilenos, aramida etc.

Fibras de vidro, de carbono, boro e aramida são muito utilizadas em matrizes plásticas, enquanto que fibras de alumina e carbeto de silício são mais comuns em aplicações com matrizes metálicas e cerâmicas. As fibras de vidro são as mais empregadas em razão do seu baixo custo, e têm resistência comparável às de carbono. As fibras de aramida são apropriadas para aplicações que requerem alta tenacidade. As fibras de boro têm desempenho superior às de carbono, porém com maior custo. As fibras de alumina e carbeto de silício proporcionam excelente superfície de contato em matrizes metálicas. A TAB. 2.7 mostra propriedades representativas de fibras.

TAB. 2.7 – Características das principais fibras empregadas em compósitos.

Fibra	Densidade (g/cm ³)	Resistência à tração (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Temperatura de Fusão (°C)
Vidro	2,5 – 2,6	3,5 – 4,5	73 – 87	> 700
Cerâmica	2,5 – 4,0	2,4 – 20,0	430 – 450	-
Carbono	1,7 – 1,9	2,1 – 2,8	230 – 400	-

(continua)

TAB. 2.7 (cont.) – Características das principais fibras empregadas em compósitos.

Fibra	Densidade (g/cm ³)	Resistência à tração (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Temperatura de Fusão (°C)
Poliamida aromática	1,4 – 1,5	2,7 – 3,5	60 – 130	-
Aço	7,7	4,4	2000	1400 – 1500
Boro	2,6	3,9	410	2300

MANO

As fibras em compósitos podem ser úteis em diversas conformações: filamentos são adequados quando há necessidade de reforço direcionado e moldagem sem dispersamento do reforço; fibras curtas são mais utilizadas para esforços compressivos e devem receber especial atenção no processamento para se evitar a

formação de zonas heterogêneas; tecidos são úteis quando se deseja preencher formas complexas, além de possuírem maior capacidade de absorver energia de impacto [CHAWLA]. A variedade de tipos de fibras utilizadas em compósitos permite empregos distintos e para cada direção de carregamento, relativamente à direção da fibra, há um comportamento específico. A FIG. 2.8 mostra a resistência de compósitos com diferentes tipos de reforços, em função da direção das fibras.

A matriz, que deve ser de baixo custo e de fácil obtenção, representa, geralmente, o maior volume do compósito. Um número elevado de materiais tem sido utilizado como matrizes em compósitos, podendo ser inorgânicos (metais e cerâmicas) ou orgânicos (polímeros). Nos compósitos de matriz metálica e em grande parte dos de matriz polimérica, a matriz, mais plástica, é a responsável pela tenacidade, enquanto o reforço confere melhor resistência e rigidez. Nos compósitos de matriz cerâmica, que é dura e frágil, o reforço é o responsável pela melhoria da tenacidade do material.

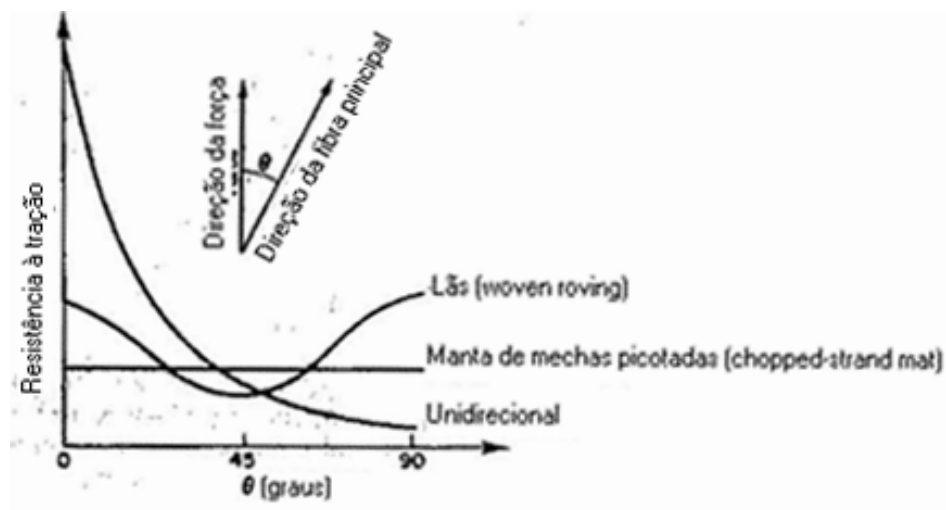


FIG.

do

As matrizes metálicas são constituídas, principalmente, de alumínio e suas ligas. Entre as matrizes cerâmicas, destacam-se alumina (Si_2O_3), berília (BeO), carbeto de silício (SiC), nitreto de silício (Si_3Ni) etc.

Compósitos de matriz polimérica reforçada por fibras ou sob a forma de laminados têm diversos empregos e estão sendo cada vez mais utilizados em estruturas devido a sua leveza, flexibilidade, durabilidade e resistência. As condições de temperatura e de umidade são importantes aspectos a serem considerados nos compósitos de matriz polimérica, pois estes fatores podem causar a degradação das propriedades mecânicas [CHAWLA].

As matrizes poliméricas podem ser termorrígidas ou termoplásticas. As termorrígidas, principalmente as epoxídicas e as de poliéster insaturado, são as mais importantes. As termoplásticas podem ser cristalinas, semicristalinas e amorfas (não-cristalinas), oferecendo uma variada gama de tipos e aplicações.

Uma diferença básica entre os dois tipos de matrizes poliméricas é a preparação usual dos materiais. Enquanto as matrizes termorrígidas são usualmente moldadas por compressão, apresentando uma estrutura relativamente isotrópica, as termoplásticas são moldadas por injeção, resultando na orientação dos reforços na direção do fluxo. Quando se trata de absorção de água e retração durante a cura, porém, não há diferenças significativas entre os compósitos de matriz termorrígida e os compósitos de matriz termoplástica [KELLEGER]. A TAB. 2.8 apresenta os principais compósitos de matriz polimérica.

As propriedades das resinas epoxídicas reforçadas por fibras de vidro (*glass fiber reinforced epoxy* - GFRE) permitem variadas aplicações em diversos segmentos tecnológicos, tais como: construção civil, decoração, náutica, transporte, indústria aeroespacial, máquinas e equipamentos, elétrico/eletrônica, implementos agrícolas, recreação e lazer. Estes compósitos fornecem estruturas de alta resistência comparável a dos metais, muitas vezes superando-os devido à boa relação peso-resistência, ao custo final, a baixa corrosão, a melhor resistência à fadiga e a facilidade de fabricação [HAMERTON].

TAB. 2.8 – Principais compósitos poliméricos de aplicação em engenharia.

Componente		Aplicações típicas
Estrutural (fibra)	Matricial (resina)	
Vidro	Poliéster insaturado	Telhas corrugadas, carcaças de carro, cascos de barcos, piscinas, tanques, silos, reatores de pressão.
Vidro	Resina epoxídica	Circuitos impressos, componentes para a indústria eletrônica.
Celulose	Resina fenólica	Laminados para revestimento de móveis e divisórias, engrenagens, circuitos impressos.
Celulose	Resina uréica	Placas de madeira compensada.
Carbono	Poli-imida	Peças para indústria aeronáutica e aeroespacial, resistentes ao calor.

(continua)

TAB. 2.8 (cont) – Principais compósitos poliméricos de aplicação em engenharia.

Componente		Aplicações típicas
Estrutural (fibra)	Matricial (resina)	
Carbono	Resina epoxídica	Material esportivo, aerofólios de carros de corrida, reatores industriais.
Poliamida aromática	Resina epoxídica	Tubulações resistentes a pressão para a indústria de petróleo.
Poliamida aromática	Poli-imida	Peças resistentes ao calor para as indústrias aeronáutica e aeroespacial.
Poliéster saturado	Poli(cloreto de vinila)	Lonas para cobertura da carga de caminhões
Vidro	Poliéster insaturado	Telhas corrugadas, carcaças de carro, cascos de barcos, piscinas, tanques, silos, reatores de pressão.
Vidro	Resina epoxídica	Circuitos impressos, componentes para a indústria eletrônica.

Celulose	Resina fenólica	Laminados para revestimento de móveis e divisórias, engrenagens, circuitos impressos.
Celulose	Resina uréica	Placas de madeira compensada.
Carbono	Poli-imida	Peças para indústria aeronáutica e aeroespacial, resistentes ao calor.
Carbono	Resina epoxídica	Material esportivo, aerofólios de carros de corrida, reatores industriais.
Poliamida aromática	Resina epoxídica	Tubulações resistentes a pressão para a indústria de petróleo.
Poliamida aromática	Poli-imida	Peças resistentes ao calor para as indústrias aeronáutica e aeroespacial.
Poliéster saturado	Poli(cloreto de vinila)	Lonas para cobertura da carga de caminhões

MANO

2.1.5 Compósitos de matriz epoxídica [LEE].

As resinas epoxídicas são produtos orgânicos que estão sujeitos à queima quando expostas ao calor na presença de oxigênio. Uma grande parte das GFRE fabricadas são direcionadas para equipamentos eletrônicos utilizados em situações críticas, possuindo, em consequência, especificações antichama. São exemplos de GFRE que apresentam elevada resistência térmica, DGEBA com tetrabromobisfenol A; resinas multifuncionais, como a Novolac; e as resinas com agentes de cura de alta densidade de reticulação final.

As aplicações mais comuns das GFRE são em laminados e as técnicas disponíveis visam garantir a boa adesão entre os componentes. Ao ser formado sob pressão de contato, o laminado é submetido apenas à pressão do peso das camadas e altos conteúdos de resina são necessários. A técnica de impregnação

em bolsa de vácuo utiliza uma câmara hermética onde o laminado é colocado sobre um molde ao mesmo tempo em que uma sucção do ar faz com que a resina penetre nos espaços do reforço, adequando o laminado aos contornos do molde. Na técnica de laminação sob alta pressão, o material é aquecido e submetido a uma pressão mecânica até que a forma desejada seja alcançada [LEE].

A técnica mais utilizada para laminados elétricos é a pré-impregnação (*prepeg*). Nesta técnica, são aplicados diferentes estágios de cura da resina, com rigoroso controle da temperatura, da viscosidade e do tempo de manuseio (*pot life*), de forma que haja uma completa impregnação do reforço eliminando todos os vazios. Na etapa inicial, denominada estágio B, o tecido é saturado com uma solução de resina catalisada, já parcialmente reagida, mas ainda no estado termoplástico. Este termo “B” refere-se a um ponto intermediário na reação que controla o grau de cura da resina, sendo responsável pela viscosidade durante a impregnação. Em seguida, as folhas pré-impregnadas são acondicionadas em camadas e submetidas a condições de pressão e de calor que as conduzem ao estado termorrígido, formando uma placa com várias camadas de tecidos embebidos em resina. O tipo da resina, do agente de cura e do catalisador empregado, afetará o controle da reatividade desse verniz utilizado na pré-impregnação.

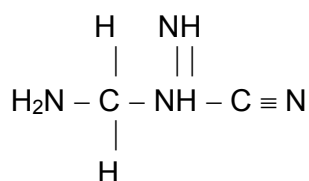
A prensagem do laminado pode ser realizada por duas técnicas: fria ou quente. No primeiro método, camadas de tecido pré-impregnado são acondicionadas em uma prensa, à temperatura ambiente, e submetidas a um ciclo de pressão e temperatura. No segundo método, as camadas são processadas em uma prensa previamente aquecida. Nos dois casos, enquanto a resina se encontra em um estado de semigel, o laminado é comprimido e placas finas de alumínio ou de aço são usadas para fornecer melhor acabamento das superfícies, além de proteger a prensa. Como as resinas epoxídicas aderem aos metais, o laminado é revestido por folhas de papel celofane ou por plásticos resistentes ao calor, para que seja facilmente desmoldado.

A pressão requerida na fabricação da maioria dos laminados é relativamente baixa, ca 2000-10000 MPa. Altas pressões são empregadas apenas para pré-

impregnados fabricados com baixa quantidade de resina ou com resinas de alta viscosidade. O tempo de prensagem e as temperaturas dependerão do tipo de sistema empregado na fabricação do laminado e das propriedades desejadas.

No aspecto da segurança de manuseio, a manipulação dos componentes pode provocar irritações quando em contato com a pele ou olhos, sendo indicado o uso de equipamentos de proteção individual (EPI) e de sistemas de câmaras enclausuradas, preferivelmente.

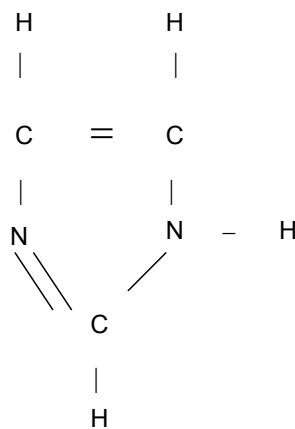
Um agente de cura muito utilizado na confecção de GFRE, com aplicações em tecidos pré-impregnados, é a dicianidamida (DICI) [MCADAMS], que é um material sólido, que necessita de aceleradores tipo amina terciária para curas rápidas, proporciona estabilidade à resina por até seis meses e é razoavelmente solúvel. A DICI, que tem elevada densidade de ligações cruzadas e cura latente, reage com a resina enquanto aquecida, cessando a reação quando o calor é removido; estabelecendo um estágio parcialmente curado muito útil à impregnação de tecidos. As curas com DICI ocorrem a temperaturas de 150 °C e caso haja recristalização ou partículas não dissolvidas, pode-se obter indesejáveis vazios e manchas no laminado [DOW2]. Adicionada a compostos bóricos e/ou a aceleradores imidazóis, é capaz de suportar altas temperaturas de serviço [MCADAMS]. Sua estrutura química é:



Os aceleradores reduzem o tempo de gel da resina e os do tipo ácido são, preferivelmente, usados com agentes de cura dos tipos amina, amidoamina e/ou poliamidas. No processo, transfere-se um átomo de hidrogênio ao oxigênio do anel epóxi, fazendo com que o anel se abra e o átomo terminal de carbono seja imediatamente ligado pelo par de elétrons das aminas, ou dos demais agentes.

Quanto mais disponível for o hidrogênio do acelerador, portanto quanto mais ácido ele for, maior será o grau de aceleração. Paradoxalmente, um excesso de acelerador ácido irá criar outros mecanismos que podem vir a aumentar o tempo de manuseio [DOW].

Os aceleradores imidazóis ($C_3H_4N_2$) [SHARP] são os mais utilizados em laminados de GFRE e precisam da metade da concentração das aminas terciárias para produzir os mesmos efeitos sendo, conseqüentemente, mais eficientes; e apresentam a seguinte estrutura química:



A versatilidade de GFRE, tanto na composição quanto na fabricação, fomenta estudos diversificados que provêm respostas convergentes de suas propriedades. São diversas opções de combinações entre a resina, o agente de cura, o catalisador, o reforço e o tipo de fabricação, cada uma delas fornecendo resultados adequados para fins distintos ou similares. O estudo da variação da resistência à fadiga em função do tipo de reforço ilustra esta consideração. Foram analisados fios unidirecionais, fios bidirecionais não trançados, fibras curtas dispersas aleatoriamente e tecido. Com o aumento do número dos ciclos de solitação, os reforços avaliados apresentaram taxas de redução na resistência muito semelhantes [LEE]. Esta similaridade nos resultados parece indicar que, para carregamentos dinâmicos, a resistência de GFRE é mais controlada pelas propriedades da resina do que pelas propriedades das fibras, ainda que haja outras interações [LEE].

Outras características dos laminados de GFRE são: dependência da temperatura de serviço, cujo aumento provoca redução da resistência, embora

abaixo da temperatura ambiente ocorra um ligeiro e gradual aumento das resistências à tração, à compressão e à flexão, o mesmo acontecendo com o módulo de elasticidade em uma menor taxa (LEE); significativa influência do aumento da espessura do laminado nas resistências finais do compósito, aumentando suas propriedades; e o efeito do aumento no peso molecular da resina, que eleva as resistências e o módulo de elasticidade à tração e à compressão, além da resistência ao impacto, enquanto que a dureza (Rockwell escala M) diminui [LEE]. A TAB 2.9 apresenta um resumo da influência de algumas propriedades na variação das características de um laminado de GFRE.

A interface é a responsável pela transferência de esforços dos compósitos e a resina epoxídica, devido sua excelente adesão ao reforço, favorece a região interfacial. Contudo, para laminados de GFRE, a seleção do tipo de fibra e de sua superfície é, também, um fator crítico na formulação do compósito. É comum o tratamento das superfícies das fibras de vidro para elevar a adesão entre a fibra e a matriz, contribuindo com o aumento do desempenho do compósito. Em estudos utilizando diversos tipos de tratamentos da fibra, as amostras com fibras não tratadas e as com as maiores frações volumétricas foram as que apresentaram, respectivamente, o pior e o melhor desempenho. Portanto, tratamentos superficiais nas fibras e maiores frações volumétricas de fibras aumentam a adesão na interface e a superfície de contato e, por conseguinte, a energia dissipada nesta região [GU].

TAB 2.9 – Efeitos da variação de algumas características nas propriedades de laminados curados de resina epoxídica com fibra de vidro.

Características	Propriedades			
	Resistência à Flexão	Resistência à Tração	Módulo de elasticidade em Flexão	Módulo de elasticidade em Tração
Aumento da espessura do laminado	Aumenta	Aumenta	Conserva	Conserva
Aumento da temperatura	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui

de teste				
Aumento do peso molecular	Aumenta	Aumenta	Aumenta	Aumenta
Aumento do conteúdo de resina	Diminui em um intervalo	Diminui em um intervalo	Diminui em um intervalo	Diminui em um intervalo
Aumento da umidade	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui

Corroborando estas conclusões, a relação entre a resina e o percentual em peso de tecidos na fabricação de um conjugado fornecem variações na resistência mecânica, com a diminuição do conteúdo de resina na faixa de 55% a 22% de peso, implicando em aumentos da ordem de 50% para o módulo de elasticidade à flexão e entre 50% e 100% para as resistências à flexão, à tração e à compressão [KNOX].

Analogamente, investigações no aumento da fração volumétrica das fibras assinalaram forte redução nos valores da resistência ao cisalhamento interlaminar e, quando submetidas à umidade, apresentaram aumento na velocidade dessa redução [HAMERTON]. Existe, portanto, um intervalo na relação fibra/resina, com limites inferior e superior, que determinará qual mecanismo será mais atuante na resistência do compósito; realçando o papel da interface nas propriedades mecânicas. A TAB 2.10 mostra algumas propriedades de compósitos de matriz epoxídica reforçada por fibra de vidro tipo “E” [CHAWLA].

TAB. 2.10 – Propriedades representativas de compósitos de matriz epoxídica reforçada por fibras de vidro tipo “E”, com diferentes formatos.

Propriedade		Formato das fibras*		
		Unidirecional	Bidirecional	Manta
Densidade (g/cm ³)		2	1,7	1,4
Módulo de elasticidade à tração (GPa)	L	40	16,5	7

	T	10	16,5	7
Módulo de cisalhamento (GPa)		4,5	3	2,8
Resistência à tração (MPa)	L	780	280	100
	T	28	280	100
Resistência à compressão longitudinal (MPa)		480	100	120
Módulo de elasticidade à flexão (GPa)		35	15	7
Resistência à flexão (MPa)		840	220	140
Resistência ao cisalhamento interlaminar (MPa)		40	60	69
Coeficiente longitudinal de expansão térmica ($10^{-6} K^{-1}$)		4,5	11	30
Obs. : L = longitudinal T = transversal *Temperatura ambiente				

CHAWLA

2.2 Comportamento mecânico de compósitos de matriz polimérica

2.2.1 Comportamento mecânico de compósitos [MEYERS]

O comportamento mecânico de materiais compósitos tem sido muito investigado. A diversidade de combinações entre os materiais disponíveis, o conjunto de suas propriedades isoladas, a estruturação algébrica do comportamento mecânico tem feito com que os resultados obtidos sejam de aplicação restrita, muitas vezes, a um determinado grupo de materiais.

Alguns métodos têm sido elaborados na tentativa de apresentar resultados confiáveis do comportamento mecânico dos materiais compósitos, todos com

alguma limitação. O método da mecânica dos materiais se baseia na geometria específica do arranjo da fibra na matriz; o método do campo autoconsistente focaliza a geometria das fases como uma única fibra embutida em uma matriz; e o método do cálculo variacional dá destaque aos limites das propriedades, sem estabelecê-las diretamente. Há métodos numéricos de expansão de séries e de análises numéricas úteis para geometrias específicas de um determinado grupo de materiais, embora não sejam aplicáveis para as demais opções, caso haja alterações na geometria ou nos componentes do compósito.

A maneira mais prática para formular as propriedades de um material compósito é considerá-lo um material bifásico, reforçado em uma única direção, e na condição de suas deformações ocorrerem em paralelo, além de serem iguais para a matriz e para o reforço. Esta é a descrição de uma placa retangular reforçada longitudinalmente com fibras contínuas e equidistantes. Conhecido como método de Voigt [POWELL], é o somatório dos produtos das propriedades vezes suas respectivas frações volumétricas:

$$P_c = P_1 V_1 + P_2 V_2 + \dots + P_n V_n \quad (\text{EQ. 2.2})$$

onde P_c é a propriedade do compósito e P_n e V_n são a propriedade e o volume do n ésimo componente, respectivamente.

As relações decorrentes deste formulado são conhecidas como regra das misturas e a análise de algumas propriedades mecânicas dos materiais compósitos pode ser por ela efetuada. Esta técnica prediz adequadamente o módulo longitudinal de materiais compósitos reforçados por fibras e, para este caso específico, o carregamento na direção longitudinal à direção das fibras fornece a relação:

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f \quad (\text{EQ. 2.3})$$

Para carregamentos na direção transversal à direção das fibras, temos:

$$1 = V_m + V_f$$

$$E_C = E_m + E_f \quad (EQ. 2.4)$$

onde E_C é o módulo de elasticidade do compósito na direção paralela às fibras; E_m é o módulo de elasticidade da matriz; E_f é o módulo de elasticidade da fibra; V_m é a fração volumétrica da matriz; V_f é a fração volumétrica da fibra; E_{Ct} é o módulo de elasticidade do compósito na direção transversal às fibras e $V_m + V_f = 1$.

A limitação fundamental na aplicação da regra das misturas, para que coincida com os resultados práticos, é a condição de que o limite inferior e o limite superior da propriedade investigada estejam muito próximos. Isto ocorre principalmente para as propriedades longitudinais, abrangendo, do mesmo modo, os coeficientes de expansão e de condutividade térmica. Embora seja possível para propriedades longitudinais efetuar reduções aproximando esses limites a fim de relacioná-los com a regra das misturas, as propriedades transversais e o módulo de cisalhamento não aceitam tais reduções, mesmo em primeiras aproximações. Com efeito, resultados de diversos estudos mostraram desvios no módulo de elasticidade transversal em relação ao predito na regra das misturas, restringindo-a a uma estimativa conservadora [MEYERS].

Para a análise da resistência de um conjugado, a regra das misturas é ainda mais limitada. Face às resistências individuais dos componentes do compósito apresentarem propriedades termomecânicas diferentes entre si e, por conseguinte, produzirem tensões residuais e/ou alterações durante a fabricação, a regra das misturas não apresenta bons resultados para o cálculo da resistência de um compósito. Podem ser consideradas exceções à regra os casos de materiais compósitos reforçados por fibras contínuas, cuja tensão na direção das fibras pode ser expressa como:

$$\sigma_C = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \quad (EQ. 2.5)$$

onde σ_C é a tensão do compósito na direção paralela às fibras; σ_m é a tensão na matriz; e σ_f é a tensão na fibra.

A dificuldade em se prever, pela regra das misturas, a resistência de um compósito está relacionada com a sensibilidade desta propriedade à estrutura dos materiais. Já o módulo de elasticidade não é sensível à estrutura, sendo apenas uma média das respostas individuais dos componentes. Portanto, alterações na microestrutura dos componentes, devido aos processos de fabricação e à possibilidade de interação entre os componentes durante a deformação, conduzem a um sinergismo nas propriedades de resistência, restringindo a aplicação da regra das misturas ao limite inferior da tensão máxima de um compósito.

No caso específico de reforço por intermédio de fibras contínuas, a tensão máxima de um compósito (σ_{Cu}) deve ser igual a uma deformação correspondente à tensão máxima das fibras (σ_{fu}), considerando-se fibras idênticas e uniformes. Então, a tensão máxima à tração de um compósito para um volume mínimo de fibras, que representa o limite inferior do comportamento do compósito, será:

$$\sigma_{Cu} = \sigma_{fu} V_f + \sigma'_m (1 - V_f) \quad (\text{EQ. 2.6})$$

onde σ_{fu} é a tensão máxima em tração da fibra e σ'_m é a tensão da matriz em uma deformação correspondente à tensão máxima das fibras, para $V_f \geq V_{\min}$.

Uma matriz reforçada com fibras apresenta melhores propriedades mecânicas, pois o módulo de elasticidade e a tensão de ruptura do conjugado aumentam com o aumento da fração volumétrica das fibras. Há, porém, uma condição mínima e, também, crítica, para a efetiva participação das fibras como reforço de um material. Esses limites, quanto aos volumes mínimo e crítico de fibras, determinarão a maior eficiência do reforço. Para fibras de menor resistência é necessário usar um maior volume mínimo de fibras e, se a tensão máxima do compósito necessitar superar a tensão máxima da matriz, a fração volumétrica das fibras deverá ser superior a uma fração volumétrica crítica (V_{crit}), dada por:

$$V_{\text{crit}} = (\sigma_{mu} - \sigma'_m / \sigma_{fu} - \sigma'_m) \quad (\text{EQ. 2.7})$$

onde $V_{\text{Crít}}$ é a fração volumétrica crítica de fibras e σ_{mu} a tensão máxima em tração da matriz. A FIG. 2.9 mostra, graficamente, a determinação do volume de fibras mínimo e crítico no compósito.

Um mecanismo que merece especial atenção é a transferência de carga entre o reforço e a matriz. A diferença entre os deslocamentos axiais do reforço e da matriz, devido às diferenças de seus módulos, implica em deformações de cisalhamento, que são os meios de transferência de cargas entre os dois componentes. Esta transferência dependerá do comportamento isolado de cada componente, pois tanto a matriz como o reforço podem ser dúcteis e/ou frágeis, e das características de ligação entre os componentes. Quanto maior for a tensão de cisalhamento na matriz, maior será transferência de carga, possibilitando ao reforço alcançar seu valor máximo de tensão.

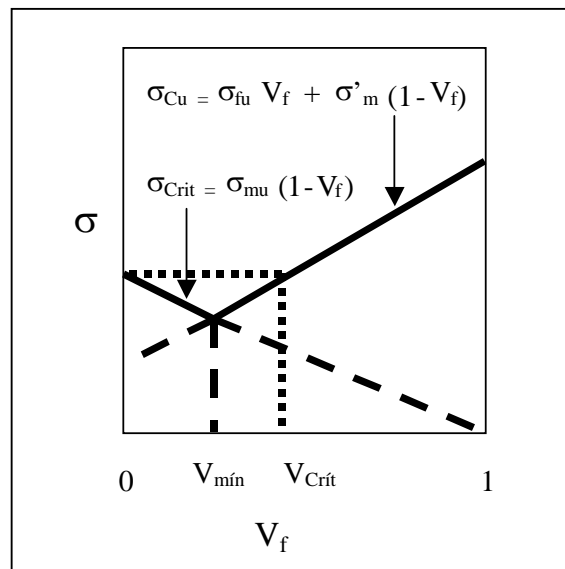


FIG. 2.9 – Determinação da fração volumétrica mínima e crítica de fibras em compósitos.

MEYERS

Os estudos que relacionam a distribuição da tensão longitudinal ao longo da interface fibra/matriz se concentram, a princípio, nos arranjos fibra elástica com matriz elástica e fibra elástica com matriz plástica, sendo objetos de análises

minuciosas compondo modelos que identificam propriedades específicas desses compósitos.

Para o caso de fibra elástica e matriz elástica, a perfeita ligação entre os componentes, eliminando a hipótese de escorregamento, e a igualdade dos coeficientes de Poisson dos dois componentes são premissas para o modelo. A transferência de carga da matriz para a fibra está vinculada a deformações na fibra e na matriz, sendo proporcional à raiz quadrada da relação entre o módulo de cisalhamento da matriz e o módulo de elasticidade da fibra. Quanto maior for o valor da relação entre esses dois módulos, maiores serão as tensões nas extremidades das fibras, acarretando em um comprimento mínimo para as fibras. Entre as duas tensões de cisalhamento atuantes, a de escoamento da matriz e a da interface fibra/matriz, a que tiver menor valor controlará a transferência de carga. Os compósitos que contêm essas características tendem a ser duros e rígidos, mostrando um comportamento frágil à tração.

No caso de fibra elástica e matriz plástica, a capacidade da matriz em transferir carga para as fibras será proporcional à sua tensão de cisalhamento. Considerando que a deformação plástica na matriz implica em uma tensão de cisalhamento na superfície da fibra menor que a tensão de escoamento em cisalhamento na matriz, um equilíbrio de forças atuantes na interface irá fornecer uma relação entre o comprimento (l) e o diâmetro (d) das fibras, proporcional à relação entre a tensão nas fibras (σ_f) e a tensão de cisalhamento na interface (τ_y):

$$\frac{l}{d} = \frac{\sigma_f}{2\tau_y} \quad (\text{EQ. 2.8})$$

Essa relação comprimento/diâmetro da fibra é definida como razão de aspecto, e tenderá a ser crítica quanto menor for seu valor, entendendo-se por crítica a condição mínima para que haja transferência de carga pela matriz, quando esta flui plasticamente em torno da fibra. Os compósitos que incluem essas características tendem a ser tenazes, mostrando um comportamento dúctil à tração.

Além dos compósitos unidirecionais, outros tipos de reforços têm sido avaliados por pesquisadores quanto ao comportamento mecânico: laminados com reforços dispostos simétrica e assimetricamente, de placas distintas com ângulos agudos ou retos entre si; e reforços com fios trançados ou dispostos aleatoriamente. Estes tipos seguem os mesmos princípios dos laminados unidirecionalmente reforçados, com condições de contorno próprias.

Como exemplo, temos o caso das mantas de mechas picotadas onde as fibras estão dispostas randomicamente, e o compósito é admitido isotrópico no plano das fibras. O mesmo raciocínio utilizado anteriormente na formulação da regra das misturas pode ser aplicado. A propriedade do compósito a ser determinada seguirá a lógica da soma dos produtos das propriedades da fibra e da matriz pela suas respectivas frações volumétricas. Neste caso, admitida a fração volumétrica das fibras restrita a um intervalo entre 15 e 25% do volume total; o módulo à tração no plano será aproximadamente [POWELL]:

$$E \approx \frac{3}{8} E_f V_f + \frac{5}{8} E_m V_m \quad (\text{EQ. 2.9})$$

Ainda que incipiente, o interesse quanto aos mecanismos de falha dos compósitos reforçados por tecidos tem aumentado graças à diversidade de suas aplicações. Na hipótese do tecido ser formulado com fios trançados de forma balanceada, onde metade da fração volumétrica das fibras está em uma direção ortogonal à outra metade, e os eixos de simetria são correspondentes às direções principais, o módulo de elasticidade na direção paralela a qualquer das direções das fibras será dado pela equação [POWELL]:

$$E_1 = E_2 \approx \frac{1}{2} E_f V_f + E_m V_m \quad (\text{EQ. 2.10})$$

onde E_1 e E_2 são os módulos de elasticidade do compósito, perpendiculares entre si, nas direções paralelas às direções das fibras, respectivamente.

Não obstante às diferentes formas de entrelaçamento dos tecidos, suas propriedades também dependerão da fração volumétrica participante. Quando comparados às fibras contínuas, os tecidos apresentam baixo fator de empacotamento; tendem a ter uma menor fração volumétrica nos compósitos, exceto para os cetins que têm sido utilizados com frações acima de 70% de participação; e tem menor eficiência como reforço. A característica mais marcante para esta menor eficiência é a curvatura que os tecidos apresentam em suas fibras. A curvatura tipo torcedura (*twist*) é a torção dos filamentos ou mechas, de forma a se tornarem um único fio torcido, que melhora a resistência aos danos causados durante a manipulação do fio. O segundo modo de curvatura é do tipo dobra, ou ondulações, oriundo da transposição entre os fios de trama e de urdume [PINHEIRO].

Um enfoque importante na análise de tecidos utilizados como reforço é a influência que a zona de ondulação, surgida no entrelaçamento das fibras nas mudanças de direções, pode ter na falha. Maiores quantidades de números de fios de trama por centímetro, conseqüentemente de dobras, implicam em maior severidade nos ângulos das curvaturas, ocasionando reduções nos valores dos módulos de elasticidade. São três os modelos mais investigados: o modelo do mosaico, o modelo da ondulação da fibra e o modelo da transposição dos esforços [PINHEIRO].

No modelo do mosaico, cada mudança de plano das fibras é idealizada como uma placa isolada, ficando todo o conjunto com a aparência de um laminado de placas cruzadas. Como este modelo não considera as conseqüências das mudanças de planos aos quais as fibras estão submetidas, parece ser mais adequado para estruturar tecidos assimétricos como os cetins e as sarjas, revelando-se um indicativo grosseiro das propriedades de rigidez. Contudo, para as constantes de flexibilidade, este modelo apresenta boa concordância com as análises efetuadas com o método dos elementos finitos. A FIG. 2.10 mostra a vista e o delo do mosaico.

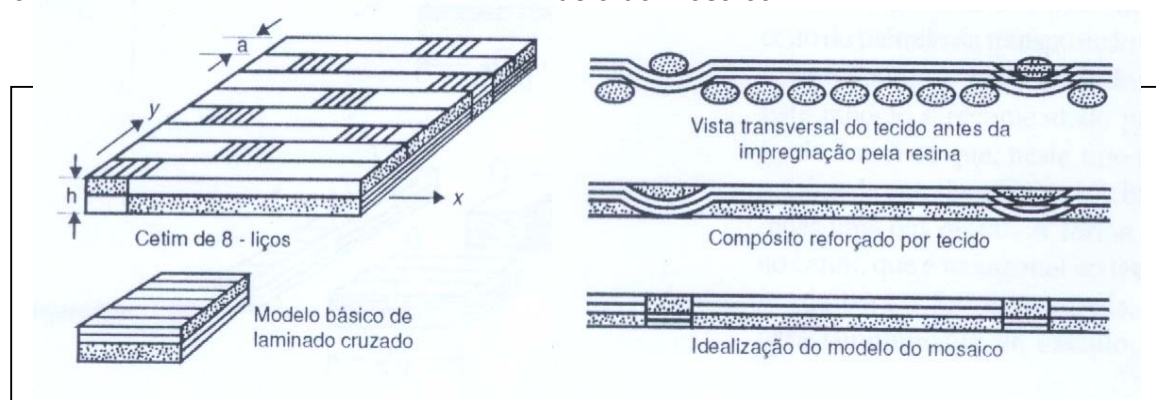


FIG. 2.10 – Idealização do modelo do mosaico.

PINHEIRO

O modelo da ondulação da fibra surgiu no intuito de levar em consideração as mudanças na mecânica do tecido provocadas pelas alterações na orientação das fibras. Aplicado a todos os tipos de tecidos, exceto para as propriedades elásticas dos cetins com baixas concentrações de entrelaçamento, define a forma da ondulação por intermédio de dois parâmetros: o ângulo (θ) que as fibras fazem com o eixo médio entre os dois planos de fibras e os comprimentos (a_n), em projeção, das regiões em que as mudanças de orientação acontecem. Quando comparado ao modelo do mosaico, apresenta melhores resultados para os módulos à flexão e para os esforços no plano do laminado; demonstra uma perda de rigidez do laminado devido às ondulações; e, analogamente, apresenta boa concordância com as análises efetuadas com o método dos elementos finitos para as constantes de flexibilidade. Apesar destas considerações, o modelo denota apenas uma aproximação unidimensional, sendo indicado, em particular, para a estimativa das propriedades elásticas dos compósitos de tecido básico [PINHEIRO]. A FIG. 2.11 mostra o corte e o detalhamento dos parâmetros na região de entrelaçamento.

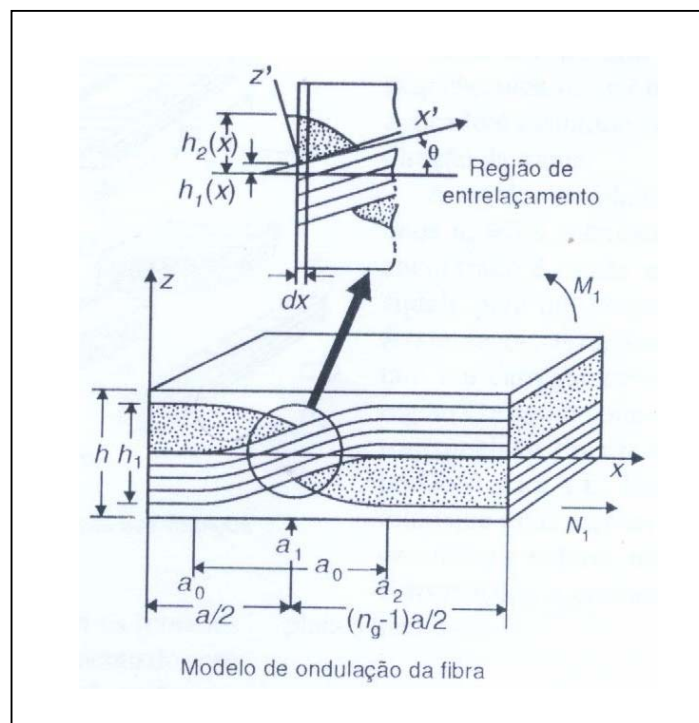


FIG. 2.11 – Idealização do modelo da ondulação da fibra.

PINHEIRO

O modelo da transposição dos esforços foi desenvolvido para cetins, com razoável espaçamento de entrelaçamentos, e é indicado para a estimativa de sua rigidez elástica. A região de entrelaçamento é vista com uma geometria quadrada, ao invés da geometria natural que é hexagonal. Existem quatro outras regiões no entorno da região de entrelaçamento que são consideradas como laminados cruzados, pois seus fios de trama e de urdume são retos, atuando como pontes para a transferência das cargas. Na região de entrelaçamento, o fio de urdume não é considerado ondulado porque se admite o carregamento na direção dos fios de trama e a rigidez calculada é muito menor que nas demais regiões [PINHEIRO]. A FIG. 2.12 mostra o detalhe na região de entrelaçamento com as formas quadrada e hexagonal e, também, as regiões de entrelaçamento (C) e do entorno (A, B, D e E).

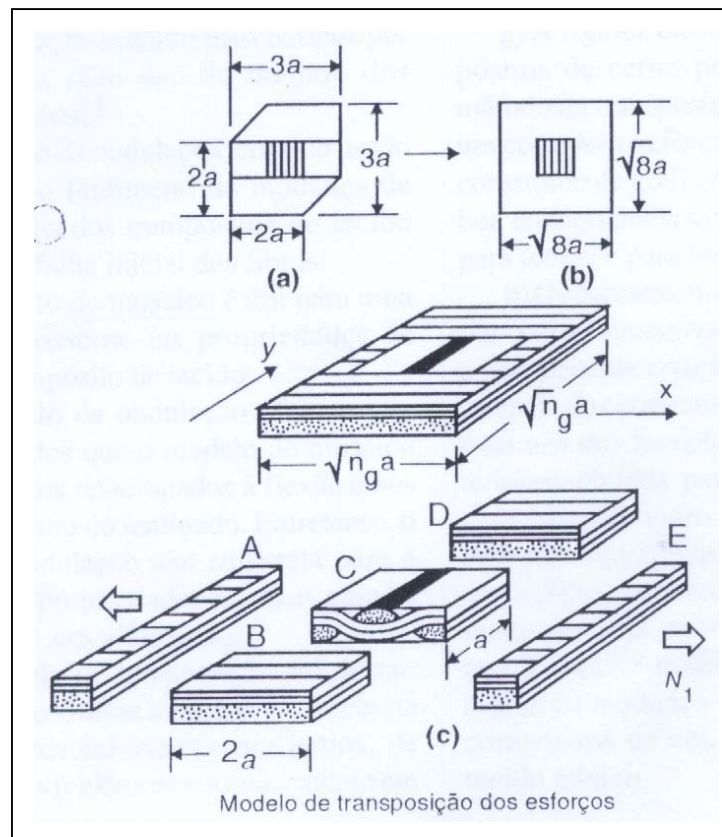


FIG. 2.12 – Idealização do modelo da transposição dos esforços.
PINHEIRO

2.2.2 Comportamento mecânico de compósitos de matriz polimérica [SHELDON, OSSWALD]

A estrutura molecular da matriz polimérica tem influência direta em algumas das propriedades mecânicas dos compósitos. As macromoléculas reagem à solicitação ou à carga aplicada produzindo um rearranjo das cadeias individuais até que seja atingido um equilíbrio, dependente do nível de tensões, da velocidade de aplicação da carga, da cristalinidade e da temperatura; acarretando variações nas respostas do material quanto à natureza da deformação.

O material polimérico tenderá a apresentar um comportamento dúctil quando houver tempo suficiente para o rearranjo macromolecular e, caso contrário, quando a tensão aplicada não permitir que haja tempo suficiente para um rearranjo das cadeias, o polímero terá um comportamento frágil. Quanto menor forem as tensões internas em um polímero, mais facilmente ocorre a relaxação; ratificando que a complexidade do material é determinante para sua mobilidade molecular.

A relaxação dos materiais poliméricos é uma resposta aos carregamentos aplicados e este comportamento, dependente do tempo-temperatura, pode ser representado por uma analogia mecânica entre elementos de pistão e mola, dispostos em série (modelo de Maxwell) ou em paralelo (modelo de Kelvin ou Voigt). A mola representa a resposta elástica de recuperação e o pistão representa a resposta viscosa. Estes modelos são denominados viscoelásticos e têm sido empregados para explicar os movimentos moleculares dos polímeros.

Um material é dito de comportamento viscoelástico quando ele retorna à sua forma original depois da remoção de qualquer solicitação, mostrando uma resposta elástica, embora necessite de um certo tempo para que isto ocorra face à existência

de um componente viscoso. No caso de haver alguma perda de energia após a retirada do carregamento, deixando deformações permanentes no material, haverá uma combinação entre elasticidade e plasticidade, definindo um comportamento elasto-plástico vinculado a uma deformação plástica ou a um deslizamento molecular de natureza irreversível.

A velocidade da solitação com que os compósitos de matriz polimérica são submetidos também tem influência no comportamento mecânico e na fratura, que podem variar para diferentes taxas de carregamento. Para que o material possa absorver energia rapidamente, ele deverá ser capaz de dissipar esta energia e, para isso, dependerá de sua estrutura interna. No comportamento em tração, por exemplo, tanto para os polímeros termoplásticos quanto para os polímeros termorrígidos, incluídos os elastômeros, a taxa de carregamento varia inversamente com a ductilidade e diretamente com a resistência máxima em tração. Os ensaios dinâmicos, comumente realizados para verificação da capacidade dos materiais em absorver energia, são os ensaios de impacto Charpy, Izod e impacto a altas velocidades; de tração em alta velocidade e de queda livre [SEYMOUR].

A cristalinidade tem importância significativa para os compósitos de matriz polimérica. Os polímeros semicristalinos têm maior densidade, rigidez e resistência do que os de natureza amorfa, apresentando um comportamento mais tenaz acima e abaixo da T_g . Por conseguinte, o aumento da cristalinidade contribui para menor absorção de energia. Acima da T_g , os polímeros amorfos têm comportamento borrachoso, que é compreendido como uma consistência semelhante à dos elastômeros; apresentando maior flexibilidade e tenacidade. Abaixo da T_g , os polímeros amorfos têm comportamento frágil [SEYMOUR].

Estas relaxações primárias de segunda ordem podem ser descritas tanto pela mudança no volume livre (V^f), definido como o espaço que uma molécula tem para movimentos internos, quanto pelo tempo de relaxação [MENARD].

Algumas técnicas de análise térmica, em especial as dinâmicas, permitem determinar as transições de relaxações em polímeros, fornecendo informações

sobre a estrutura, a morfologia e o comportamento viscoelástico. Dentre estas podem ser destacadas a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) que tem, entre outras aplicações, utilidade na indicação das transições primárias e secundárias em polímeros e a análise termomecânico-dinâmica (DMTA), que é capaz de desmembrar o módulo de elasticidade em duas componentes distintas: o módulo elástico (E'), ou de armazenamento; e o módulo de perda (E''), também chamado módulo viscoso. A $\tan \delta$ é a relação entre o módulo de perda e o módulo elástico e quanto maior for seu valor, mais flexível será o material.

Os polímeros termoplásticos são associados a relaxações na cadeia molecular, dependentes do tempo e algumas vezes de caráter irreversível, além de serem influenciados pela natureza do arranjo molecular cristalino, semicristalino ou amorfo [OSSWALD]. Estes polímeros podem apresentar deformação plástica por deslizamento das cadeias principais, deformação elástica por estiramento das ligações covalentes e deformação mista por alinhamento das cadeias principais [IME]. De acordo com essas propriedades, os polímeros termoplásticos podem apresentar comportamento elástico, viscoelástico ou elasto-plástico.

Os polímeros termorrígidos apresentam apenas deformação elástica, que depende do grau de reticulação de suas macromoléculas; comportamento frágil, em virtude das fortes ligações covalentes presentes; baixa ocorrência de relaxações, devido ao limitado movimento das cadeias individuais, conquanto sejam amorfos; e têm como características marcantes o alto módulo de elasticidade, a ausência de escoamento, moderada resistência à tração e baixo alongamento na ruptura [IME]. Estas características impedem que os polímeros termorrígidos apresentem propriedades significativas de viscoelasticidade, exceto quando submetidos a variações de temperatura. Os elastômeros são uma classe diferenciada de polímeros reticulados, com baixo grau de reticulação, e são classificados por seu comportamento borrachoso, definido, entre outras considerações, pelo baixo módulo de elasticidade e o alto alongamento na ruptura.

No intuito de melhorar as propriedades, reforços são adicionados aos polímeros de forma a alterar suas propriedades mecânicas. Variação do tipo de reforço produz

um comportamento característico na rigidez dos compósitos de matriz polimérica. Fibras longas tornam o compósito mais denso e rígido, assim como cargas, como o carbonato de cálcio, que podem diminuir a tenacidade do polímero. Em todas as hipóteses investigadas, o aumento da rigidez varia com a concentração do reforço, exceto quando a segunda fase é proveniente de vazios que, neste caso, induzem a uma redução linear da rigidez [OSSWALD]. A FIG. 2.13 mostra um esquema da mudança da rigidez dos polímeros em função dos diversos tipos de reforços.

No caso de uma combinação entre uma matriz polimérica elástica reforçada com cargas plásticas de pequenas dimensões, quando cresce a concentração do reforço, há, também, um aumento no alongamento na fratura e na resistência ao impacto, provavelmente devido à capacidade de alguns tipos de reforços em formar trincas [SHELDON]. Os compósitos que incluem essas características tendem a ser tenazes, mostrando um comportamento dúctil à tração.

Para o caso das matrizes elastoméricas, o aumento na concentração de cargas pode crescer a rigidez do conjunto, mantendo um comportamento elástico. A influência da carga pode ser considerada como um efeito na viscosidade, permitindo ser representada pela equação de Einstein para suspensões diluídas:

$$\eta = \eta_1 (1 + \kappa_E V_2) \quad (\text{EQ. 2.11})$$

onde η é a viscosidade do conjunto polímero/carga; η_1 é a viscosidade do polímero; κ_E é o coeficiente de Einstein, igual a 2,5 para partículas esféricas [SHELDON]; e V_2 é a fração volumétrica da carga.

Outros pesquisadores [SHELDON] formularam relações para sistemas de elastômeros mais concentrados; que envolvem a equação de Einstein com o empacotamento atômico na matriz, os módulos de cisalhamento do elastômero e o conjunto elastômero/carga:

$$\ln G/G_1 = \ln \eta/\eta_1 = \kappa_E V_2 / (1 - V_2/V_e) \quad (\text{EQ. 2.12})$$

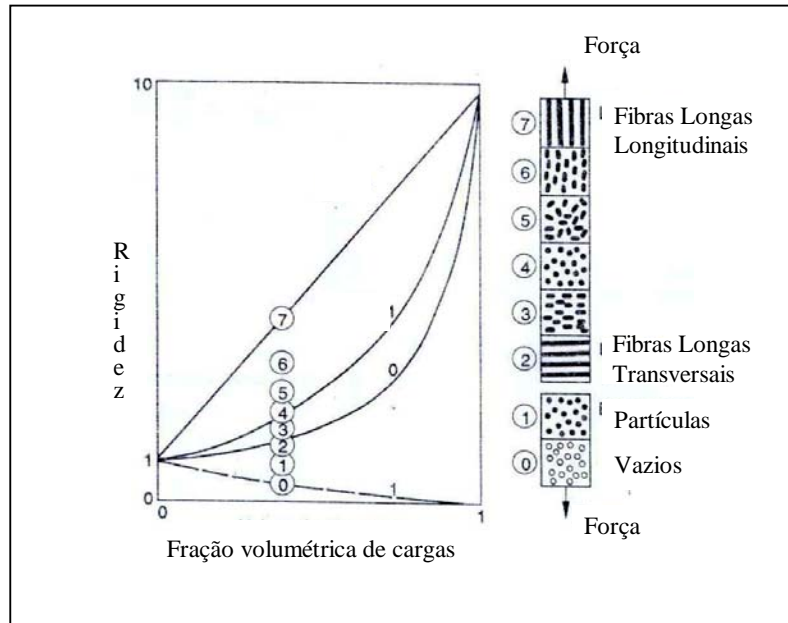


FIG. 2.13 – Relação entre a rigidez, o tipo de reforço e sua orientação em materiais poliméricos.

OSSWALD

onde G é o módulo de cisalhamento polímero/carga; G_1 é o módulo de cisalhamento do polímero; e V_e é a fração do empacotamento máximo; igual a 0,74 para empacotamento hexagonal e 0,524 para empacotamento cúbico simples [SHELDON].

Para as matrizes rígidas, isto é, distintas das elastoméricas, o aumento na concentração de cargas pode causar ou não escoamento no compósito, dependendo dos componentes. Em ambos os casos, o módulo aumenta com o aumento da transferência do carregamento para o reforço [SHELDON].

Para matrizes rígidas com coeficiente de Poisson menor que 0,5 e onde os módulos do polímero e da carga estão mais próximos em valor, o comportamento da rigidez é representado por uma relação entre os módulos de cisalhamento da matriz e do conjunto matriz/carga, relacionados com outras constantes vinculadas à conformação das cargas utilizadas como reforço [SHELDON].

Compósitos de matriz polimérica reforçada por fibras (*fiber reinforced polymer - FRP*) são uma importante classe de materiais. Variados tipos de fibras são freqüentemente investigados com diferentes matrizes poliméricas corroborando as conclusões de que os principais, mas não excludentes, fatores influenciando as propriedades destes compósitos são: propriedades da fibra e da matriz, fração volumétrica, ligação fibra-matriz, orientação e razão de aspecto.

A contribuição dos componentes individuais nas propriedades de compósitos pôde ser verificada em um estudo comparativo com fibras idênticas e de mesma fração volumétrica, ca 50%, aplicadas como reforço em uma matriz epoxídica e em uma matriz de alumínio. Os resultados foram semelhantes para ambas as matrizes, relativamente ao crescimento das constantes elásticas. Embora os compósitos tenham apresentado uma tendência à redução do coeficiente de Poisson com a presença das fibras, um aumento no módulo de elasticidade para a matriz polimérica foi representativo [ROSENT].

No intuito de verificar a contribuição da fração volumétrica das fibras no comportamento mecânico de um compósito de matriz polimérica, foram utilizadas fibras de carbono, de aramida, de sisal e de vidro como reforço em uma resina de poliéster. Os compósitos foram testados isoladamente e todos demonstraram uma dependência linear do módulo de elasticidade e da tensão de ruptura com a fração volumétrica das fibras. Maiores frações de fibras de carbono e de sisal, cuja estrutura é fibrilar, mantiveram o comportamento elástico do compósito mas aumentaram a tensão máxima. As fibras de aramida e vidro possuem uma estrutura de superfície lisa e, além do aumento da tensão máxima, apresentaram significativo aumento no alongamento na fratura com o aumento da fração volumétrica. Isto se deve, provavelmente, a uma menor resistência na interface que as fibras de aramida e vidro têm, se comparada com as fibras de carbono e de sisal [AVILLEZ].

Em outro trabalho, utilizando matriz epoxídica, foi estudado o comportamento do FRP com a variação do tipo de fibra. Foi verificado que, para carregamentos dinâmicos, a energia total absorvida na fratura tem uma correlação inversamente proporcional ao módulo de elasticidade das fibras. No caso das fibras de carbono, o compósito falhou de forma frágil, sendo submetido, por conseguinte, a uma análise puramente elástica. Nos demais compósitos, foram observados dois mecanismos de falha predominantes: cisalhamento ao longo da interface fibra-matriz e tensão normal trativa atuando perpendicularmente às fibras. A ocorrência de delaminação destes compósitos, que impede uma correlação dos resultados com os previstos no modelo elástico, aumentou sua capacidade em absorver energia [NAGLIS].

Utilizando a técnica de DTMA para investigar a contribuição da interface e da orientação de fibras de carbono unidirecionais no reforço de uma matriz epoxídica, foi observado que o intervalo de temperatura entre os picos de $\tan \delta$ e de E'' variou significativamente com a direção do reforço, relativamente à direção do carregamento aplicado; e que o módulo de perda é um indicador mais consistente do comportamento do compósito do que a $\tan \delta$. As propriedades longitudinais do compósito não variaram, sensivelmente, com a variação das propriedades mecânicas da matriz e, para o módulo de elasticidade longitudinal, as fibras apresentaram maior rigidez e conduziram mais carga que a matriz. Entretanto, para o módulo de elasticidade transversal, as propriedades do compósito foram sensíveis à variação das propriedades mecânicas da matriz. Outra importante observação foi que a T_g ocorre sobre uma maior variação de temperatura quando os testes ocorrem no modo transversal. Isto pode ser devido a dois fatores: a) a compliância na matriz, também designada módulo de relaxação, não é uniforme devido a várias interações fibra-matriz; b) a matriz no entorno da fibra é submetida a modificações químicas se tornando mais dura do que o restante da matriz, caracterizando uma "interfase", sendo uma região distinta da massa da matriz. Esse gradiente no módulo elástico da matriz pode ser o precursor dessa amplitude na T_g [AKAY].

O tamanho e a razão de aspecto das fibras também podem contribuir para variar as propriedades de FRP. Todavia, se forem consideradas cargas como reforço de

polímeros, o tamanho e a razão de aspecto são, efetivamente, importantes fatores para o comportamento mecânico do compósito. Estudos quanto à resistência ao impacto de uma matriz polimérica cristalina reforçada com cargas minerais, no caso o polipropileno (PP), indicaram que o tamanho da carga influencia a resistência pois pode atuar como um iniciador de trincas. Outra importante observação foi quanto à razão de aspecto, postulada como determinante para que ocorra a falha, visto que, quanto maior for seu valor, maiores serão as tensões próximas às extremidades, facilitando a falha [PERKINS].

2.2.3 Comportamento mecânico de compósitos de matriz epoxídica reforçada por fibra de vidro.

As múltiplas combinações entre as fibras de vidro e as resinas epoxídicas disponíveis comercialmente permitem amplos estudos de GFRE como materiais de engenharia que, assim como nos demais compósitos de matriz polimérica, ratificam a influência da fração volumétrica, da razão de aspecto, da orientação, da ligação fibra-matriz e das propriedades da fibra e da matriz no comportamento mecânico.

Os resultados de estudos em GFRE, com variadas frações volumétricas de fibras de vidro confirmam a influência do conteúdo de fibras no comportamento de GFRE. Ensaio de torção (*edge-cracked torsion*) realizados em GFRE com fibras unidirecionais (UD), mostraram que a tenacidade do compósito diminui com o aumento da fração volumétrica das fibras. Os resultados são atribuídos à menor capacidade da matriz em dissipar energia por deformação plástica em face da redução do seu volume no compósito [LI].

Maiores frações volumétricas de UD aumentam o módulo e a resistência à tração longitudinal [IBA]. Menores diâmetros de fibras, para uma mesma V_f de UD, aumentam a superfície de contato das fibras com a matriz, acarretando maiores valores tanto para a deformação à tração quanto para a tensão máxima à tração [IBA]. Do mesmo modo, em tecidos com mechas únicas (*single yarn*), menores

diâmetros das fibras conferem maiores resistências à flexão e à tração e maior módulo de elasticidade à flexão, reduzindo, porém, a resistência à compressão. Contudo, tecidos de estrutura com múltiplas mechas (*plied yarn*) não apresentam diferenças significativas com a variação do diâmetro das fibras, provavelmente devido ao alinhamento paralelo das mechas simples que melhor dispõe sua superfície no contato com a matriz [KNOX].

Ensaio de resistência à compressão-pós-impacto (*compression-after-impact strength*) são utilizados na avaliação da influência da arquitetura do reforço nos mecanismos de danos e na resistência de GFRE. Bibo e colaboradores (BIBO) compararam tecidos pré-impregnados com fibras de vidro não-onduladas, isto é, de superfície lisa; com pré-impregnados de UD; e com tecido do tipo cetins de 8-liços. Os tecidos não-ondulados forneceram maior tenacidade que os demais, embora isto não tenha se convertido na redução da delaminação. A ocorrência de delaminação e de trincas no entorno dos filamentos agrupados foi uma característica comum aos três reforços. Contudo, nos tecidos de fibras não-onduladas, foi observada a criação de uma complexa rede coalescendo trincas como consequência de sutis modificações na natureza da matriz do compósito, que podem inibir mais efetivamente a propagação de fraturas.

Os testes de impacto a altas velocidades fornecem resultados de absorção de energia avaliando-se a redução da velocidade do projétil após o impacto; de modo semelhante aos testes realizados com ensaios de impacto Charpy e Izod. Assim, em outro estudo similar quanto à estrutura do reforço em GFRE, foram testados balisticamente três formas de reforço com fibras “E”: mantas, lãs e cordões contínuos. As mantas tiveram as fibras dispostas aleatoriamente na matriz e o restante dos reforços tiveram as fibras dispostas cruzadas ortogonalmente, com 50% de V_f para cada direção. As GFRE com mantas, cujo laminado tem maior espessura que os demais, apresentaram menor desempenho, seguido das lãs e dos cordões contínuos; indicando um percentual de perda de rigidez inversamente proporcional a V_f [WRZESIEN].

Nesta linha de investigação, quanto às características estruturais do reforço, Deng e colaboradores [DENG] realizaram estudos de GFRE fabricadas como chapas pré-impregnadas e avaliadas no comportamento mecânico quanto à geometria e quanto à razão de aspecto em três distintas seções transversais de fibras de vidro: a) arredondada; b) ovalada e c) similar à forma de um amendoim. Os resultados do módulo transversal, um indicador qualitativo da adesão entre a fibra e a matriz em testes à tração e à flexão na direção longitudinal, mostraram que há uma alta e progressiva deformação de falha para fibras com forma similar a de um amendoim; com elevada razão de aspecto. Já para o módulo longitudinal e a resistência à tração longitudinal, os mesmos testes não indicaram diferenças apreciáveis entre si. Os resultados da deformação transversal e da resistência à tração transversal até a falha foram similares àqueles à tração longitudinal, mas o módulo à tração transversal foi inferior para GFRE com as fibras de elevada razão de aspecto. Foi sugerido que as fibras de elevada razão de aspecto podem fazer crescer a tenacidade de GFRE pela acumulação de danos associados a um processo progressivo de falha.

A adesão interfacial influencia o comportamento mecânico de GFRE pois atua na participação da resistência das fibras no compósito. O uso de agentes de acoplamento, que atuam na interface efetuando uma ponte entre a matriz e o reforço, melhorando sua ligação e estimulando a transferência de cargas; é um recurso muito utilizado. Os agentes mais utilizados são os silanos, que são compostos de silício e hidrogênio, em face de sua capacidade de ligar materiais inorgânicos com resinas orgânicas. O mecanismo de adesão é resultante dos grupos existentes na estrutura do silano: o $S_i(OR_3)$, que reage com o reforço inorgânico (fibra) e onde R é um grupo alquila; e a porção organofuncional, que reage com o componente orgânico (resina). Eles podem ser adicionados à resina ou aplicados como pré-tratamento às fibras de vidro [STUART LEE].

Zhao e colaboradores [ZHAO] examinaram o efeito do tratamento de fibras de vidro na resistência à tração de GFRE com fibras de vidro contínuas e unidirecionais do tipo “E”, utilizando três tratamentos com distintos tipos de silanos e comparando aos compósitos com fibras não-tratadas. A resistência à tração (*ultimate tensile*

strength – UTS) foi máxima nos compósitos com relativa adesão interfacial que apresentaram uma combinação de delaminação com trincamento na matriz. Os compósitos de mais forte adesão interfacial não apresentaram o mesmo desempenho mostrando micro-danos causados por trincamentos na matriz. Os resultados indicaram que a UTS pode ser otimizada devido a uma maior participação das fibras com superfícies tratadas na resistência do compósito.

KEUSCH e colaboradores [KEUSCH] realizaram estudos do comportamento mecânico de GFRE com UD pré-tratadas com um agente silano, utilizando diferentes tamanhos de fibras de vidro e comparando com fibras não tratadas. A adesão entre a fibra e a matriz foi caracterizada pela determinação da resistência ao cisalhamento interfacial (*interfacial shear strength* - IFSS), mediante o teste de “saca-fibras” (*fiber “pull out”*); pela resistência ao cisalhamento interlaminar (*interlaminar shear strength* - ILSS), por intermédio dos testes de flexão e de cisalhamento à compressão; e pela resistência à tração, longitudinal e transversal. As fibras tratadas apresentaram resultados superiores em todos os testes, sendo o aumento da resistência à tração transversal a variação mais significativa. Foi verificado, ainda, que o tamanho das fibras influencia os resultados.

Imagens obtidas com ensaios de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em GFRE com fibras tratadas por agentes silano, indicaram a existência de um gradiente químico na estrutura da matriz junto à interface [THOMASON]. Esta região está sujeita a diferentes taxas de reação de cura, que varia com a distância da resina à fibra e modificam sua estrutura [BENITO]. A interface, compreendida como uma região tri-dimensional envolvendo a fibra que tem propriedades diferentes da matriz pura, tem importantes efeitos no desempenho de GFRE, pois está intimamente ligada à união dos dois componentes.

As propriedades da interface e da interfase têm sido investigadas por intermédio da técnica de DMTA. O surgimento de um segundo pico no gráfico de $\tan \delta$, caracterizando movimentos mais discretos nas cadeias do polímero (transições β) em separado dos movimentos mais significativos (T_g), poderá depender da criação de uma região junto às fibras com propriedades diferentes daquela da matriz pura. A

ocorrência da separação dos picos destes movimentos depende da aplicação de baixas taxas de frequência durante o teste e, também, que as transições ocorram numa mesma faixa de temperatura e sob diferentes energias de ativação [VAZQUEZ].

Alvarez e colaboradores [ALVAREZ] utilizaram a técnica de DMTA para relacionar a mobilidade dos segmentos da cadeia do polímero na caracterização das propriedades da interfase de GFRE. Esta técnica é mais precisa para materiais homogêneos e necessita de cuidados adicionais, como o controle da taxa de aquecimento a fim de não induzir a erros, devido às baixas taxas de transferências de calor. Maiores taxas de aquecimento fornecem maiores T_g e módulo de elasticidade porque inibem relaxações nas cadeias da resina. No modelo apresentado, a máxima participação das fibras é definida por:

$$K_f = E_c - E_m (1-V_f) / E_f V_f \quad (\text{EQ. 2.13})$$

onde K_f é o fator de transferência de carga para a fibra. Na hipótese desta transferência ser completa, isto é, quando ela for igual a unidade, a equação 2.12 se reduz à da regra das misturas.

Uma outra consideração sobre as propriedades da interface de GFRE é o conteúdo de vazios. Os vazios podem ser encontrados sob diversas formas e tamanhos e atuam como concentradores de tensão que enfraquecem a região interfacial e diminuem a adesão entre a fibra e a matriz, devido à redução da área de contato entre elas. Formam-se, principalmente, pelo aprisionamento de ar durante o processo de fabricação, em decorrência do tipo de formulação da resina ou de falhas no revestimento das fibras; e pela volatilidade de componentes e de impurezas durante o processo de cura, em virtude de altas temperaturas empregadas. Thomason [THOMASON] investigou GFRE com fibras longas unidirecionais e o conteúdo de vazios mostrou ser inversamente proporcional à pressão de cura inicial; à resistência ao cisalhamento interlaminar; às resistências longitudinal e transversal, bem como ao módulo de elasticidade e à resistência à fadiga.

A absorção d'água é outra consequência da presença de vazios, sendo diretamente proporcional ao seu conteúdo. Pode ser influenciada pela natureza da resina/agente de cura e conduz a uma redução geral das propriedades mecânicas de GFRE. Os pré-tratamentos de fibras com agentes silanos podem minimizar esses mecanismos de absorção [THOMASON].

As propriedades mecânicas das GFRE estão intimamente vinculadas à natureza reticulada da resina, que não é capaz de fundir nem de cristalizar, caracterizada por relaxações primárias de segunda ordem e por relaxações secundárias. Como a reticulação é importante agente para limitação na ocorrência de relaxações e confere aos compósitos de matriz epoxídica uma significativa rigidez, há um interesse especial em vincular quaisquer movimentos moleculares às propriedades mecânicas de GFRE.

A análise da fluência, que é uma deformação permanente resultante da aplicação prolongada de uma tensão abaixo do limite elástico, tem sido utilizada como um indicador da capacidade de relaxação de compósitos, permitindo avaliar o comportamento viscoelástico de GFRE e de outros compósitos de matriz polimérica reforçada por fibras.

Donoghue e colaboradores [DONOGHUE] utilizaram ensaios de fluência para investigar a influência do condicionamento mecânico no comportamento viscoelástico de laminados de GFRE, utilizando fibras curtas do tipo "E" aleatoriamente dispersas, comparando amostras condicionadas e não-condicionadas mecanicamente. Definiram condicionamento mecânico como "a produção de uma mesma deformação com carregamentos idênticos em repetidos testes de fluência em uma mesma amostra" e utilizaram os resultados para uma modelagem da resposta viscoelástica do material. Esses ciclos de condicionamento são admitidos produzir um estado de danos estável dentro do material de maneira que não haja danos adicionais nos subseqüentes testes de fluência; eliminando distorções nos resultados oriundas das técnicas experimentais que mudam a estrutura interna de um compósito quando sob estudo. Os resultados destes testes de fluência em GFRE mostraram um comportamento viscoelástico linear para

carregamentos de até 40% da UTS. Um material tem comportamento viscoelástico linear quando o valor da sua compliância é independente tanto da tensão quanto da deformação aplicada. Acima deste patamar de 40% da UTS, os resultados apresentaram um aumento na compliância, isto é, para qualquer tempo avaliado, a compliância foi função da tensão ou da deformação aplicada, ficando caracterizado um comportamento viscoelástico não-linear. As possíveis causas e mecanismos desta viscoelasticidade não-linear é fonte de investigações de outros pesquisadores, que têm tentado definir os limites do comportamento viscoelástico de GFRE. Estes testes à tração com taxas de deformação variadas só apresentaram alterações para as tensões de fratura, enquanto que as superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados à fluência apresentaram um acentuado grau de delaminação. Os autores sugeriram que o condicionamento pode liberar tensões internas residuais por intermédio de micro-trincamentos (*micro-cracking*), que são trincas com pequena dimensão localizadas em um mesmo entorno, normalmente um indicativo de fratura do tipo frágil [DONOGHUE].

Abdel-Magid e colaboradores [ABDEL-MAGID] utilizaram o teste de flexão em três pontos para investigar as propriedades da fluência de GFRE com fibras contínuas UD. Apesar das observações de que a ruptura à fluência ocorre ao longo da direção das fibras a altos níveis de tensões e que o comportamento neste ensaio é influenciado pelo tamanho das fibras, os pesquisadores concluíram que estes ensaios não são ideais para a indicação do comportamento viscoelástico, em face da possibilidade de ocorrerem deformações de cisalhamento na matriz, mas que são úteis para determinar a tensão de ruptura à fluência.

A delaminação é um mecanismo que absorve energia, embora descaracterize o material, deformando-o. Gao e colaboradores [GAO] comentaram modelos analíticos desenvolvidos de forma a considerar, teoricamente, os danos causados pela delaminação e, também, pelo trincamento transversal nos compósitos de GFRE. Estes dois modos de danos foram avaliados, em conjunto, por intermédio de um modelo baseado no princípio de energia complementar mínima sob a ótica do modelo do mosaico. Os resultados concordaram com os ensaios realizados em paralelo, onde foram utilizados diferentes valores de densidades de trincas e de

comprimentos de delaminação, e o modelo foi capaz de prever adequadamente o coeficiente de Poisson do laminado.

2.2.4 Fratura de materiais compósitos de matriz polimérica reforçada por fibras

Os materiais podem ter fratura dúctil, onde há maior consumo de energia durante o trabalho realizado e, por conseguinte, maior resistência à falha; fratura frágil, onde a energia necessária para romper o material é baixa e, portanto, apresenta menor resistência; e fratura mista, quando há uma combinação dos dois modos por existência de diferenças microestruturais, apresentando moderada resistência.

Nos materiais poliméricos, a fratura dúctil ocorre por formação e coalescência de microcavidades, que são depressões na superfície do polímero; e por bandas de cisalhamento, que são formadas na região da ponta da trinca em planos paralelos [KAWAGUCHI]. A fratura frágil ocorre nos polímeros cristalinos e semicristalinos por clivagem e quase-clivagem e nos polímeros amorfos por propagação de uma trinca instável, originada em uma microfissura (*craze*). Entende-se por microfissura uma região porosa, fina e rasa com densidade menor do que a massa do polímero e, por conseguinte, com índice de refração diferente do entorno, que aumenta gradativamente de comprimento sem sofrer fratura, devido ao aumento da resistência da região da trinca pelo endurecimento por deformação (*work hardening*). Este endurecimento é causado pela orientação molecular das ligações existentes entre os vazios. O processo de fratura em polímeros pode ser dividido em formação e crescimento de uma microfissura; nucleação e propagação lenta de uma trinca dentro da mesma; e fratura rápida da seção reta restante. Nos vazios formados no interior das microfissuras, há, também, o fenômeno ótico do “embranquecimento” da zona de cisalhamento, resultante do espalhamento da luz incidente [MIGUEZ SUAREZ].

Em materiais dúcteis, a superfície de fratura é rugosa ou fibrosa e as mudanças nas direções das trincas são indicativos de sua plasticidade e tenacidade. Os

principais aspectos das superfícies de fratura dos materiais dúcteis são vazios equiaxiais ou alongados, formação e coalescência de microcavidades, linhas de rasgamento, zona de estricção, escoamento por microfissuramento e formação de fibrilas, que são provenientes do alongamento dos poros na fissura. Na fratura frágil, a superfície é plana ou espelhada, indicando rápida propagação de trincas. O aspecto da superfície de fratura dos materiais frágeis mais marcante é a “marca de rios” (*river patterns*), um indicativo da direção da propagação da trinca, geralmente ocorrendo em uma fratura intergranular [ENGEL].

A trinca origina-se na zona especular, que é caracterizada por uma superfície lisa e plana semelhante a um espelho. Nesta região, a velocidade da trinca é baixa e ocorre em um único plano. Quando a trinca começa a mudar de direção alternando planos de fratura com conseqüente aumento de sua velocidade, ocorre a zona de transição. Nesta região, é comum encontrar vazios, inclusões ou quaisquer outros precursores de mudança nas direções principais. Quando a trinca original promove diversas bifurcações é alcançada a zona rugosa, região cuja quantidade de ramificações é proporcional à energia de fratura disponível. A FIG. 2.14 mostra a representação esquemática das três zonas em fratura mista.

As condições de falha dependem das condições de carregamento e da microestrutura particular de cada compósito. Diâmetro, fração volumétrica e distribuição das fibras são importantes fatores microestruturais, porém, outros fatores provenientes dos processos de fabricação e de condições de uso contribuem para o processo de fratura nos compósitos.

Os FRP apresentam mecanismos de falha que dependem das propriedades das fibras, da matriz e da interface. A fratura das fibras pouco contribui para a absorção de energia e ocorre no rompimento da fibra quando esta é submetida a uma trinca transversal ao seu comprimento. A fratura nas fibras ocorrerá no plano de suas seções transversais mais fracas e provocará o escoamento da matriz. Fratura na matriz ocorre quando a trinca contorna a fibra causando o colapso do material. Caso ocorra ramificação desta trinca primária, conseqüentemente originando trincas secundárias, uma maior tenacidade será verificada no material.

Os mecanismos de falha na interface matriz-reforço baseiam-se nas teorias de adesão entre a fibra e a matriz, podendo apresentar um certo grau de ductilidade devido ao rompimento progressivo das ligações químicas, determinando o comportamento na fratura. Agindo simultaneamente ou isoladamente, os mecanismos ligados à interface podem ser: a) adsorção e molhamento, que focaliza a adesão entre dois sólidos como a provocada pelas tensões superficiais de um líquido e um sólido; b) interdifusão, vinculada ao entrelaçamento das moléculas da matriz entre as fibras; c) atração eletrostática, caso as superfícies da matriz e das fibras tenham cargas opostas; d) ligação química, que utiliza um agente aglutinante na superfície das fibras; e) adesão mecânica, que está intimamente ligada à rugosidade das fibras e aos coeficientes de expansão térmica dos componentes [JÚNIOR].

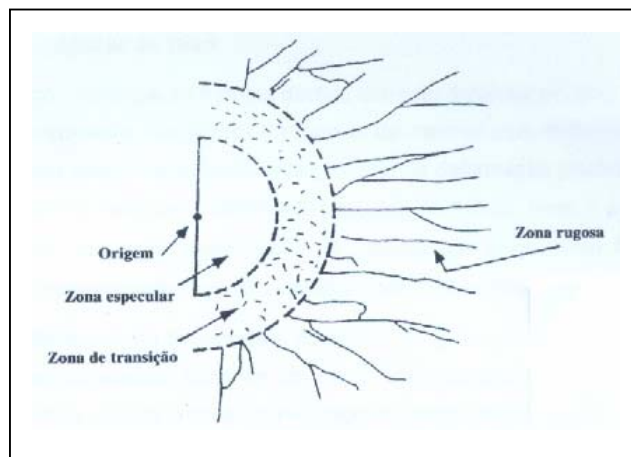


FIG. 2.14 – Representação esquemática de uma fratura mista típica.

CHAWLA

Os mecanismos de falha ligados à interface que causam influência na resistência mecânica são: a) descolamento das fibras da matriz; b) saca-fibras; c) delaminação. O descolamento das fibras da matriz é causado pelas ramificações de trincas secundárias paralelas às fibras, oriundas de trincas primárias perpendiculares às fibras. Podem propagar-se na matriz ou na interface e ocorrem se a resistência da interface for inferior à resistência das fibras. O saca-fibras é a falha na ligação entre a fibra e a matriz e ocorre, principalmente, quando fibras

frágeis ou descontínuas são conjugadas com matrizes tenazes. A delaminação é a separação das camadas de um laminado, principalmente quando submetidos a esforços de flexão. A trinca se propaga na interface paralela ao plano das camadas face às tensões de cisalhamento na matriz adjacente à extremidade da trinca. Observa-se a delaminação, com freqüência, em ensaios de impacto sendo a responsável pela maior absorção de energia nos conjugados laminados [ELIAS].

Esses mecanismos de falha podem ocorrer em seqüência ou isoladamente e para FRP pode-se afirmar que: a) o descolamento e o saca-fibras ocorrem simultaneamente; b) as trincas primárias podem ramificar-se originando trincas secundárias provocando o descolamento entre a fibra e a matriz; c) o descolamento e o saca-fibras estão ligados aos mecanismos de falha da interface; d) o saca-fibras ocorre após serem rompidas as ligações químicas; e) fibras lisas facilitam falhas de adesão [JÚNIOR].

Embora com o aumento da concentração de reforços cresça o módulo das matrizes poliméricas, tanto para matriz elástica quanto para matriz plástica, a resistência à tração e o alongamento na fratura não obedecem à mesma relação. A resistência à tração, por exemplo, tende a diminuir com o aumento do reforço e isto é atribuído a um aumento no efeito da concentração de tensões bem como na formação de microtrincas na interface e na matriz. No caso particular de uma matriz elastomérica, que tem maior capacidade de dispersar tensões, a resistência à tração pode ser aprimorada com o aumento na concentração do reforço [SHELDON].

Do mesmo modo, o alongamento na fratura pode diminuir com o aumento da concentração do reforço, pois a deformação estará sendo distribuída por menores quantidades de matriz. No caso particular de uma matriz rígida, uma maior concentração das cargas produz um aumento no alongamento na fratura, bem como na resistência ao impacto, em face da formação de microfissuras na matriz antes da fratura [SHELDON].

O aumento da tenacidade das matrizes, pela ação das fibras, está associado à energia extra necessária para que ocorra o saca-fibras, a delaminação ou a

redistribuição de tensões pela maior superfície percorrida pela trinca [OSSWALD]. A FIG. 2.15 mostra a propagação de uma trinca esquematizando a ocorrência de saca-fibra e da delaminação.

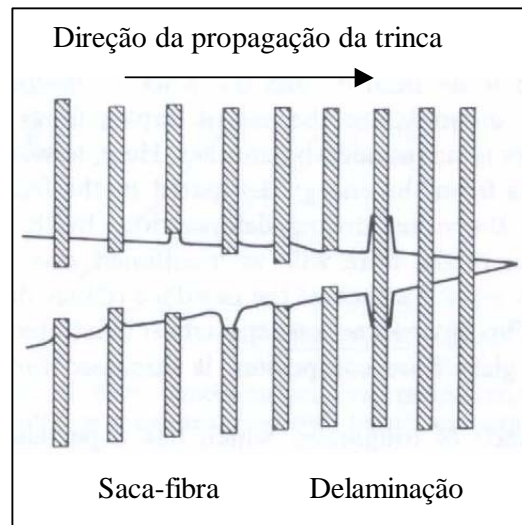


FIG. 2.15 – Esquema de propagação de uma trinca com formação de saca-fibra e delaminação.

OSSWALD

Um aspecto importante a ser considerado nos processos de fratura dos materiais poliméricos, incluindo os FRP, está relacionado com a influência dos agentes ambientais sobre os mesmos. Os mecanismos atuantes são: a) adsorção, que é a retenção de um material na superfície do polímero; b) difusão, que são transportes internos de uma substância; e c) dessorção ou secreção do material difundido na interface polimérica, que é o fenômeno da retirada de substância(s) adsorvida(s) ou absorvida(s) por outra(s) substância(s), isto é, o inverso da sorção. Dependentes da temperatura, da T_g do polímero e, sobretudo, do tamanho e arranjo das moléculas das substâncias envolvidas; estes mecanismos podem ocorrer se: a) as moléculas do material permeante forem inertes; b) o polímero for homogêneo e contínuo; c) o polímero possuir trincas ou vazios que sirvam de canal para o material permeante [OSSWALD].

Um exemplo de difusão influenciando o processo de fratura foi observado com polímeros termoplásticos amorfos submetidos à alta pressão hidrostática em contato

com óleo de silicone, que é um material inerte a baixas pressões. A permeabilidade do óleo pelo material promoveu trincas e o enfraquecimento do polímero nas regiões de baixa densidade, nas interfaces entre o polímero e as cargas e nas imperfeições das superfícies [OSSWALD]. A FIG. 2.16 mostra a formação e a propagação de uma trinca em um polímero, por difusão.

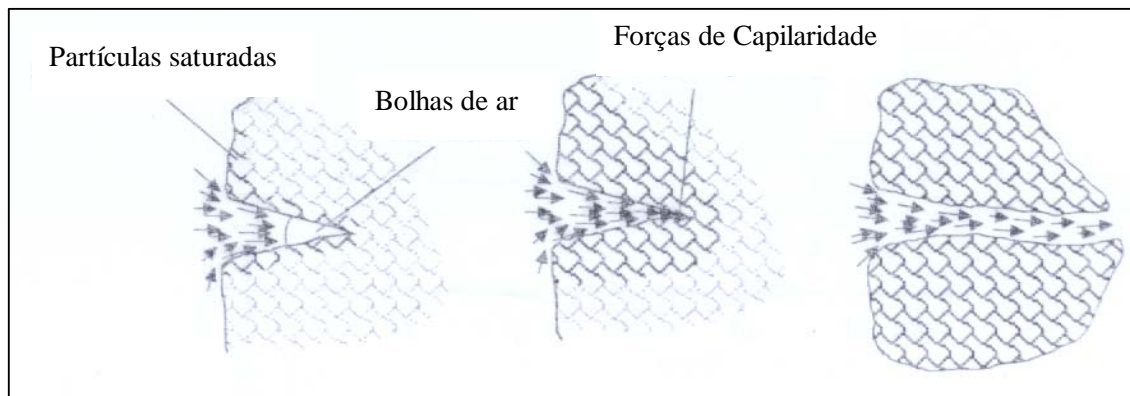


FIG. 2.16 – Diagrama esquemático de formação de trinca e propagação durante a difusão.

OSSWALD

Em geral, se a matriz polimérica de um compósito tem menor mobilidade devido ao reforço, poderá haver uma diminuição da difusão do ar e do oxigênio. Isto significa que polímeros reticulados poderão reduzir a degradação termo-oxidativa, reduzindo a magnitude da falha. No caso de haver um aumento na porosidade, contudo, há maiores probabilidades de ocorrer difusão em face da existência de eventuais capilares interligando estes vazios [SHELDON].

A criação de trincas pode ser, ainda, facilitada por: umidade, que provoca alterações da tensão superficial e no pH promovendo falhas na interface [ELIAS]; vazios formados pelo ar aprisionado durante o processo de mistura dos componentes ou por subprodutos voláteis que resultam de reações químicas internas; porosidade oriunda de diferenças de velocidade de cura; e inclusões [GRAÇA].

As resinas epoxídicas, face seus limitados mecanismos de absorção de energia, apresentam uma fratura frágil. Os sistemas epóxi costumam apresentar aspectos topográficos de fratura típicos, que denotam uma descontinuidade na fratura. Iniciando na zona especular, a trinca principal intercepta trincas secundárias na zona de transição que sofrem nucleação dando origem a uma região rugosa com presença de marcas com conformação cônica ou com outras características geométricas; podendo variar de sistema para sistema. A ausência de estrias, que é um indicativo de melhor capacidade de deformação de um material, reforça o baixo consumo de energia de fratura em ensaios de impacto com resinas epoxídicas [D'ALMEIDA]. A FIG. 2.17 mostra os aspectos gerais da superfície de fratura de uma resina epoxídica.

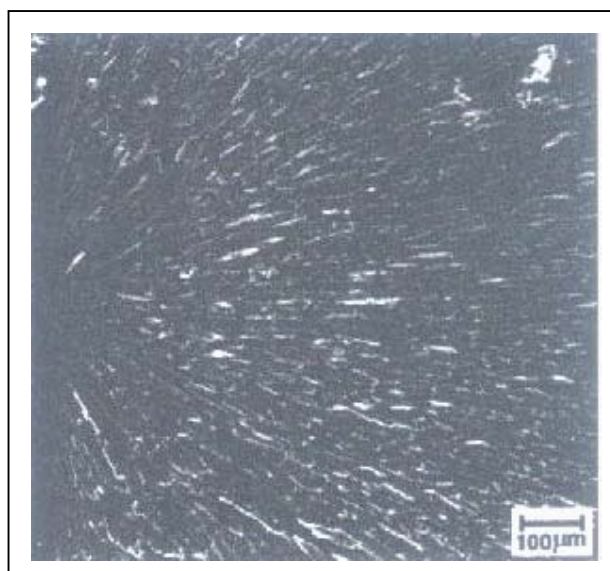


FIG. 2.17 – Aspectos gerais da superfície de fratura de uma resina epoxídica.
D'ALMEIDA

A aparência das superfícies de fratura em resinas epoxídicas é dependente da temperatura e a zona especular cresce com o aumento da temperatura de teste. Investigações em resinas epoxídicas com diferentes densidades de ligações cruzadas indicaram que o escoamento em cisalhamento envolvendo movimentos intramoleculares é o mecanismo primário que controla a fratura [CANTWELL].

Quando são adicionadas cargas às resinas epoxídicas pode-se observar uma quarta região com aparência esbranquiçada que consiste em descolamentos das partículas, chamada de zona de descolamento, cujo tamanho varia com a temperatura de teste. Neste caso, ao contrário do que ocorre na resina epoxídicas sem cargas, a zona especular não é considerada como uma região de baixo crescimento da trinca. Uma característica similar entre os dois tipos de resinas, com cargas ou não, é a ocorrência do cisalhamento no escoamento como mecanismo primário do comportamento inelástico [CANTWELL].

Quando se trata de GFRE, outros mecanismos irão atuar e alterar o comportamento na fratura. A deteriorização por fadiga de GFRE é observada primeiramente pela formação de zonas de danos que contêm múltiplas trincas microscópicas que coalescem e conduzem às falhas na interface, por saca fibras [PAEPEGEM] e por delaminação, mesmo para ensaios de impacto em baixas velocidades [ASLAN]; todos contribuindo para o aumento de sua tenacidade. Contudo, para sistemas epoxídicos sem reforços, quanto maior a taxa de deformação nos ensaios de impacto, maior será a possibilidade da falha ocorrer de modo frágil [D'ALMEIDA].

Na análise da falha dos materiais é recorrente o uso de entalhes a fim de concentrar tensões e verificar o comportamento na fratura. Estudos comparativos de carregamento por flexão a quatro pontos com GFRE utilizando tecido pré-impregnado revelaram que a falha em amostras entalhadas ocorre com 50% do carregamento das amostras não entalhadas e que a deformação de cisalhamento aumenta linearmente com o aumento do carregamento até a falha. Ao contrário das amostras entalhadas, a concentração de tensões ocorreu no flange compressivo e acarretou danos na forma de trincamento da matriz, fratura nas fibras e delaminação [GILCHRIST].

2.3 Comportamento sob irradiação de compósitos de matriz polimérica

2.3.1 Conceitos fundamentais sobre irradiação [LAPP, CNEN]

No final do século XIX, pesquisadores franceses desenvolveram pesquisas sobre a radioatividade de diversos elementos químicos concluindo que os de elevado número atômico emitiam, proporcionalmente a sua quantidade, radiações ionizantes e que isto se dava pela transformação de um átomo.

Núcleos muito energéticos, devido ao excesso de partículas ou de carga, tendem a estabilizar-se emitindo partículas e ondas eletromagnéticas. O núcleo pode emitir um grupo de partículas positivas, dois prótons e dois nêutrons, e a energia a eles associada. Estas são as radiações alfa ou partículas alfa que são núcleos de hélio, gás nobre que não reage quimicamente com outros elementos. Quando existe um excesso de nêutrons em relação ao de prótons, há emissão de elétrons, que são partículas negativas, formadas na conversão de um nêutron em um próton. Estas são as radiações beta ou partículas beta. Caso o número de prótons seja maior do que o número de nêutrons, há emissão de partículas beta positivas chamadas de pósitrons, resultante da conversão um próton em um nêutron.

Quando há emissão de partículas pelo núcleo, ocorre uma variação do número de prótons e o elemento se transforma ou se transmuta, passando a ter um diferente comportamento químico. A esta transmutação dá-se o nome de decaimento radioativo.

Após emissão de partículas alfa ou beta, o núcleo ainda permanece em um estado excitado e, estando fora de sua configuração de equilíbrio, faz transições para o estado fundamental. O excesso é emitido em forma de ondas eletromagnéticas denominadas radiações gama.

As radiações ionizantes, classificadas como eletromagnéticas (raios gama e raios X) e corpusculares (partículas alfa, beta e nêutrons), têm a capacidade de excitar e ionizar átomos da matéria, interagindo diferentemente caso a caso, pois

têm um nível de energia muito superior ao da energia de ligação atômica. Enquanto as radiações corpusculares se apresentam na forma de energia cinética, as eletromagnéticas se apresentam na forma quantizada com comportamento ionizante para comprimentos de onda menores que 320nm, incluindo parte da faixa do ultravioleta.

Os núcleos instáveis de um mesmo elemento químico e de massas diferentes são denominados radioisótopos e emitem radiações ionizantes. A atividade de uma amostra contendo uma grande quantidade de átomos é a taxa de emissões ou transformações por segundo. Esta fonte radioativa é medida em:

$$\begin{aligned} \text{Bq (Becquerel)} &= \text{uma desintegração por segundo} \\ \text{Ci (Curie)} &= 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq} \end{aligned}$$

A quantificação da energia depositada por qualquer tipo de radiação nos materiais é o rad (*radiation equivalent dose*) e nos seres humanos é o rem (*radiation equivalent man*). No SI, a unidade para medir a dose absorvida é o Gray (Gy), definido como a absorção de 10^4 ergs/g.

2.3.2 Irradiação de polímeros

A irradiação de polímeros provoca alterações químicas que podem ocasionar a modificação das propriedades mecânicas, perda de translucidez e microfissuras. A relação entre a estrutura química do polímero e a resistência às modificações provocadas pela radiação são importantes para suas aplicações práticas. A detecção destas modificações pode ser efetuada por técnicas de caracterização como, por exemplo, cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), espectroscopia no infravermelho, calorimetria diferencial de varredura, resistência à tração e microscopia eletrônica de varredura.

A presença de grupos cromóforos, que são grupamentos que contém elétrons com baixo nível de energia e que podem sofrer transições na faixa visível do espectro eletromagnético [MACEDO], é um indicativo visual imediato das transformações decorrentes da irradiação. O grupamento C=O, presente em muitos polímeros termoplásticos e termorrígidos, faz parte dos grupos suscetíveis a este fenômeno.

As radiações de alta energia, de energia cinética muito superior à energia de ligação dos átomos, são absorvidas pelos polímeros pela interação entre os elétrons de valência dos átomos de uma maneira aleatória; interagindo indistintamente com as moléculas dos polímeros. São então formadas espécies ionizadas e excitadas, que se comportam como reagentes químicos, predominando a formação de radicais livres.

No mecanismo de radiação, um elétron é ejetado com alta energia e os íons remanescentes, carregados positivamente, se recombinaem com outros elétrons produzindo estados eletrônicos altamente excitados. Na hipótese da energia de excitação ser menor do que a de ionização, a molécula excitada pode dissociar-se em radicais e, caso contrário, pode ocorrer a ionização. Os radicais cátions podem reagir com um elétron livre refazendo a molécula excitada ou se decomporem formando um radical e um íon positivo. Os elétrons também podem reagir com moléculas de polímeros para formar ânions radicais e este radical iônico negativo pode se decompor formando radical livre e íon negativo [O'DONNEL].

Além da absorção da radiação pela molécula, uma parte considerável de energia incidente é convertida em excitação ou calor e, como geralmente os polímeros têm baixos coeficientes de condutividade térmica, há um aumento da temperatura interna do material que pode causar alterações na T_g e na T_m [O'DONNEL].

Os efeitos das radiações em polímeros podem resultar na seguinte seqüência de eventos: a) físicos: absorção e transferência de energia; b) físico-químicos: ionização e excitação; c) químicos: molécula radical, molécula-íon, radical-radical e

ion-íon; d) reações: modificações morfológicas; modificações nas propriedades [O'DONNEL].

A exposição de polímeros a radiações de alta energia causa modificações nas suas propriedades com alterações de reticulação e de cisão das cadeias macromoleculares. As condições de irradiação e as particularidades da estrutura química determinarão a predominância de tais alterações podendo os dois processos coexistir, ocorrendo predominância de um sobre o outro. Uma reação importante durante o processo de irradiação é a cisão de ligações C-H liberando radicais de baixa energia que, conforme os movimentos provocados, podem conduzir à reticulação. Outra reação importante é a ligação dupla de carbono C=C, que pode ser formada durante as interações energéticas pela liberação de H₂ ou mesmo estar presente na estrutura molecular do polímero e originar grupos secundários [O'DONNEL].

Na incidência de radiação nas resinas termoplásticas, há predominância da reticulação de suas cadeias; e nas termorrígidas, predomina a cisão de suas ligações cruzadas. Os principais efeitos são apresentados na TAB. 2.11.

Irradiação ao ar pode conduzir à formação de peróxidos pela adição de oxigênio e estas reações oxidativas são comumente degradativas, causando cisão e alterações nas propriedades mecânicas, e a capacidade de difusão do oxigênio dentro do material também pode ocorrer após a irradiação. Outro aspecto é a difusão de pequenas moléculas, tais como hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, que criam tensões internas podendo resultar em formação de fissuras e trincas [O'DONNEL].

Em materiais termoplásticos irradiados ao ar a degradação é muito severa, mesmo para doses mais baixas, sendo proporcional ao tempo de incidência da radiação, provavelmente pela concentração de oxigênio no interior da amostra favorecendo a criação de peróxidos [WILSKI].

Os materiais termorrígidos, quando comparados aos termoplásticos, apresentam maior estabilidade quando irradiados ao ar, pois suportam doses de radiações mais

altas com menores alterações microestruturais; embora as taxas empregadas não têm sido suficientemente investigadas de forma a estabelecer uma melhor relação entre as duas vertentes de fusibilidade; principalmente quando há presença de oxigênio. Esta maior tolerância dos polímeros termorrígidos pode estar vinculada a baixa difusão de oxigênio no interior destes materiais, restringindo-se este fenômeno às camadas mais externas [WILSKI]. Em geral, doses com taxas menores produzem maior degradação nos materiais poliméricos [CLOUGH].

TAB. 2.11 – Efeito da irradiação em polímeros.

Efeito da irradiação em polímeros		
Propriedade	Reticulação	Cisão
Peso molecular	Aumenta	Diminui
Resistência mecânica	Aumenta	Diminui
Alongamento	Diminui	Aumenta
Elasticidade	Diminui	Diminui
Fragilização	Ocorre	Ocorre
Dureza	Aumenta	Diminui

MIGUEZ SUAREZ

Após a irradiação, algumas alterações químicas podem continuar a ocorrer devido à existência de radicais no interior do material. Estas alterações são dependentes da reatividade destes radicais, bem como da mobilidade e da densidade do polímero.

O efeito da oxidação nos materiais poliméricos é bastante variado. Poliamidas aromáticas, poliuretano, policarbonato, poli(metacrilato de metila) e resinas epoxídicas são exemplos de materiais poliméricos que apresentam maior estabilidade às radiações em face da menor oxidação. Resina de fenol formaldeído, poliéster, poliestireno, polietileno e poliamidas alifáticas são exemplos de polímeros que apresentam menor estabilidade às radiações com maiores ocorrências de oxidações [CLOUGH].

Os grupos aromáticos são mais resistentes aos efeitos das radiações porque absorvem energia de excitação, com baixa formação de radicais livres e reduzida produção de clivagem [CLOUGH, O'DONNELL]. As resinas epoxídicas terão resistência às radiações de acordo com a densidade de grupos aromáticos, somadas a outras particularidades.

Romanov e colaboradores [ROMANOV] estudaram a irradiação de resinas epoxídicas comparando os efeitos de prótons com raios gama. Os resultados com raios gama mostraram que, em doses até 2 MGy, houve predominância de formação de rede tridimensional, associada à reticulação, além de processos de solidificação; enquanto que em doses mais altas houve intensa destruição das cadeias poliméricas pelo processo de cisão. Para a irradiação com prótons, foi sugerido que tanto pode ocorrer reticulação quanto cisão e isto foi admitido ser devido à menor penetração dos prótons quando comparados com raios gama; inclusive pelo aprimoramento da resistência à tração em baixas doses de prótons.

Os aceleradores de elétrons têm sido, também, utilizados como fonte de radiações nas pesquisas com resinas epoxídicas. Vignoud e colaboradores [VIGNOUD] estudaram DGEBA irradiado com nas doses de 2 e 5 MGy, com uma taxa de dose de 250 kGy/h, verificando que ocorre a diminuição da T_g por cisão das cadeias com a conseqüente heterogeneidade da massa da resina. Foi observado, também, que a cisão das cadeias cria defeitos internos diminuindo a resistência à compressão, porém sem alterar o alongamento.

Debré e colaboradores [DEBRÉ] irradiaram resinas epoxídicas com raios gama, ao ar e na água, em doses de até 2 MGy, variando a taxa entre 51 Gy/h e 900 Gy/h. Foi verificada a redução nos valores da T_g para os dois ambientes, com maiores alterações no material exposto na água, ratificando a suscetibilidade da resina em ambientes aquosos. A maior taxa de irradiação também induziu a modificações mais significativas nos resultados da T_g , mas não houve alterações visíveis nos espectros de infravermelho das amostras analisadas, exceto a aparição do pico de carbonila nas doses mais elevadas. Como os resultados se alternaram em doses intermediárias, os pesquisadores sugeriram que há ocorrência de cisão e reticulação no processo de irradiação.

As resinas epoxídicas, quando irradiadas no vácuo, sofrem, predominantemente, o efeito de reticulação das cadeias. Spadaro e colaboradores [SPADARO] investigaram uma resina epoxídica cicloalifática, irradiada com doses de até 1,5 MGy, em uma taxa de 5 kGy/h, e concluíram que a reticulação conduziu a maiores valores da T_g , do módulo de elasticidade e da tensão em tração, sem alterar o alongamento na fratura.

2.3.3 Irradiação de compósitos

Um aspecto da degradação por radiação que tem sido pouco pesquisado diz respeito às mudanças dimensionais que podem ocorrer com as matrizes poliméricas, embora seja importante para os materiais compósitos. A expansão ou a retração do polímero, que podem ser acompanhadas de cisão, reticulação e/ou evolução de produtos da radiólise, processo de decomposição química de substâncias induzida por radiações ionizantes; que pode provocar tensões internas no material e fragilizar o compósito. O mesmo pode ocorrer para a fase inorgânica, embora em menor escala [CLOUGH].

Quando a matriz é mais suscetível aos efeitos das radiações, a resistência do compósito será dominada pela degradação da resina. Quando há maior tolerância da matriz a esses efeitos a interface terá maior influência no comportamento.

A resistência da interface aos efeitos das radiações deve ser objeto de atenção nos materiais compósitos em face da transferência de carga entre os componentes ser um dos fatores preponderantes de suas propriedades. Se o reforço for de material orgânico, as chances do compósito sofrer degradação por efeito da irradiação são maiores, caso contrário, se o reforço for inorgânico, poderá haver maior tolerância a estes efeitos [CLOUGH].

Compósitos de resinas epoxídicas e poliamidas reforçadas com tecidos de fibra de vidro e de carbono, ambos reforços com elevada resistência a radiações, apresentaram resultados de resistência à flexão similar às resinas puras quando submetidos a doses de mesma magnitude. Assim, a degradação observada em materiais compósitos de matriz polimérica não deve ser atribuída somente às modificações ocorridas nas matrizes mas, também, àquelas decorrentes do sinergismo entre as fases [CLOUGH].

A resistência à irradiação de compósitos epóxi-grafite preparados sem e com a presença de um agente elastomérico, com cargas dispersas aleatoriamente, foi estudado com auxílio da análise por DMTA. Foi observado que o compósito com o agente apresentou maior densidade de microtrincas, notadamente acima de 10^6 Gy, com significativo aumento da T_g , indicando que o componente elastomérico foi responsável pelo aumento da degradação [CLOUGH].

A resistência à flexão em compósitos irradiados é influenciada, principalmente, pelas mudanças que ocorrem na matriz do compósito; além da temperatura. Em contrapartida, a resistência ao cisalhamento depende apenas da temperatura do teste, sendo pouco influenciada pela natureza da matriz, indicando que a degradação da resistência ao cisalhamento dos compósitos com matriz polimérica é dominada pelos danos na interface [EGUSA].

Quanto a resistência interlaminar, alguns sistemas epoxídicos reforçados por fibras de carbono apresentaram melhor comportamento após serem expostos a doses de 10^8 Gy. A resistência ao cisalhamento interlaminar de poliamidas e resinas epoxídicas reforçadas por fibras de carbono aumenta para doses em torno de 2×10^7 Gy, diminuindo em doses superiores. Os mecanismos responsáveis por este comportamento podem ser: a) relaxações, por clivagem da cadeia, de tensões internas criadas durante os processo de fabricação; b) indução de modificações na massa da matriz; c) formação de ligações covalentes cruzando a interface carbono resina com radicais formados nas fibras de carbono [CLOUGH].

MIGUEZ SUAREZ e colaboradores [MIGUEZ SUAREZ] efetuaram diversas investigações em um compósito de matriz epoxídica reforçada com fibras de aramida irradiado ao ar com doses de 100 e 250 kGy a uma taxa de 2 kGy/ h. Os resultados indicaram aumentos na dureza e na resistência mecânica em tração e em flexão. Foi admitida a ocorrência de cisão e reticulação das cadeias enfraquecendo a ligação entre as fibras e a matriz, corroborando os menores valores colhidos nos resultados de impacto e do módulo de elasticidade em flexão; proporcionando a ocorrência de delaminação. Os resultados de FTIR validaram as modificações estruturais relacionando a reticulação com uma cura adicional da resina, podendo ter ocorrido, também, absorção do oxigênio atmosférico. A análise termogravimétrica fortaleceu esta sugestão, indicando maior estabilidade térmica no material.

2.3.4 Influência da irradiação em compósitos de resina epoxídica reforçada por fibra de vidro

A maior resistência dos anéis aromáticos é responsável pela maior tolerância das GFRE à irradiação, sendo comum o uso de agentes de cura e de agentes acopladores com silanos de maior densidade de anéis aromáticos para aumentar, respectivamente, a resistência do sistema epoxídico ou para tratar as superfícies das fibras de vidro do GFRE [CLOUGH].

Na análise de diversas resinas epoxídicas expostas a feixe de elétrons, foi verificado que o módulo de elasticidade de GFRE que utilizam resinas com uma mais alta densidade de anéis aromáticos, portanto, de mais alta resistência às radiações; permanece inalterado para doses de até $1,5 \times 10^8$ Gy. O módulo de cisalhamento e a resistência à flexão indicaram alterações a partir da dose de 2×10^7 Gy e os resultados indicaram que a degradação na interface deve ocorrer primeiramente [CLOUGH], provavelmente pela maior capacidade da resina em suportar e transferir cargas para as fibras.

As fibras que recebem pré-tratamento com agentes silano aromáticos apresentam, em relação às que recebem pré-tratamento com agentes silano alifáticos, melhor desempenho confirmando que os anéis aromáticos têm uma melhor ligação química interfacial. Estes resultados foram corroborados por estudos realizados comparando diferentes GFRE reforçados com tecido, que indicaram um forte crescimento na tendência de ocorrência de clivagem na interface fibra-matriz em doses acima de 6×10^7 Gy, sugerindo que a degradação na interface é resultante da quebra das ligações químicas [CLOUGH].

Egusa e colaboradores [EGUSA] investigaram algumas GFRE com diferentes resinas reforçadas com tecidos de idêntica fração volumétrica e diferentes texturas por meio de testes de flexão em 03 (três) pontos, irradiados com doses de até 80 MGy; e pela resistência ao cisalhamento interlaminar, em doses de até 180 MGy. Os resultados indicaram redução da resistência de todos os sistemas com o aumento da dose, ratificando que a densidade de anéis aromáticos foi a responsável pela diferença entre as resinas empregadas e que o tipo de tecido não tem influência nos resultados. A resistência à flexão, bem como a resistência ao cisalhamento interlaminar, aumentam em menores temperaturas de ensaio, no intervalo de 77K a 300°K. O aumento da temperatura de teste, em GFRE idênticos, reduziu estas propriedades com o aumento da dose; observando-se que, para doses mais elevadas, a variação entre os resultados é reduzida. Outra verificação importante foi de que os compósitos testados em flexão foram mais sensíveis à exposição à nêutrons do que à radiação gama.

Em relação ao tipo do reforço, foi verificado que resinas epoxídicas reforçadas com fibras de carbono apresentaram maior resistência à radiação do que as reforçadas com fibra de vidro; nas mesmas condições de composição e nível de irradiação. Foi observado que, em ensaio de resistência à flexão, GFRE apresentou significativa redução, após exposição a feixe de elétrons na dose de 10^7 Gy; enquanto que a resistência da resina reforçada com fibras de carbono permaneceu constante até a dose de $1,2 \times 10^8$ Gy. A ocorrência de clivagem na interface de GFRE foi observada a partir de doses de 6×10^7 Gy, indicando empobrecimento da ligação fibra matriz naquela região [CLOUGH].

Na avaliação da resistência à flexão de dois compósitos epoxídicos, com diferentes resistências à radiação, foi observado, nos dois materiais, descolamento na interface fibra/matriz, para doses que reduzem, em 50%, a resistência à flexão inicial; corroborando a influência da radiação na interface de GFRE. Foi proposto que o mecanismo interfacial, responsável por este problema, é oriundo da migração de produtos gasosos resultantes de radiólises, que é a decomposição química de substâncias induzida por radiações ionizantes; que, pela formação e acumulação de minúsculas bolhas, provoca a separação das duas fases [CLOUGH].

A variação da temperatura de irradiação pode também ocasionar modificações estruturais, que afetam as características do GFRE. A irradiação com raios gama, na temperatura de 77K, produz um inchamento linear em torno de 5% em doses de $7,4 \times 10^7$ Gy. Foi sugerido na ocorrência deste inchamento a formação de micro-vazios devido à agregação destes mesmos produtos gasosos radiolíticos, sendo o H_2 , que é o produto gasoso primário nestes sistemas, considerado responsável por uma perda em peso de 21% dos sistemas após a irradiação [CLOUGH].

Quanto à natureza da radiação, há divergências quanto aos efeitos sobre GFRE. Muitos pesquisadores concluíram, que nos GFRE, a irradiação com nêutrons causam maiores danos do que com raios gama, que podem ser 1,8 a 2,6 vezes maiores. Todavia, quando foram utilizadas fibras de carbono como reforço do sistema epoxídico, não foram observadas diferenças no comportamento. Foi sugerido que a reação com nêutrons pode envolver a captura de impurezas de boro presentes nas fibras de vidro ordinárias, o que produz um caminho livre médio muito pequeno nas partículas energéticas criadas dentro do material sólido. Esta energia é depositada na fibra e na resina próxima da região interfacial, resultando em um aumento de energia na interface [CLOUGH].

Contudo, Humer e colaboradores [HUMER], efetuaram ensaios de tração em compósitos de matriz epoxídica e de poliamida, reforçadas por tecidos de fibras de vidro, que mostraram resultados muito semelhantes, tanto para a irradiação gama quanto para a irradiação com nêutrons, em doses de até 10^9 Gy. Os resultados

indicaram uma redução da resistência em todos os sistemas, com o aumento da dose de radiação, produzindo uma degradação da ordem de 15 a 40%.

A exposição em ambientes diferentes afeta, também, o comportamento do GFRE irradiado com raios gama. Startsev e colaboradores [STARTSEV] efetuaram análises de amostras irradiadas com uma subsequente exposição à ação do tempo, em ambientes frios, moderados e úmidos, e os resultados mostraram que as propriedades do compósito foram severamente afetadas, devido à destruição das ligações existentes entre a resina e as fibras.

A velocidade de ligação do oxigênio com os radicais livres formados na irradiação é proporcional à natureza do empacotamento do polímero. Portanto, para termorrígidos reforçados, inclusive GFRE, a densidade de reticulação definirá a intensidade da oxidação no interior do material. Nos GFRE, que apresentam baixa difusão do oxigênio, sugere-se que os danos observados nas resinas epoxídicas, pela exposição às radiações, podem não alcançar a interface e, em consequência, não prejudicam as fibras [WILSKI].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foi estudado um laminado de resina epoxídica reforçada por tecido de fibra de vidro, com dimensões comerciais de 980 x 1240 x 4 mm, fabricado por prensagem a quente. O laminado, de marca comercial Duroglass, é produzido industrialmente pela empresa Eletrisol Indústria de Isolantes S/A, com sede em São Paulo (SP), e comercializado no Rio de Janeiro (RJ) pela empresa Ciplast Comércio e Indústria de Plásticos Ltda., entre outras.

As placas Duroglass são produzidas com características dielétricas para aplicação em equipamentos eletrônicos, em calços elétricos e cunhas para motores e geradores, em equipamentos de comunicação de alta tensão, além de aplicações

nas indústrias automotivas, aeroespaciais etc. As TABs 3.1 e 3.2 mostram valores médios de algumas propriedades do material; onde perpendicular e longitudinal são a direção da trama e do urdume, respectivamente, e resistência à delaminação é a capacidade de suportar carga no plano da interface.

TAB. 3.1 – Valores médios de propriedades dos laminados Duroglass EG-10 da Eletrisol Indústria de Isolantes S/A, para placas com 3 mm de espessura.

Tipo	Composição matriz/reforço	Temperatura de trabalho máxima (°C)	Densidade (g /cm ³)
EG-10	Resina epoxídica / Fibra de vidro	130	1,85

ELETRISOL

O sistema epóxi é formado pela mistura da resina tipo XB-81370.02, com o agente de cura (endurecedor) diciandiamida (DICI) e com o catalisador (acelerador) 2-metilimidazol, na razão estequiométrica, em peso (phr), de 100:3:0,4. A resina XB-81370 é fabricada, no Brasil, pela empresa Dow Química S.A. (São Paulo, SP), entretanto o endurecedor e o catalisador, embora disponíveis no mercado brasileiro, não são produzidos no país.

TAB. 3.2 – Valores médios de propriedades mecânicas dos laminados Duroglass E-G10 da Eletrisol Indústria de Isolantes S/A, para placas com 3 mm de espessura.

Compressão perpendicular psi (MPa)	Flexão longitudinal psi (MPa)	Tração longitudinal psi (MPa)	Impacto longitudinal ft. lb / in (J/m)	Dureza Rockwell M	Resistência à delaminação lb (Kg)
60.000 (413,4)	60.000 (413,4)	50.000 (344,5)	7.0 (373,45)	110	2.000 (906)

ELETRISOL

A resina XB 81370.02, resina epóxi bromada, produto da reação de uma resina de Bisfenol-A (DGEBA) com Tetrabromobisfenol-A (TBBA), é produzida, pela Dow Brasil (São Paulo, SP), por meio de um processo de batelada. As proporções de DGEBA e TBBA na reação influenciam a quantidade de bromo na XB 81370.02, bem como o seu peso molecular.

A resina XB-81370.02 é obtida por meio de técnicas patenteadas, que permitem que a formulação do verniz de impregnação do tecido de vidro possa ter alta quantidade de catalisador sem comprometer o processo de preparação do “pre-preg”. Essa maior quantidade de catalisador atua livremente no processo de reticulação (cura) da resina provocando alta densidade de ligações cruzadas aumentando, como consequência, a T_g da resina curada e resultando em uma maior resistência ao calor.

A resina XB-81370.02 confere ao laminado características de retardante de chama através do Bromo presente na sua estrutura polimérica. É classificada como do tipo Standard V₀ (V zero), segundo definição da empresa UL (United Laboratories), o que significa a auto-extinção da chama em um curto espaço de tempo, após a remoção da fonte de ignição.

A resina de DGEBA, resina epoxídica líquida, produto da reação de Epicloridrina com Bisfenol-A, é, também, produzida pela Dow Brasil, por meio de um processo contínuo, mas em uma planta diversa da de produção da resina XB-81370.02.

O reforço é tecido de fibra de vidro tipo E, fabricado pela empresa Texiglass Indústria e Comércio Têxtil Ltda., localizada em Vinhedo (SP), com a seguinte especificação: gramatura, 205 g/m² (\pm 10 g/m²); com 12 (doze) fios na trama e 18 (dezoito) no urdume; espessura 0,2 mm (\pm 0,02 mm) [Catálogo ELETRISOL].

O compósito laminado é fabricado segundo o seguinte procedimento: A resina é recebida com um teor de sólidos de 80% que, no processo, é reduzido para 65%; o tecido é impregnado com a resina que é curada até se atingir um fluxo de 20 a 25%, obtendo-se o tecido pré-impregnado. Em seguida é efetuada a prensagem do laminado, na temperatura de 150 à 160 °C, na pressão de 150 kg/cm². A pressão específica depende do pistão e varia entre 70 e 80 kg/cm².

3.2 Irradiação

As amostras foram irradiadas em um irradiador industrial dotado de uma fonte de ^{60}Co , à temperatura ambiente e no ar. A irradiação gama foi realizada com uma taxa de dose de 2,5 kGy/h e as doses totais de radiação foram 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750 e 2000 kGy. A FIG. 3.1 mostra o desenho esquemático de um irradiador de alimentos, semelhante ao utilizado na irradiação gama, onde o material usinado fica dentro de um recipiente plástico circulando em torno da fonte.

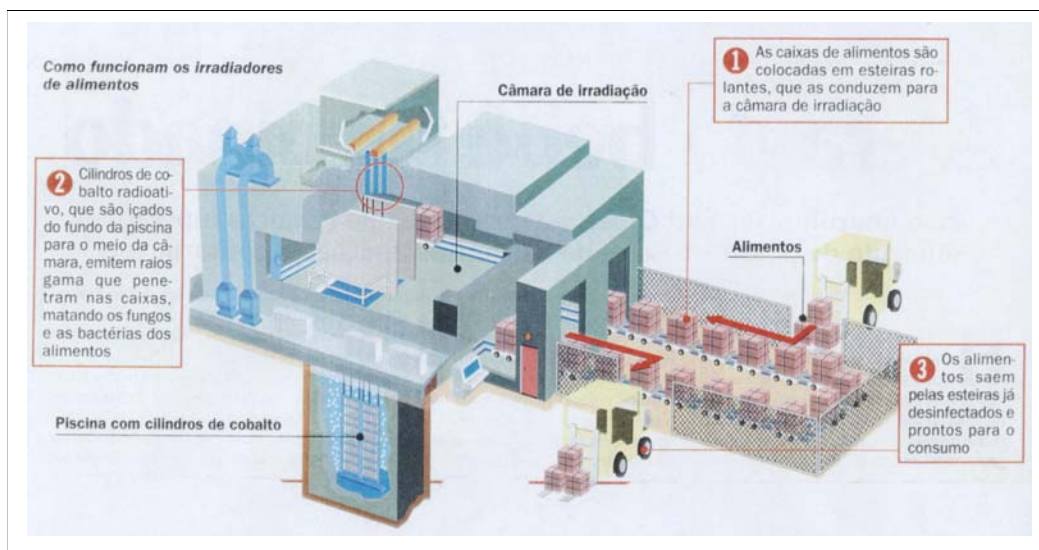


FIG. 3.1 – Desenho esquemático de um irradiador industrial.

3.3 Métodos de caracterização

Para a caracterização do laminado foram fabricados, por usinagem mecânica, corpos de prova para os diversos ensaios, retirados segundo o sentido longitudinal da chapa de Duroglas conforme a paginação esquemática mostrada na FIG. 3.2. Os corpos de prova, após serem expostos à radiação gama, foram avaliados por meio de ensaios mecânicos, físico-químicos e microscopia eletrônica de varredura.

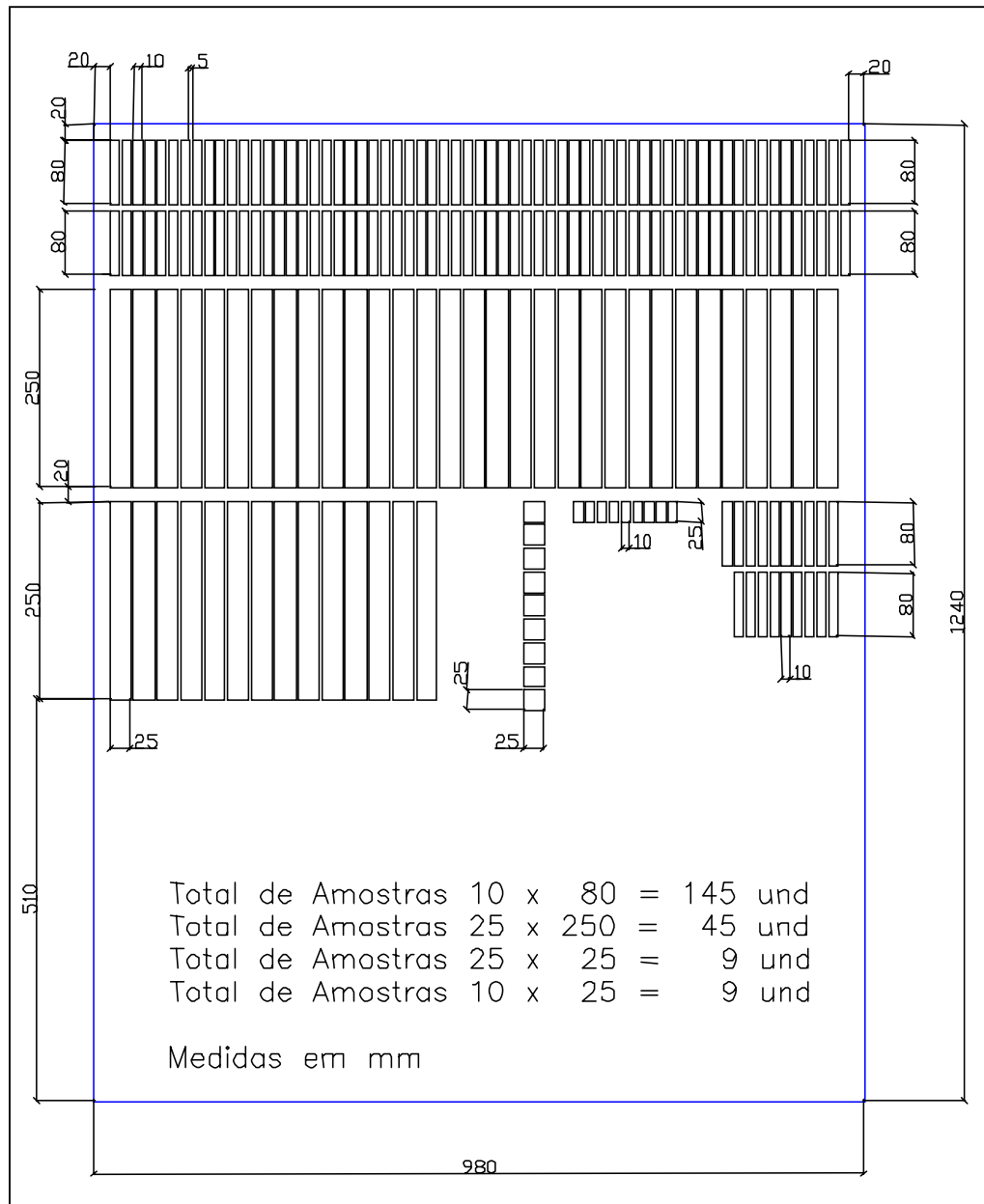


FIG. 3.2 – Paginação da placa de Duroglass para usinagem dos corpos de prova.

No capítulo 4 são apresentados os resultados de todos os ensaios e no capítulo 8 é apresentada a inferência estatística admitida para a validação dos resultados. Para os ensaios mecânicos foram realizados cálculos por estatística descritiva [FISZ]

a fim de se determinar os valores medianos dos ensaios, utilizados como referência dos resultados.

Foi realizada análise por regressão [WONNACOTT] para todas as caracterizações a fim de se estabelecer funções entre as variáveis sob análise, segundo os seguintes preceitos [DANTAS]: a) coeficiente de variação (CV) - denota a medida da dispersão dos valores observados, representado pela razão entre os estimadores desvio padrão e média, admitido válido em até 10% de dispersão; b) correlação - denota a dependência linear entre as variáveis, representada pela razão entre as diferenças dos quadrados das variáveis, admitida válida entre 90% e 100% de linearidade; c) testes de hipóteses – denota a influência da variável independente, representada pela razão entre o parâmetro estimado e seu desvio padrão, admitido válido ao nível de significância de 5%; d) resíduos normalizados – denota a tendência à normalidade dos resíduos pela inexistência de pontos atípicos (“*outliers*”), representados pela diferença entre os resíduos padronizados e os valores ajustados, admitidos válidos quando situados no intervalo $-2 < \text{resíduo} < 2$ associados à inexistência de padrão definido (homocedasticidade); e) diagrama de dispersão – denota a tendência, a intensidade, a forma e a dispersão dos dados, representado pelo gráfico da dispersão; admitido válido para maiores coeficientes angulares da reta; f) distribuição normal – denota a distribuição dos resíduos normalizados, representado pelo gráfico da normal, admitida válida para variância constante.

3.3.1 Caracterização do tecido de fibra de vidro

Três amostras do laminado “como recebido”, usinadas em formato retangular com o maior comprimento na direção longitudinal da chapa de Duroglass, foram pesadas separadamente em uma balança digital marca Sartorius com precisão de décimo de milésimo. As amostras foram aquecidas a 550 °C por 02 horas em um forno mufla marca Quimis. O tecido de fibra de vidro, após a calcinação da resina, foi analisado visualmente e por microscopia óptica, em um microscópio marca

OLYMPUS modelo PME-3, determinando-se o estilo do tecido e o número de camadas do laminado.

3.3.2 Caracterização físico-química

Espectroscopia no infravermelho, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica e análise termomecânico-dinâmica foram os métodos empregados para a avaliação das modificações produzidas no compósito pela exposição à radiação gama.

As amostras foram obtidas pela raspagem das faces dos corpos de prova com lixa de diamante para o ensaio de FTIR e pela raspagem com grossa da seção reta dos corpos de prova para os demais ensaios.

3.3.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi executada em um espectrômetro Nicolet-Protégé 460 na região entre 4000 a 400 cm^{-1} empregando-se a técnica de reflectância difusa (DRIFT) e um detector DTGS na temperatura ambiente. O espectro foi obtido com resolução de 1,928 cm^{-1} e 200 (duzentas) varreduras para cada ensaio. Os espectros, em absorbância, foram convertidos para unidades Kubelka-Munck (KM).

Os resultados em unidades KM são calculados por intermédio da função de Kubelka-Munck que relaciona concentração e reflectância:

$$F(R) = K / S = (1-R)^2 / 2R \quad (\text{EQ. 3.1})$$

onde $F(R)$ é a função de Kubelka-Munck; R é a reflectância difusa de uma amostra de espessura infinita, relacionada a uma matriz transparente; K é o coeficiente de absorção, proporcional à concentração; e S é o coeficiente de espalhamento.

Para a avaliação da degradação causada, pela irradiação gama, na resina epoxídica, foram determinados dois índices de oxidação (IO_1 e IO_2). Estes índices, que representam a variação da quantidade de grupos carbonila não voláteis presentes, foram calculados considerando-se a relação entre a intensidade do pico de absorção em 1716 cm^{-1} , referente à vibração de estiramento da carbonila, e, respectivamente, as intensidades dos picos de absorção em 3420 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da banda O–H (IO_1) e em 915 cm^{-1} , relativo ao estiramento da banda epóxi (IO_2):

$$IO_1 = A(1716) / A(3420)$$

$$IO_2 = A(1716) / A(915)$$

onde:

$A(1716)$ – altura do pico referente à absorção em 1716 cm^{-1} .

$A(3420)$ – altura do pico referente à absorção em 3420 cm^{-1} .

$A(915)$ – altura do pico referente à absorção em 915 cm^{-1} .

3.3.2.2 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura foi realizada em um equipamento Shimadzu DSC-60, calibrado com índio, tendo um analisador computadorizado acoplado. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio, aquecidas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 ml/min e submetidas a dois ciclos de aquecimento de 30 a 200°C , na velocidade de 10°C/min .

Foi determinada a variação da T_g , considerando-se o início da transição (“onset”) da curva calorimétrica [NORMA ASTM D3418], em função da dose de radiação.

3.3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo TGA-50, dispondo de um par termoelétrico de cromel-alumel e com um analisador computadorizado acoplado. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio e aquecidas de 30 a 800°C, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30ml/min, na velocidade de 20 °C/min.

Foi determinada a temperatura de decomposição, determinada pelo início da transição (“onset”), em função da dose de radiação.

3.3.2.4 Análise termomecânico-dinâmica (DMTA)

A análise termomecânico-dinâmica, no modo flexão, foi realizada em um equipamento Rheometric Scientific DMTA-3E, na frequência de ensaio de 1,0 Hz e com um analisador computadorizado acoplado; segundo a norma ASTM D 4065-93 [NORMA ASTM D4065]. Foram utilizados corpos de prova com dimensões de 10 x 25 mm que foram aquecidos de 30 a 180°C, tendo sido determinada a variação da T_g em função da dose de radiação gama.

3.3.3 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica, realizada por meio de ensaios de tração, flexão, impacto e dureza, foi complementada por análise fratográfica.

3.3.3.1 Tração

O ensaio de tração foi realizado à temperatura ambiente em uma máquina universal de ensaios EMIC-DL10000, segundo a norma ASTM D 3039M-00 [NORMA ASTM D 3039M-00]. Foram ensaiados 05 (cinco) corpos de prova, com dimensões 25 x 250 mm para cada condição e comprimento útil de 170 mm, “como recebido” e irradiado, totalizando 45 (quarenta e cinco) ensaios, determinando-se, para cada um, a resistência máxima em tração. A velocidade de ensaio foi de 2 mm/min.

Conforme recomendação da norma, foram efetuadas tentativas de se utilizar calços nos corpos de prova ensaiados em tração no intuito de induzir o rompimento fora da garra da máquina de ensaio, em face dos corpos de prova apresentarem seção reta constante. A presença do calço, ao contrário do esperado, induziu a ocorrência do rompimento dentro da garra, levando ao abandono deste artifício nos ensaios realizados. Esta característica de rompimento é definida pela norma segundo o código LIT (*Lateral Inside Grip/Tab Top*).

3.3.3.2 Flexão

O ensaio de flexão em três pontos, foi realizado, na temperatura ambiente, em uma máquina universal de ensaios EMIC-DL10000, na velocidade de ensaio de 1,7 mm/min, segundo a norma ASTM D 790M-93 [NORMA ASTM D790 M]. Foram utilizados 06 (seis) corpos de prova com dimensões 10 x 80 mm, com distância entre apoios de 64 mm, para cada condição, “como recebido” e irradiado, totalizando 54 (cinquenta e quatro) ensaios, determinando-se a resistência máxima em flexão.

3.3.3.3 Impacto Charpy

O ensaio de impacto Charpy foi realizado, na temperatura ambiente, em uma máquina de ensaios de impacto EMIC-AIC-1, com martelo de 10,8 joules, segundo a norma ASTM D 5942-96 [NORMA ASTM D 5942-96]. Foram utilizados 10 (dez) corpos de prova não entalhados nas dimensões 10 x 80 mm para cada condição, com distância entre apoios de 62 mm, “como recebido” e irradiado, totalizando 90 (noventa) ensaios. Os corpos de prova foram testados por impacto na superfície do laminado (*flatwise*), determinando-se uma energia específica igual à energia absorvida na deformação por impacto dividida pela seção resistente do corpo de prova.

3.3.3.4 Dureza Rockwell

O ensaio de dureza Rockwell foi realizado, na temperatura ambiente, em um durômetro Wolpert-H71-A, utilizando a escala M (carga de 100 kg e esfera de 12,50 mm), segundo a norma ASTM D 785-98 [NORMA ASTM D 785-98]. Foi ensaiado 01 (um) corpo de prova de geometria retangular com dimensões 25 x 250 mm de lado para cada condição, “como recebido” e irradiado, totalizando 09 (nove) amostras, cada uma com 05 (cinco) impressões. As impressões foram realizadas em uma mesma superfície da amostra.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

As superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados à tração, à flexão e ao impacto, foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL modelo JSM 5800LV. Antes da análise, as superfícies de fratura foram recobertas com ouro, em uma câmara de vácuo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa são apresentados e discutidos, considerando-se a influência da irradiação gama no comportamento do laminado, tendo em vista as alterações nas características físico-químicas da matriz epoxídica e o comportamento mecânico do compósito. A análise estatística, reproduzida no texto com a mesma precisão obtida com o programa utilizado; está documentada nos respectivos anexos.

4.1 Caracterização do tecido de fibra de vidro

A TAB. 4.1 mostra os resultados obtidos, antes e após a calcinação do laminado, apresentando com a fração dos componentes em massa e em percentual.

TAB 4.1 – Pesagem do compósito, antes e após a calcinação.

	Peso das amostras (g)		
	1	2	3
Material antes da queima	0,4921	0,6917	0,6660
Material após a queima (fibra)	0,2136 43,41%	0,2992 43,26%	0,2907 43,44%
Material volatilizado (resina)	0,2785	0,3925	0,3753

	56,59%	56,74%	56,56%
--	--------	--------	--------

Verificou-se que ocorre a calcinação completa da resina e que o resíduo, com participação média de 43,37%, é constituído, essencialmente, pelas camadas do tecido de fibra de vidro não calcinado. A observação do laminado após a calcinação permitiu verificar que o laminado é formado por 21 (vinte e uma) camadas de um tecido de fibra de vidro plano. As FIGs. 4.1(a) e 4.1(b) mostram imagens do tecido após calcinação e a FIG. 4.2 apresenta a imagem obtida no microscópio óptico, observando-se que o tecido usado no reforço tem textura básica.

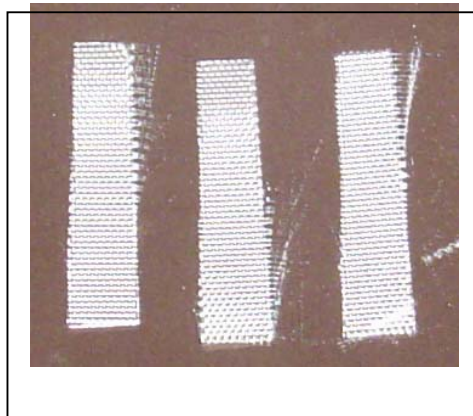
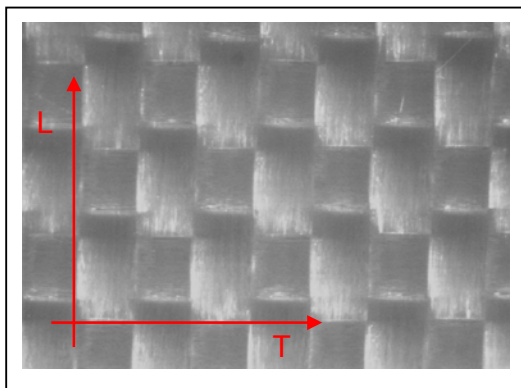
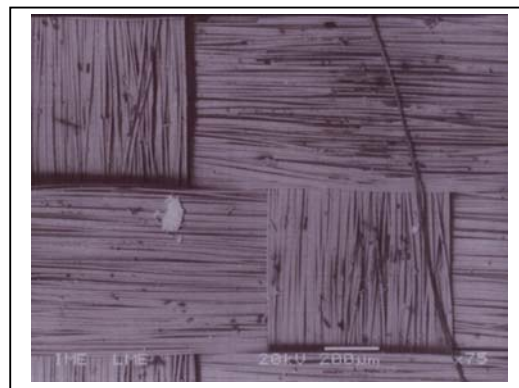


FIG. 4.1 - Imagem do tecido de fibra de vidro após a calcinação do laminado (em tamanho natural).



(a)



(b)

FIG. 4.2 – Imagens do tecido de fibra de vidro, com os fios de urdume na direção longitudinal (L) à página: (a) por microscopia óptica após a calcinação do laminado

(aumento original: 50 vezes); (b) por SEM após a delaminação da camada (aumento original: 75 vezes).

4.2 Características físico-químicas

Os resultados da análise das modificações induzidas pela exposição à radiação gama, na resina epoxídica, estão explanados nos itens subseqüentes.

4.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados individuais referentes à resina epoxídica, antes e após a irradiação, estão mostrados no APÊNDICE 1 e a FIG. 4.3 mostra um espectro típico de infravermelho do material “como recebido”.

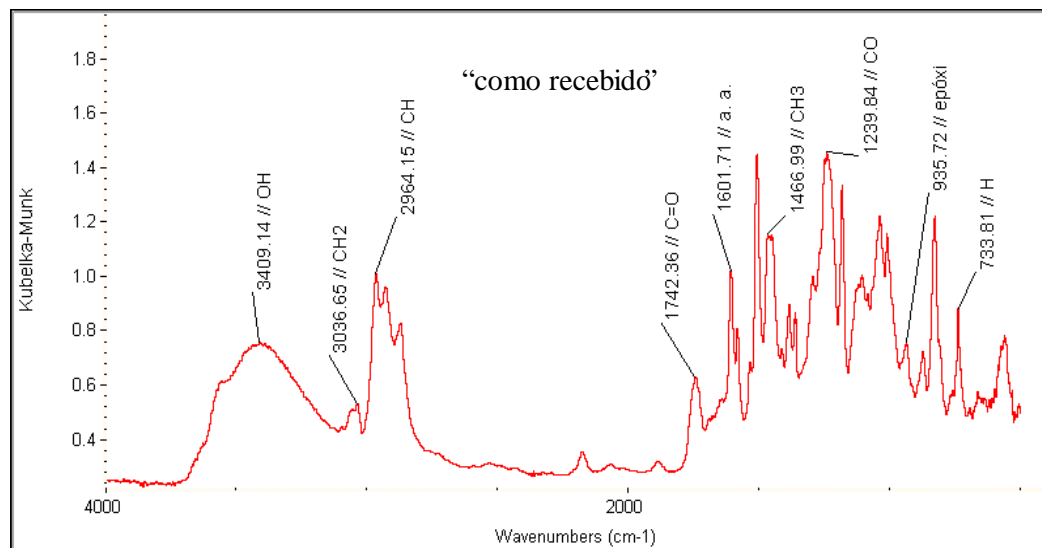


FIG. 4.3 – Espectro de absorvância típico do ensaio de infravermelho da resina epoxídica, para o material “como recebido”.

No aspecto geral dos espectros de infravermelho não há modificações significativas, mas a absorbância varia muito, estando estes resultados em concordância com a literatura [GONZÁLES-BENITO, DEBRÉ, MEGUSAR]. Os grupos funcionais comuns a estes espectros são : O-H, na faixa 3600 a 3200 cm^{-1} ; C-H, na faixa 3100 a 2800 cm^{-1} , também apresentando o grupo metila na banda 1460 cm^{-1} ; C=O, na faixa 1900 a 1700 cm^{-1} ; C-O, na faixa 1300 a 1150 cm^{-1} e os grupamentos epóxi na banda 915 cm^{-1} . A presença da banda 750 cm^{-1} , de intensidade média, foi atribuída à existência de pontes de hidrogênio, e a da banda 1600 cm^{-1} foi atribuída ao modo vibracional de anéis aromáticos (a.a.).

Na análise dos espectros de FTIR a carbonila foi utilizada como parâmetro das modificações oxidativas ocorridas no material, considerando que a irradiação ao ar pode contribuir com alterações na estrutura interna por inclusões de átomos de oxigênio presentes na atmosfera, ocasionando aumento na absorbância na faixa 1716 cm^{-1} do espectro. A técnica empregada foi escolhida em face da incerteza quanto à intensidade de absorção dos picos dos espectros devido à falta de uniformidade na quantidade de material utilizada nos ensaios, ressaltando-se que os valores de intensidade relatados são proporcionais à esta quantidade de material raspado de cada corpo de prova.

O par de grupamentos escolhido como referência para a degradação oxidativa, calculado de acordo com o item 3.3.2.1 (página 119), é fundamentado no fato de que o mecanismo de cura, envolvendo a presença de amins primárias, ocorre pela abertura do anel epóxi, gerando amins secundárias e grupos hidroxila. Este processo aumenta a concentração de OH e reduz a concentração de grupos epóxi. O grupo funcional OH tem, portanto, sua absorbância aumentada durante o processo de cura da resina epoxídica com conseqüente redução na absorbância do grupo epóxi na faixa de 915 cm^{-1} [GONZÁLES-BENITO]. Assim, considerando que a resina deve estar próxima da cura plena, estes dois grupamentos funcionais devem manter a mesma proporcionalidade quanto à intensidade de absorbância.

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os valores de intensidade dos picos de absorção e dos índices de oxidação utilizando como referência os grupos O-H (3420

cm^{-1}) e epóxi (915 cm^{-1}), respectivamente, em função da dose absorvida. Estes resultados estão representados graficamente na FIG. 4.4.

TAB. 4.2 – Intensidades dos picos de absorção dos grupos C=O e OH nos espectros de infravermelho da resina epoxídica, antes e após irradiação.

Condição	Intensidade do pico 1716 cm^{-1} (C=O)	Intensidade do pico 3420 cm^{-1} (OH)	Índice de oxidação IO_1 (OH)
"como recebido"	0,620	0,750	0,83
250 kGy	0,156	0,170	0,92
500 kGy	0,163	0,181	0,90
750 kGy	3,181	3,183	1,00
1000 kGy	2,402	2,234	1,08
1250 kGy	2,925	2,672	1,09
1500 kGy	1,357	1,236	1,10
1750 kGy	1,347	1,202	1,12
2000 kGy	0,532	0,493	1,08

TAB. 4.3 – Intensidades

TAB. 4.3 - Intensidades dos picos de absorção dos grupos C=O e epóxi nos espectros de infravermelho da resina epoxídica, antes e após irradiação.

Condição	Intensidade do pico 1716 cm^{-1} (C=O)	Intensidade do pico 915 cm^{-1} (epóxi)	Índice de oxidação IO_2 (epóxi)
"como recebido"	0,620	0,751	0,83
250 kGy	0,156	0,187	0,83
500 kGy	0,163	0,177	0,92
750 kGy	3,181	3,123	1,02
1000 kGy	2,402	2,287	1,05
1250 kGy	2,925	2,638	1,11
1500 kGy	1,357	1,250	1,09
1750 kGy	1,347	1,298	1,04

2000 kGy	0,532	0,480	1,11
----------	-------	-------	------

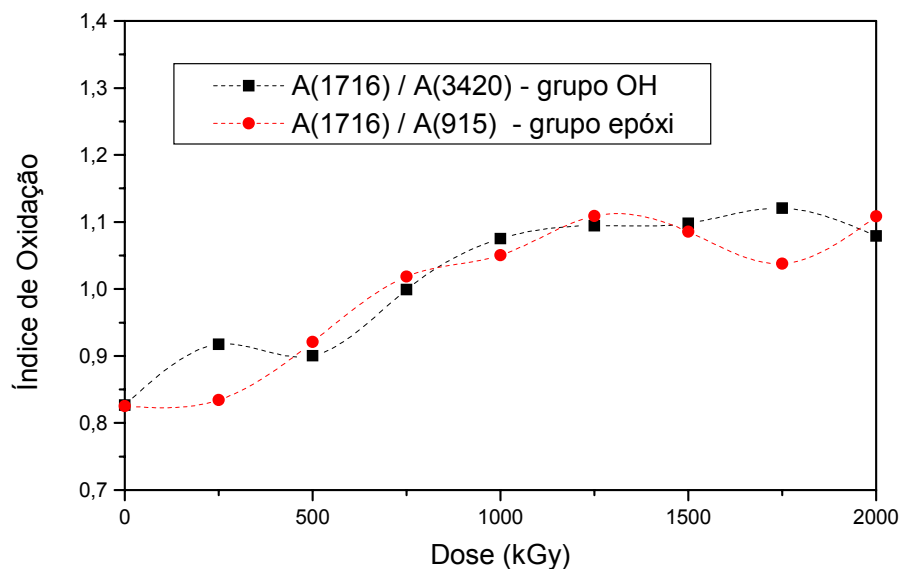
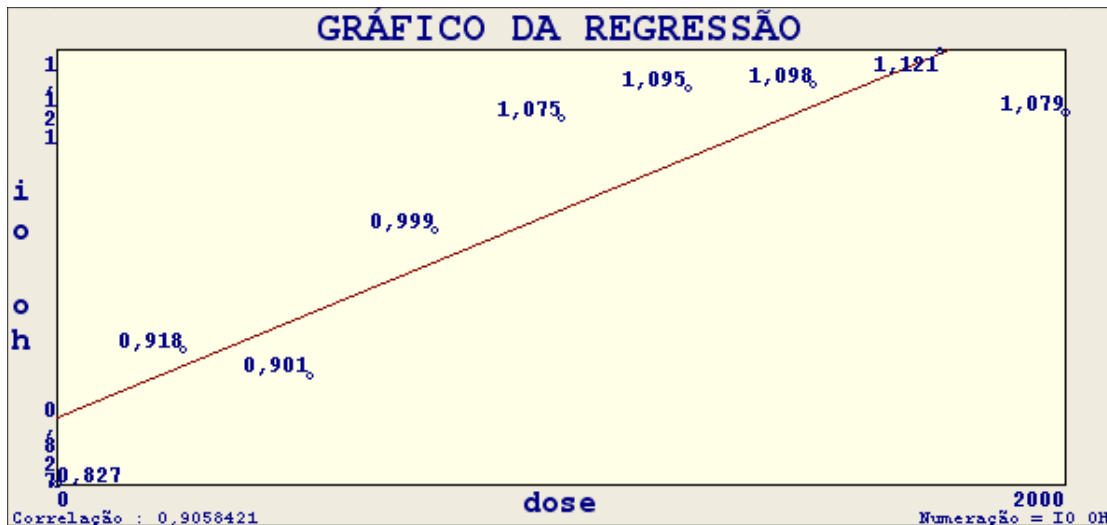


FIG. 4.4 – Variação do índice de oxidação obtido por infravermelho para a resina epoxídica reforçada, antes e após irradiação.

Os resultados indicaram um aumento praticamente contínuo do índice de oxidação nas duas bandas de referência, mostrando razoável proporcionalidade entre elas e, outrossim, todos os demais grupamentos funcionais considerados representativos nos sistemas epoxídicos apresentaram aumento de mesma amplitude na relação com a carbonila; sugerindo o crescimento do grupo C=O com o aumento da dose de radiação. Este aumento da carbonila está associado ao crescimento da presença de moléculas de dipolo produzidas por reações químicas resultantes da cisão da cadeia molecular [NISHIURA].

Os resultados indicaram que o índice de oxidação do grupo OH apresenta correlação na regressão igual a 0,9058, permitindo estabelecer uma função que represente o comportamento do crescimento da carbonila com o aumento da dose de radiação. Todavia, o índice de oxidação do grupo epóxi apresenta correlação igual a 0,8849, não permitindo estabelecer uma função que represente o

comportamento do aumento da carbonila com o aumento da dose de radiação sem ressalvas. A FIG. 4.5 apresenta o gráfico da regressão do índice de oxidação para o grupo hidroxila segundo a função $IO(OH) = 0,8720889 + 1,404667 \times 10^{-04}$



Dose.

FIG. 4.5 – Gráfico da regressão linear simples do índice de oxidação em relação ao grupo OH para a resina epoxídica reforçada, antes e após irradiação.

A observação visual do laminado compósito mostra que a sua cor é modificada pela exposição à radiação gama. O compósito, que “como recebido” (0 kGy) é opaco esverdeado em um tom claro, apresenta, após irradiação, um escurecimento progressivo com o aumento da dose de radiação. O material, que já a partir da primeira dose (250 kGy) se apresenta amarronzado, mostra, à medida que aumenta a dose de radiação, um escurecimento progressivo, que, de uma maneira contínua e suave, atinge uma cor marrom muito escura nas doses mais elevadas. Este comportamento, de acordo com o já observado no ensaio de infravermelho, evidencia a presença de grupos cromóforos e a sua intensificação com o aumento da dose de radiação.

A FIG. 4.6 mostra a imagem dos corpos de prova de tração não-ensaiados, antes e após a irradiação.

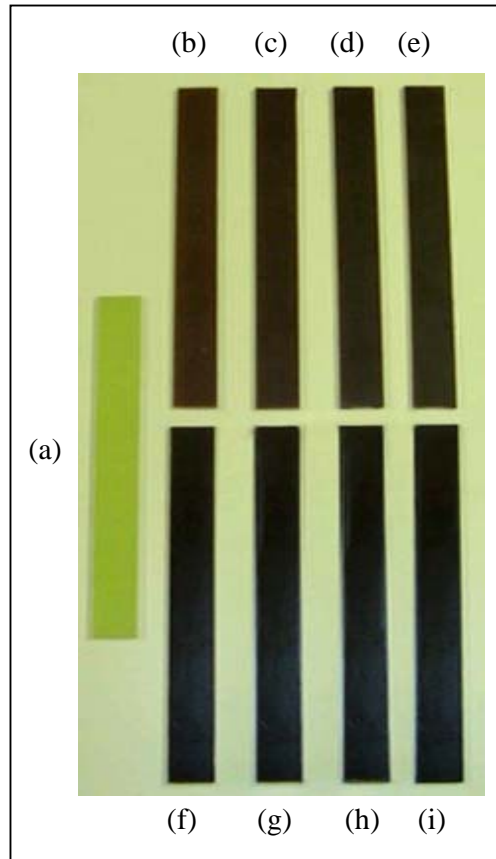


FIG. 4.6 – Imagem dos corpos de prova de tração não-ensaiados, antes e após irradiação, na condição: a) “como recebido”; b) 250 kGy; c) 500kGy; d) 750 kGy; e) 1000 kGy; f) 1250 kGy; g) 1500 kGy; h) 1750 kGy; i) 2000 kGy.

4.2.2 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

Os resultados individuais referentes à resina epoxídica, antes e após irradiação, estão mostrados no APÊNDICE 2 e a FIG. 4.7 mostra uma curva típica de DSC para o material “como recebido”.

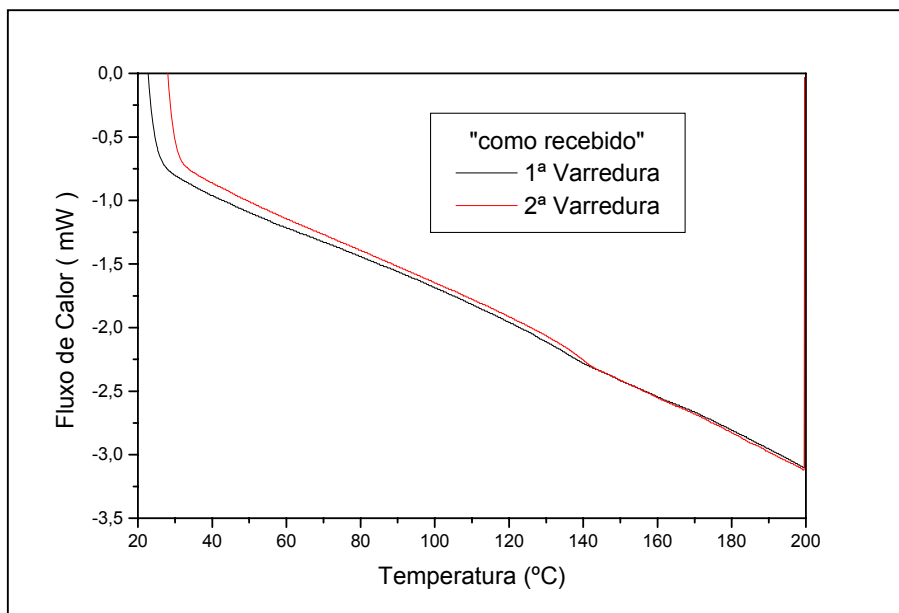


FIG. 4.7 – Curva típica do ensaio DSC da resina epoxídica, para o material “como recebido”.

Os resultados obtidos mostraram que a temperatura de transição vítrea (T_g) da resina epoxídica apresenta, para a dose inicial, um pequeno aumento, diminuindo para as doses mais elevadas. Esta redução da T_g está associada à maior mobilidade das relaxações α adquirida pela cisão das cadeias moleculares [KUDOH, VIGNOUD], requerendo menor energia térmica necessária à mudança do estado vítreo para o estado “borrachoso” em face de maiores volumes livres disponíveis na cadeia molecular. A Tabela 4.4 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea do laminado, antes e após a irradiação; que estão representados graficamente pela FIG. 4.8.

TAB. 4.4 – Variação da temperatura de transição vítrea obtida por DSC para a resina epoxídica, antes e após irradiação.

Dose (kGy)	T _g (°C)
“como recebido”	130,7
250	141,3
500	131,9
750	126,1
1000	123,2
1250	122,4
1500	124,0
1750	124,9
2000	124,8

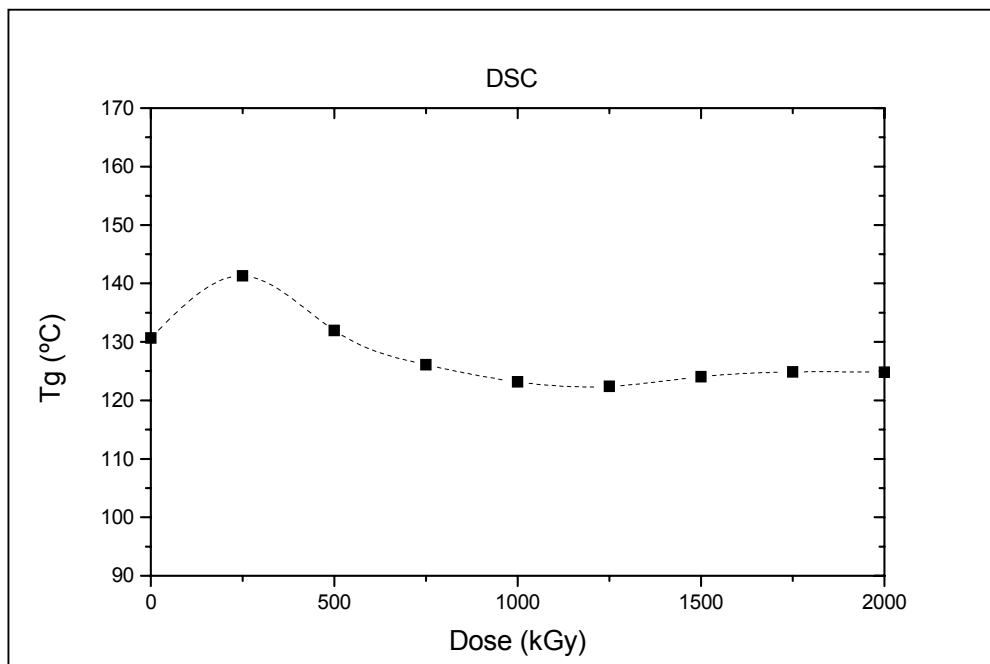


FIG. 4.8 – Variação da T_g obtida por DSC para a resina, antes e após irradiação.

Os resultados indicaram que a T_g obtida por DSC apresenta correlação na regressão igual a -0,6963, não permitindo estabelecer uma função que represente o comportamento da redução da T_g com o aumento da dose de radiação sem ressalvas.

4.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Os resultados individuais referentes à resina epoxídica, antes e após a irradiação, estão mostrados no APÊNDICE 3 e a FIG. 4.9 mostra uma curva típica de TGA para o material “como recebido”. Nota-se que há dois pontos de inflexão na curva, caracterizando dois sucessivos estágios de degradação e, portanto, duas temperaturas de início de perda de massa. Este fenômeno foi observado em todas as análises e é creditado à desidratação e à formação de uma estrutura poliaromática no 1º estágio, com domínios de carbono fracamente organizados em camadas paralelas; e à reação termo-oxidativa que conduz à degradação carbonácea do material no 2º estágio [ROSE].

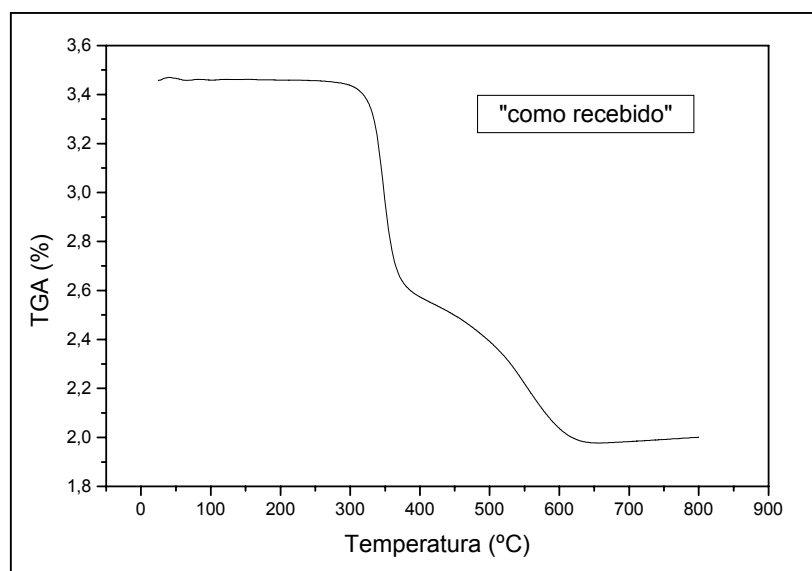


FIG. 4.9 – Curva típica do ensaio TGA da resina epoxídica para o material “como recebido”.

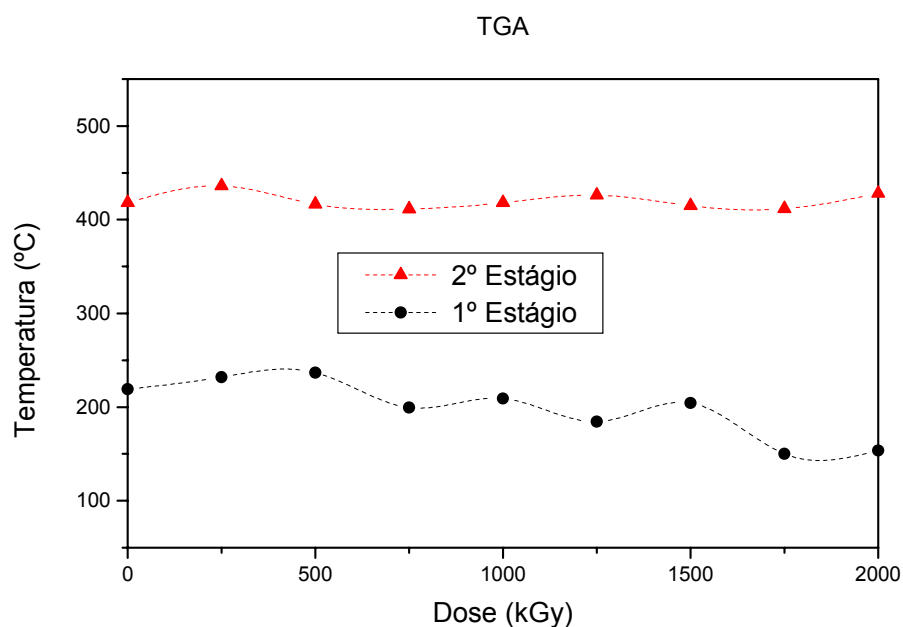
A Tabela 4.5 apresenta, para cada estágio de degradação, os valores das temperaturas de início de perda de massa da resina, antes e após a irradiação, que indicam a ocorrência de modificações estruturais no material. Os resultados obtidos mostraram que o 1º estágio apresentou, para as menores doses, um aumento na temperatura, que diminui para as doses maiores. No 2º estágio após um aumento da temperatura de transição vítrea no material irradiado na menor dose, 250 kGy, observa-se que a temperatura oscila em torno de um valor médio, podendo-se considerar que a temperatura permanece, para efeito prático, constante. A Figura 4.10 representa graficamente estes resultados.

TAB. 4.5 – Variação da temperatura de início de degradação obtida por TGA para a resina epoxídica, antes e após irradiação.

Dose (kGy)	Temperatura de início de perda de massa 1º Estágio (°C)	Temperatura de início de perda de massa 2º Estágio (°C)
“como recebido”	219,1	418,1
250	231,9	436,1
500	236,9	416,6
750	199,5	411,5
1000	209,2	418,1
1250	184,5	426,2
1500	204,3	414,8
1750	150,2	411,6
2000	153,6	427,9

O aumento na temperatura de início da perda de massa verificada para as menores doses nos 1º e 2º estágios indica que material irradiado com estas doses apresenta, em relação ao material “como recebido”, uma maior estabilidade térmica. Este comportamento pode ser atribuído a uma cura adicional da resina epoxídica

produzida pela irradiação gama ao ar [KUMAR]. A redução de temperatura observada no material irradiado com as maiores doses pode ser atribuída à cisão das cadeias, que requer menor energia para degradar o material em produtos voláteis face à menor densidade de reticulação [PRIME], sugerindo que a cisão acelera o rompimento das ligações de hidrogênio dos anéis benzênicos, facilitando a desidratação e antecipando a formação da estrutura poliaromática que degradará apenas no 2º estágio. Os grupos aromáticos são mais resistentes à radiação [CLOUGH, O'DONNELL], confirmando a estabilidade verificada no 2º estágio, onde



há predominância da estrutura poliaromática; mantendo o intervalo de temperatura necessário à calcinação carbonácea.

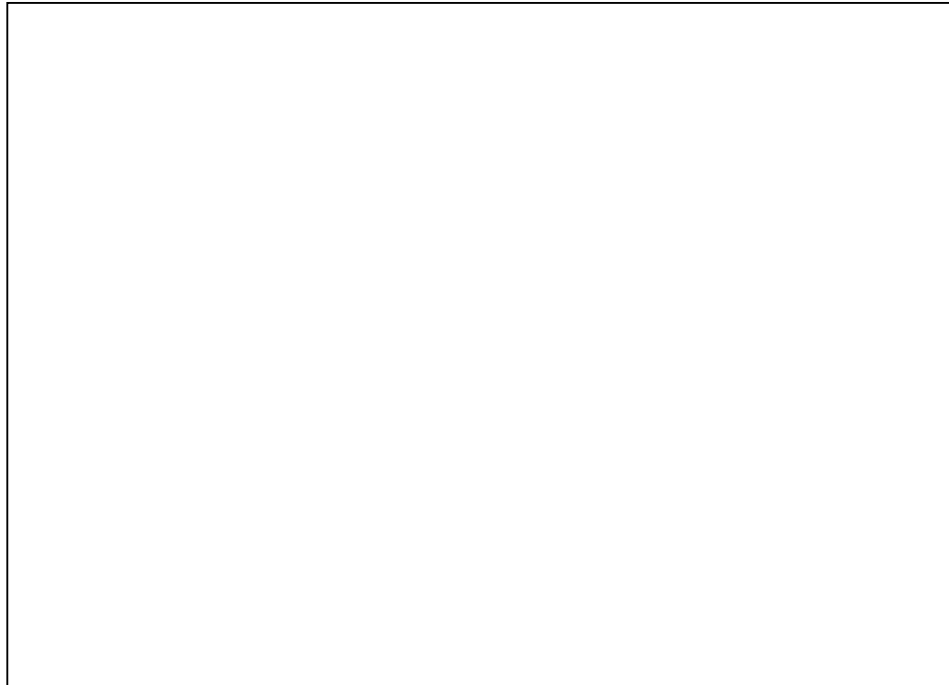


FIG. 4.10 - Variação da temperatura de início de degradação obtida por TGA para a resina epoxídica, antes e após irradiação.

Os resultados indicaram que o 1º e o 2º estágios apresentam correlação na regressão igual a -0,8636 e -0,1289, respectivamente; não permitindo estabelecer funções que representem o comportamento da degradação térmica com o aumento da dose de radiação.

4.2.4 Análise termomecânico-dinâmica (DMTA)

Os resultados individuais referentes ao laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após a irradiação, estão mostrados no APÊNDICE 4 e a FIG. 4.11 mostra uma curva típica de DMTA para o material “como recebido”.

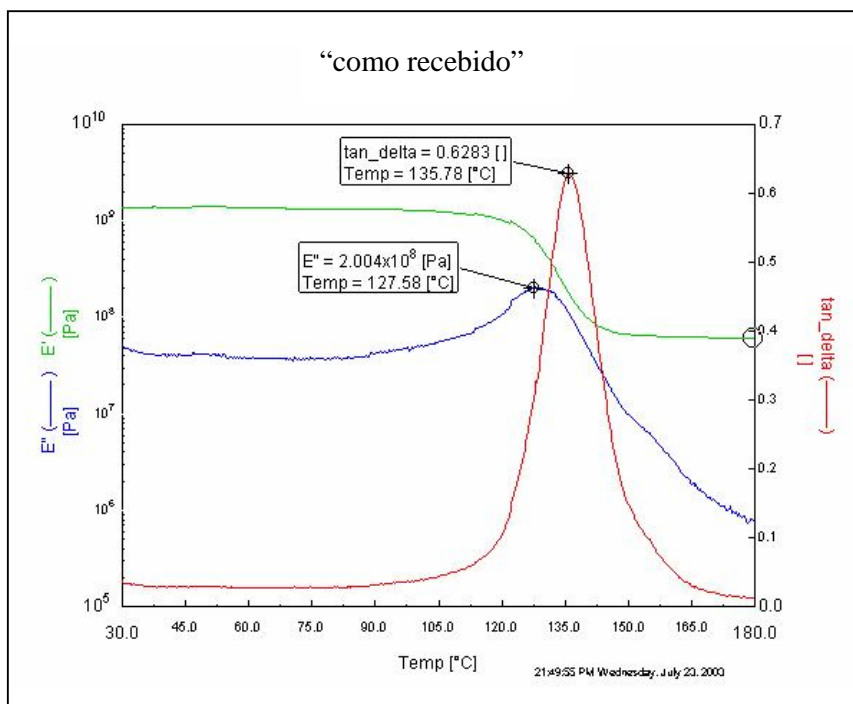


FIG. 4.11 – Curva típica do ensaio DMTA do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro para o material “como recebido”.

A Tabela 4.6 apresenta os valores da variação da tangente de perda para o laminado e a FIG. 4.12 representa graficamente estes resultados.

Observa-se que, de uma maneira geral, a $\tan \delta$ aumenta com a dose de radiação mostrando que o laminado apresenta uma maior mobilidade molecular resultante, provavelmente, da redução da rigidez da resina que devido à cisão de suas cadeias, torna-se menos reticulada. Os resultados indicaram que a $\tan \delta$ apresenta correlação na regressão igual a 0,7030, não permitindo estabelecer uma função que represente linearmente o comportamento de sua variação com o aumento da dose de radiação.

TAB. 4.6 – Variação da tangente de perda obtida por DMTA para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

Dose (kGy)	$\tan \delta$
------------	---------------

“como recebido”	0,628
250	0,719
500	0,751
750	0,769
1000	0,748
1250	0,839
1500	0,732
1750	0,878
2000	0,775

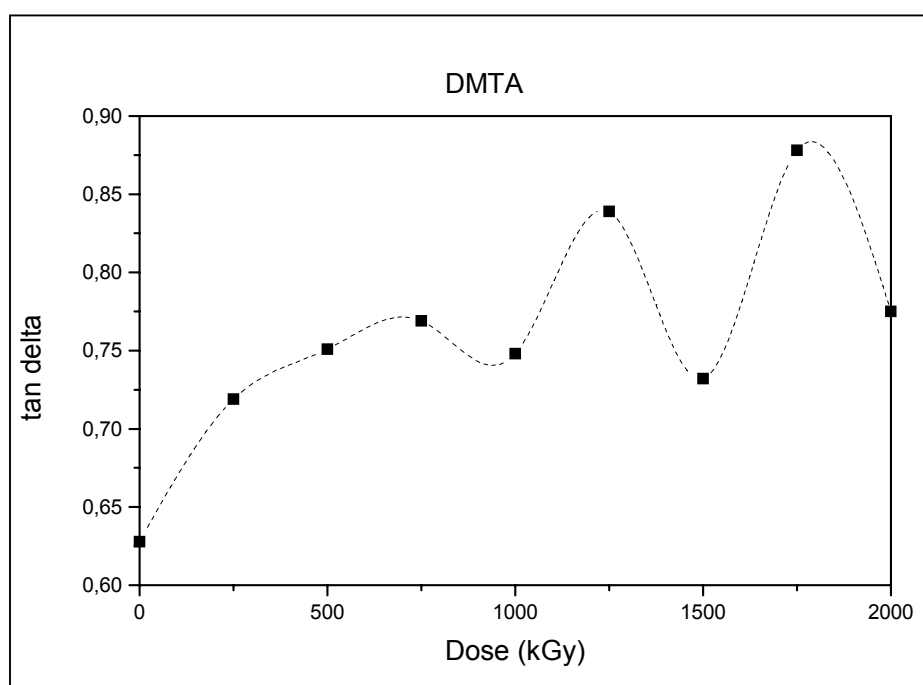


FIG. 4.12 – Variação da tangente de perda obtida por DMTA para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

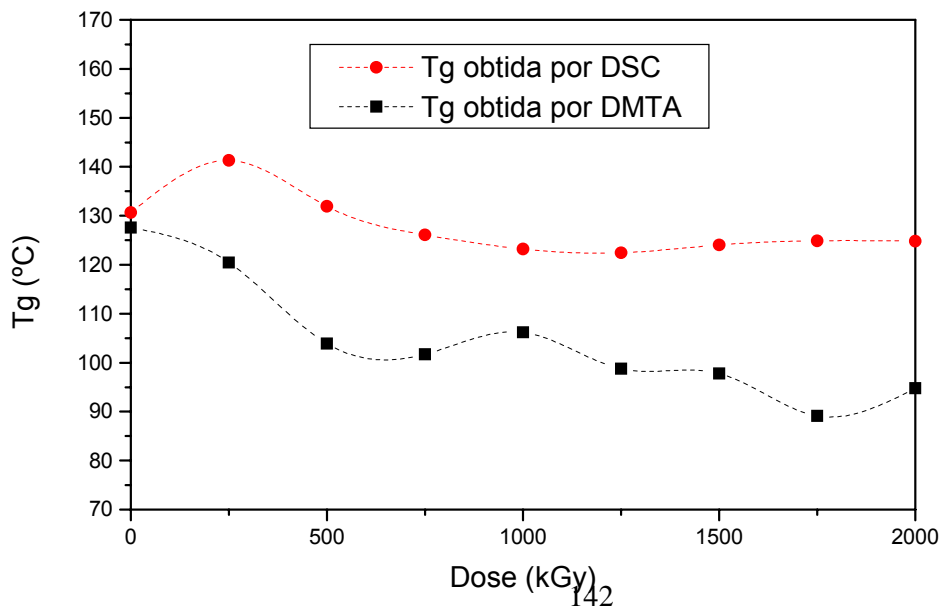
A Tabela 4.7 apresenta os valores da variação da temperatura de transição vítrea a partir do módulo viscoso. Verifica-se que ocorre uma redução não linear da T_g com o aumento da dose de radiação, confirmando a menor rigidez do laminado devido a menor reticulação da matriz epoxídica.

TAB. 4.7 – Variação da temperatura de transição vítrea obtida por DMTA do módulo viscoso para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

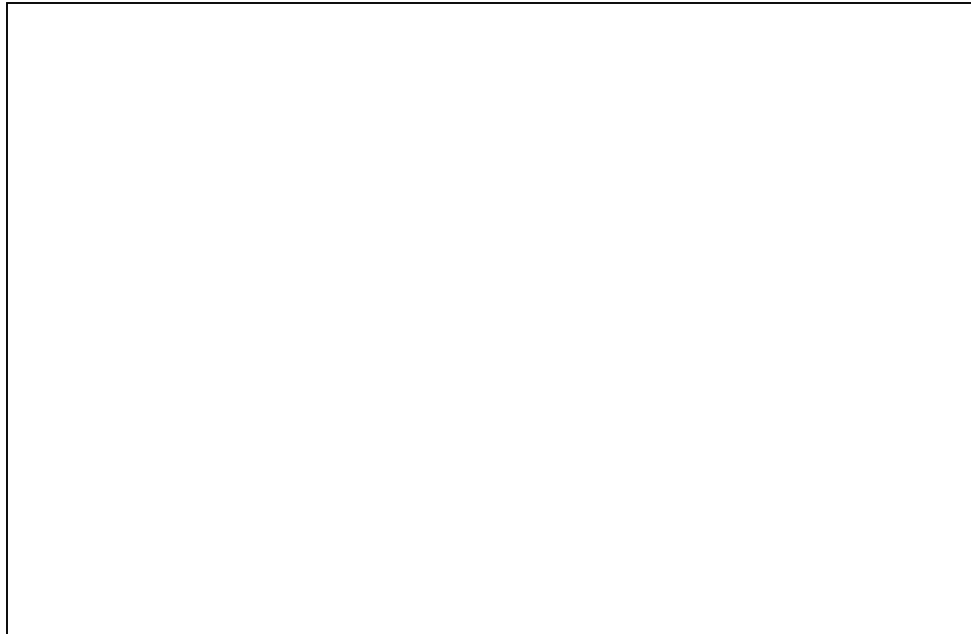
Dose (kGy)	T _g (°C)
“como recebido”	127,6
250	120,4
500	103,9
750	101,7
1000	106,2
1250	98,8
1500	97,8
1750	89,1
2000	94,8

As diferenças observadas entre as temperaturas de transição vítrea obtidas por DSC e por DMTA são creditadas ao fato do ensaio de DMTA ter maior sensibilidade para a detecção de movimentos moleculares de relaxações. Apesar de ambas iniciarem sob uma mesma magnitude e também decrescerem com as doses de radiação, é mais significativa a tendência à redução da energia térmica necessária a transição no ensaio de DMTA. A FIG. 4.13 mostra graficamente a comparação entre os dois resultados obtidos.

Esta observação pode ser corroborada pela significativa dependência linear da



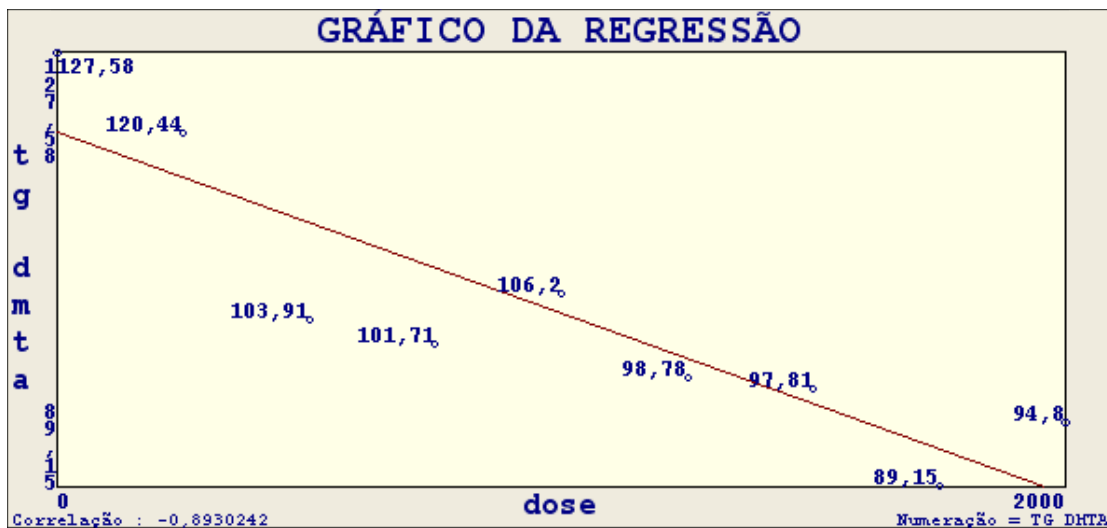
T_g por DMTA com as doses de radiação, confirmada pela possibilidade de ser estabelecida uma função, o que não foi observado com a T_g obtida por DSC; ratificando as considerações quanto à cisão das cadeias poliméricas. Os resultados



indicaram que a T_g obtida por DMTA apresenta correlação na regressão igual a -0,8930, permitindo estabelecer uma função que represente o comportamento de sua redução com o aumento da dose de radiação; ressaltando que a correlação está no limite inferior de aceitação. A FIG. 4.14 apresenta o gráfico da regressão da T_g por DMTA segundo a função $T_g = 120,4947 - 0,016008 * \text{Dose}$.

FIG. 4.13 – Comparação das variações da T_g utilizando o modulo viscoso obtido por DMTA com a T_g obtida por DSC para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

FIG. 4.14 – Gráfico da regressão linear simples da T_g obtida por DMTA para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.



4.3 Comportamento mecânico

O comportamento mecânico do laminado foi estudado por meio dos ensaios de tração, flexão, impacto e dureza, utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura para apoiar os resultados obtidos nos ensaios mecânicos.

4.3.1 Tração

Os resultados individuais dos corpos de prova ensaiados em tração, limite de resistência e alongamento na ruptura, referentes ao laminado, antes e após irradiação, estão apresentados no APÊNDICE 5. A FIG. 4.15 mostra uma curva típica do ensaio realizado para o material “como recebido”.

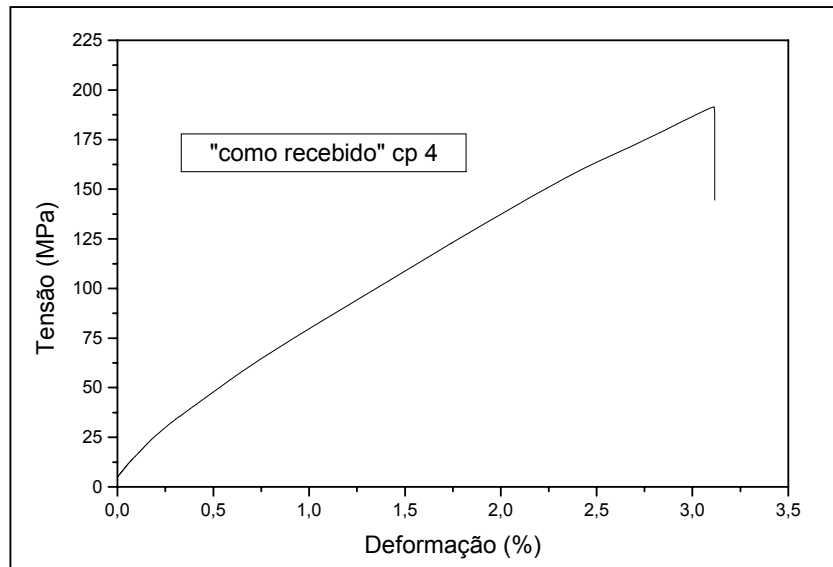


FIG. 4.15 – Curva típica do ensaio de tração do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro para o material “como recebido”.

As medianas dos valores individuais, selecionadas com base no limite de resistência em tração determinado a partir dos resultados individuais de 5 corpos de

prova, ensaiados em cada condição, “como recebido” e irradiados nas diversas doses, estão apresentados na TAB. 4.8 e representados graficamente na FIG. 4.16.

TAB 4.8 – Propriedades em tração do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

Dose (kGy)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)
“como recebido”	179,28	3,16
250	184,85	2,83
500	173,04	2,58
750	185,58	2,88
1000	186,89	2,97
1250	190,31	3,19
1500	185,75	3,27
1750	191,38	3,53
2000	193,60	3,53

Os corpos de prova ensaiados em tração, em sua maioria, fraturaram completamente. O laminado não apresentou escoamento, fraturando, praticamente sem deformação, e todos os corpos de prova romperam dentro dos limites padronizados de tempo. Verifica-se que ocorreu um crescimento no limite de resistência com o aumento da dose de radiação, com exceção para o material irradiado com 500 kGy que apresentou redução da resistência. Todavia observa-se que a tensão máxima oscila no entorno de um valor médio que apresenta, com o crescimento da dose de radiação, um aumento muito pequeno, inferior a 8%. Em consequência pode-se considerar o valor do limite de resistência, de um ponto de vista prático, como constante.

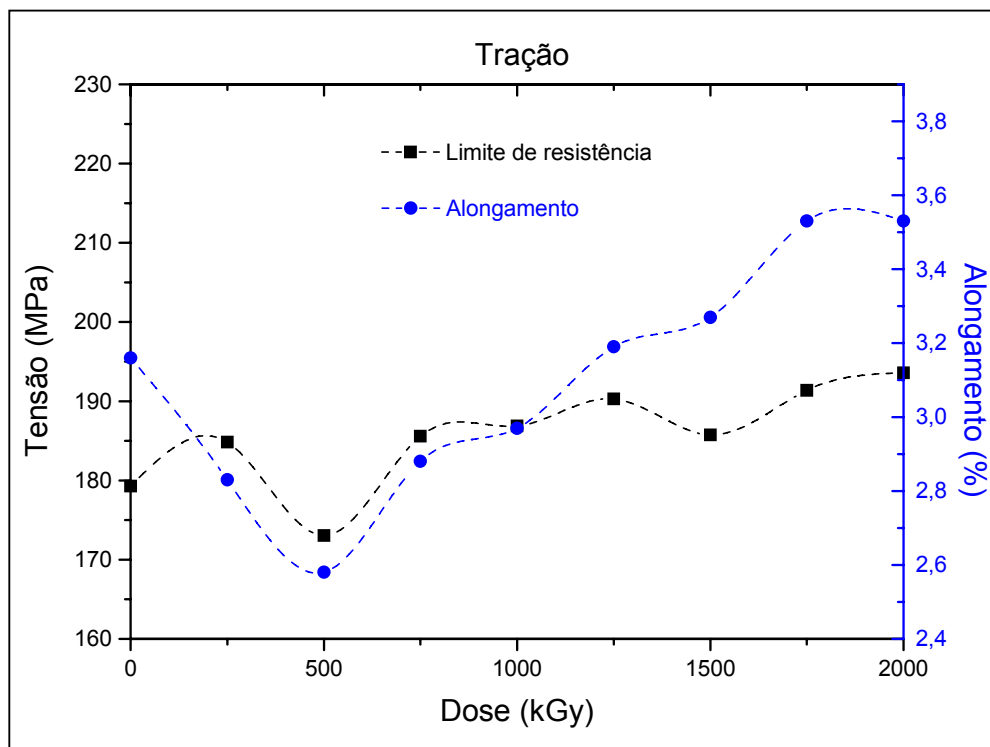


FIG. 4.16 – Propriedades em tração do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

Verifica-se que, embora tenha ocorrido o rompimento dos corpos de prova, nas doses mais elevadas as duas partes dos mesmos ficaram interligadas por fibras; de acordo com o código LAT (*Lateral At grip/tab Top*) da Norma ASTM. Observou-se, também, que nas doses de 1750 kGy e 2000 kGy o material apresentou delaminação, permanecendo as camadas delaminadas unidas pelas extremidades, de acordo com o código DGM (*edge Delamination Gage Middle*) da Norma. Foi verificado, ainda, que, nas doses de 1500 kGy a 2000 kGy, há emissões de partículas pulverulentas semelhantes a “esporos” no momento do rompimento com o conseqüente embranquecimento do material, conforme descrito na literatura [DONOGHUE].

O alongamento apresentou, até a dose de 500 kGy, redução de, aproximadamente, 22%, aumentando de uma maneira contínua nas doses

subseqüentes em todo o intervalo avaliado, com variações a maior de até 11% em relação ao material “como recebido”. A evidência de delaminação observada nas doses de 1750 e 2000 kGy, onde ocorre aumento mais sensível na plasticidade do material; pode ser relacionada a menor energia dissipada na interface pela redução da densidade de ligações cruzadas nesta região. Gonzáles-Benito [GONZÁLES-BENITO] sugeriu que a taxa de cura da resina aumenta a uma maior distância da fibra, caracterizando uma interfase com gradiente de concentração junto às fibras. Admitindo que no processo da irradiação o interior da matriz (*bulk*) se mantenha mais resistente do que a interface, pode haver uma maior ocorrência de cisão nas moléculas desta região facilitando a propagação de trincas ao longo da interface.

A variabilidade dos resultados, inferida por estatística descritiva, indicou que a tensão máxima em tração e o alongamento na ruptura em tração apresentaram correlação na regressão iguais a 0,7729 e 0,7519, respectivamente; não permitindo com os resultados obtidos o estabelecimento de uma função que represente o comportamento da tensão e do alongamento com o aumento da dose de radiação, sem ressalvas.

Os resultados dos ensaios de tração, em função da dose de radiação, mostraram-se em concordância com os da literatura, para doses de mesma magnitude [NISHIURA].

4.3.2 Flexão

Os resultados individuais dos corpos de prova ensaiados em flexão, resistência em flexão e alongamento na ruptura, referentes ao laminado, antes e após irradiação, estão apresentados no APÊNDICE 6. A FIG. 4.17 mostra uma curva típica do ensaio realizado para o material “como recebido”.

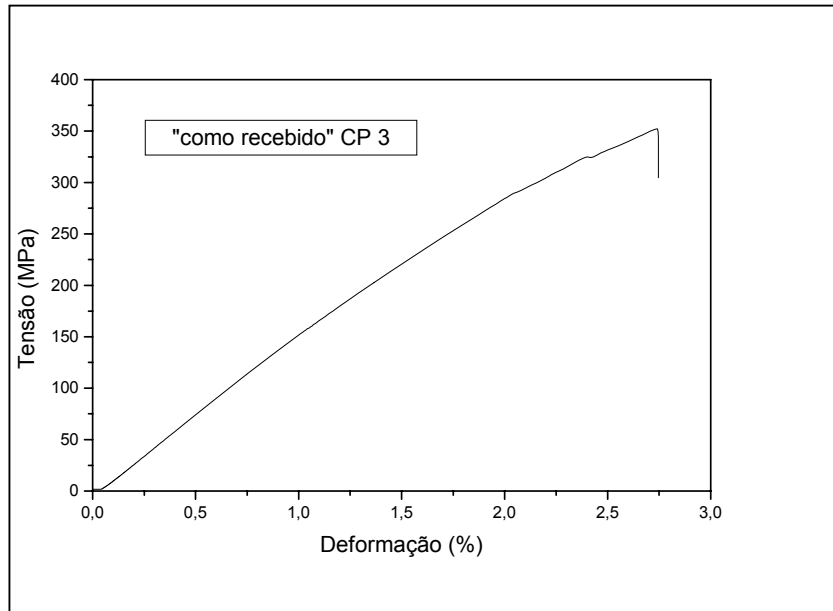


FIG. 4.17 – Curva típica do ensaio de flexão do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro para o material “como recebido”.

As medianas dos valores individuais, selecionadas com base na resistência a flexão determinada a partir dos resultados individuais de 6 corpos de prova, ensaiados em cada condição, “como recebido” e irradiados nas diversas doses, estão apresentados na TAB. 4.9 e representados graficamente na FIG. 4.18.

Nenhum dos corpos de prova ensaiados em flexão rompeu completamente permanecendo as duas extremidades da seção reta unidas por camadas, tanto na zona trativa, quanto na zona compressiva. Até a dose de 1000 kgy o material não apresentou escoamento definido, mostrando comportamento do tipo frágil. A partir da dose de 1250 kGy o material apresentou escoamento mostrando alguma ductilidade por delaminação e todos os corpos de prova romperam dentro dos limites padronizados de tempo.

TAB 4.9 – Propriedades em flexão do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

Dose (kGy)	Resistência em flexão (MPa)	Alongamento (%)
“como recebido”	328,82	2,65
250	352,39	2,67
500	328,52	2,66
750	333,79	2,76
1000	301,27	2,65
1250	300,57	2,74
1500	246,44	3,05
1750	216,41	3,05
2000	195,84	3,41

Até a dose de 750 kgy, os resultados indicaram uma oscilação na redução da tensão máxima, com variação a maior de até 7% em relação ao material “como recebido”; e nas doses subseqüentes foi verificada uma redução contínua dos valores da ordem de 9%, com substancial redução a partir da dose de 1500 kgy.

O alongamento também apresentou comportamento alternado até a dose de 1250 kgy, com variações de até 4% em relação ao material “como recebido”, e nas doses subseqüentes foi verificado um aumento dos valores de até 28% causados, provavelmente pelo descolamento das camadas do laminado mais próximas à superfície de fratura dos corpos de prova.

Estes resultados estão em concordância com a literatura [KUDOH, MEGUSAR, EGUSA] e podem estar mais relacionados à degradação da interface em face da alta densidade de anéis aromáticos na matriz proporcionada pela atuação do endurecedor e do catalisador; que conferem à massa da resina maior resistência [CLOUGH].

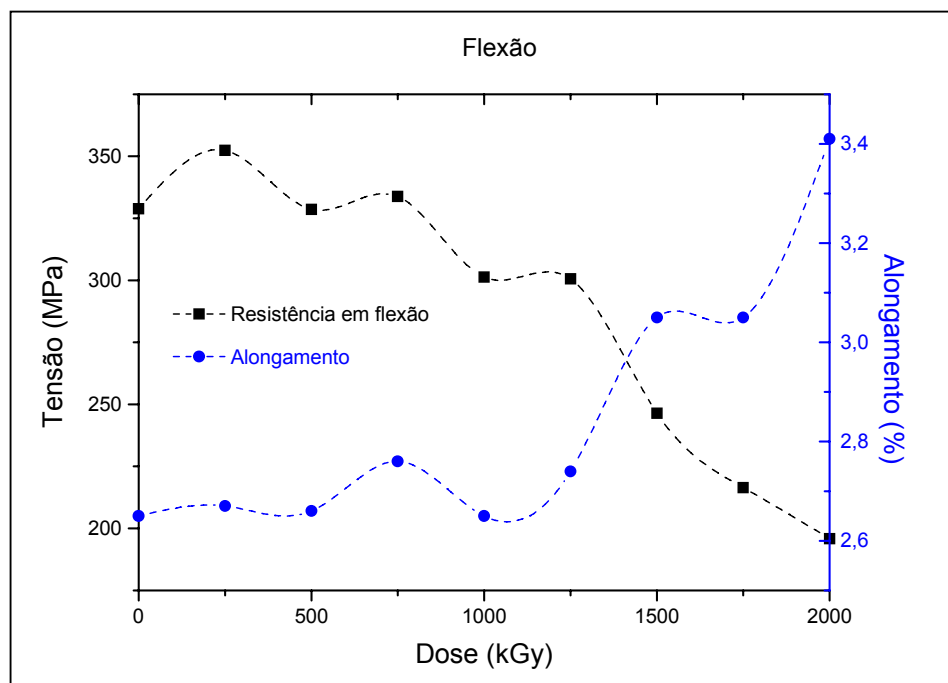


FIG. 4.18 – Propriedades em flexão do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

A variabilidade dos resultados, inferida por estatística descritiva, indicou que a tensão máxima em flexão apresenta correlação na regressão igual a $-0,9246$; permitindo estabelecer uma função que represente o comportamento da redução da tensão com o aumento da dose de radiação. Todavia, o alongamento na ruptura em flexão apresenta correlação igual a $0,8505$; não permitindo estabelecer uma função que represente o comportamento do aumento do alongamento com o aumento da dose de radiação sem ressalvas. A FIG. 4.19 apresenta o gráfico da regressão da tensão máxima em flexão segundo a função $Tensão = 365,1582 - 7,581601 \times 10^{-02} Dose$.

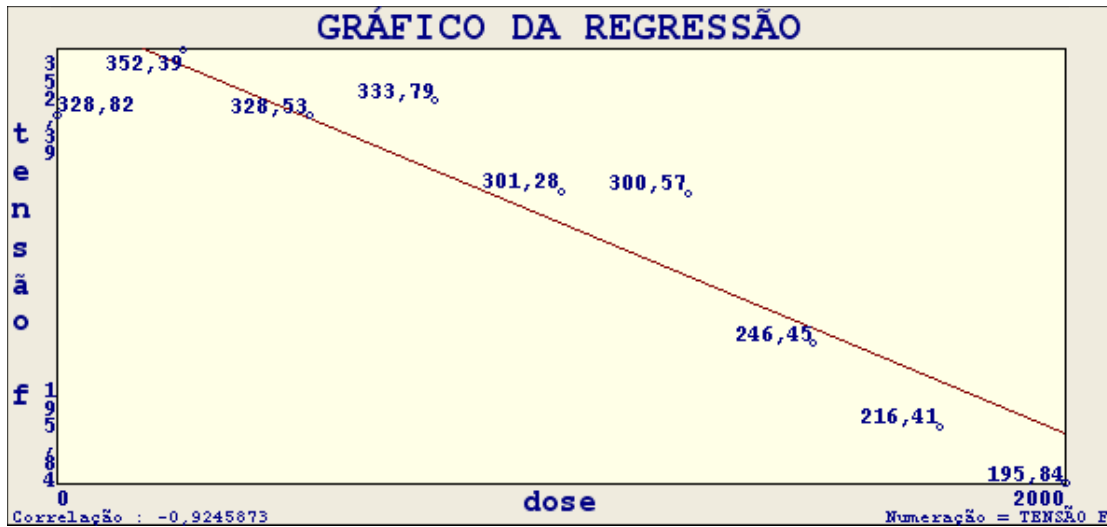


FIG. 4.19 – Gráfico da regressão linear simples da tensão máxima em flexão para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

4.3.3 Impacto Charpy

Os resultados dos ensaios de impacto, em função da dose de radiação, estão apresentados na TAB. 4.10 e a FIG. 4.20. O APÊNDICE 7 apresenta os resultados individuais de todos os corpos de prova ensaiados.

Alguns corpos de prova ensaiados em impacto Charpy não romperam completamente, permanecendo as duas partes do material unidas por camadas delaminadas. Até a dose de 1500 kGy, os resultados indicaram uma oscilação no aumento da energia absorvida, com variações de até 16% em relação ao material “como recebido”; exceto para a dose de 250 kGy que apresentou a mesma magnitude. Nas doses subseqüentes, foi verificada uma ampliação deste aumento da energia absorvida da ordem de até 47%. Esta ampliação da tenacidade está associada a delaminação verificada nos ensaios nas doses 1750 e 2000 kGy, concordante com o comportamento observado no ensaio de tração; sugerindo que a

cisão das cadeias pode criar defeitos (vazios) e iniciar trincas. Outro aspecto que pode ser considerado é a concentração de tensões na interface devido à expansão ou a retração da resina com os movimentos de relaxações junto às fibras.

TAB 4.10 – Variação da energia absorvida obtida em ensaio de impacto Charpy para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

Dose (kGy)	Energia (J)
“como recebido”	74,01
250	73,88
500	81,21
750	80,54
1000	85,50
1250	79,62
1500	85,71
1750	95,78
2000	108,69

A variabilidade dos resultados, inferida por estatística descritiva, indicou que a energia absorvida apresenta correlação na regressão igual a 0,8738; não permitindo estabelecer uma função que represente o comportamento do aumento da energia absorvida com o aumento da dose de radiação sem ressalvas.

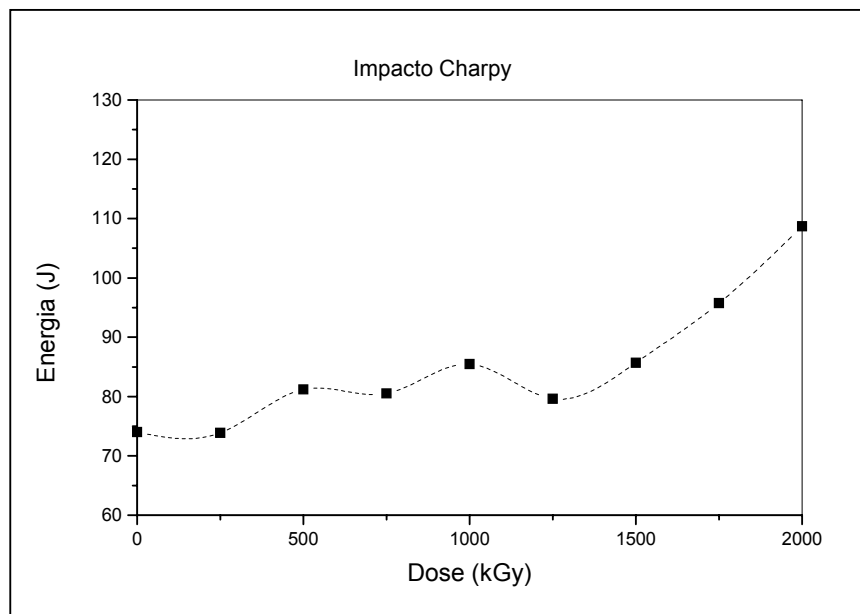


FIG. 4.20 – Variação da energia absorvida obtida em ensaio de impacto Charpy para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

4.3.4 Dureza Rockwell

Os resultados dos ensaios de dureza, em função da dose de radiação, estão apresentados na TAB. 4.11 e a FIG. 4.21. O APÊNDICE 8 apresenta os resultados individuais de todos os corpos de prova ensaiados.

Até a dose de 1000 kGy, os resultados indicaram uma redução contínua da dureza, com variações de até 9% em relação ao material “como recebido”. Nas doses mais elevadas, esta redução da dureza oscila entre 4% e 6% em relação ao material “como recebido”, mostrando uma pequena recuperação. Estes resultados, podem ser atribuídos a cisão das moléculas que conduz a aumentos na viscoelasticidade e na plasticidade da resina epoxídica [NISHIURA], permitindo maior penetração do indentador com conseqüente aumento na compliância do compósito.

TAB 4.11 – Valores de dureza Rockwell medianos para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

Dose (kGy)	Dureza (HRM)
“como recebido”	81
250	79
500	78
750	75
1000	74
1250	77
1500	76
1750	78
2000	76

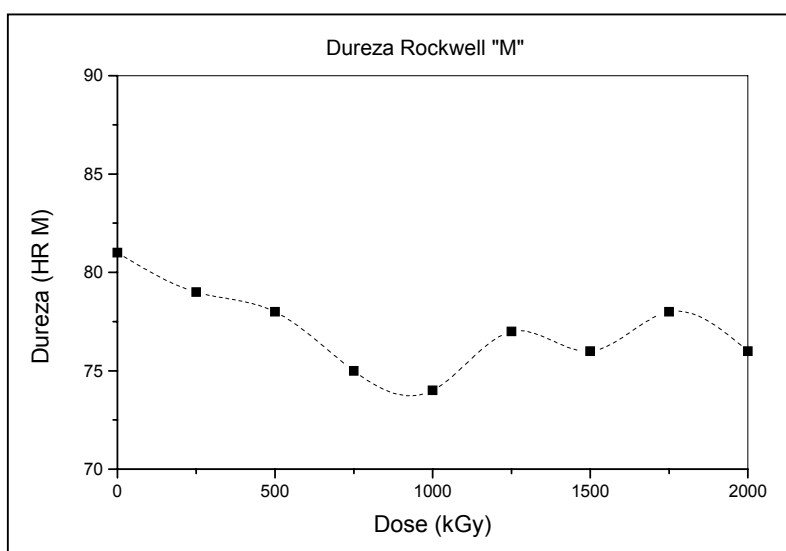


FIG. 4.21 – Valores de dureza Rockwell medianos para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

A variabilidade dos resultados, inferida por estatística descritiva, indicou que a dureza apresenta correlação na regressão igual a $-0,5314$; não permitindo estabelecer uma função que represente o comportamento da redução da dureza com o aumento da dose de radiação sem ressalvas.

4.3.5 Análise dos resultados do comportamento mecânico

O comportamento mecânico do laminado foi modificado pela irradiação gama ao ar. A FIG. 4.22 mostra as regressões obtidas para cada variável dependente, ressaltando as já comentadas restrições para se estabelecer funções representativas para todas elas; e a FIG 4.23 apresenta as curvas originais destas variáveis.

Verifica-se que o limite de resistência em tração mantém-se praticamente constante com a irradiação gama, enquanto que a resistência em flexão diminui com o aumento da dose de radiação. Ao mesmo tempo pode ser observado que o alongamento, tanto em tração como em flexão, aumenta com o crescimento da dose. Assim pode-se afirmar que a exposição à radiação gama produz, no laminado, uma redução na resistência com o conseqüente aumento nas características plásticas. Este comportamento mecânico pode ser interpretado considerando que a matriz do laminado é modificada pela exposição à radiação gama. A irradiação do laminado, ao produzir, na resina epoxídica, cisão das cadeias, reduz as ligações químicas responsáveis pela união da matriz com o reforço. Em conseqüência, reduz a compatibilização da matriz epoxídica com a fibra de vidro, o que diminui a adesão interfacial, facilitando a separação das mesmas e reduzindo a resistência da interface, tornando mais provável a ocorrência de delaminação das camadas do laminado.

No ensaio de flexão, onde a carga é aplicada lentamente, a delaminação das camadas torna mais flexível o laminado, facilitando o seu dobramento e reduz, em conseqüência, a sua resistência à flexão.

No ensaio de impacto Charpy, onde o carregamento é dinâmico, ocorre um aumento da tenacidade do laminado, pois a energia de impacto é absorvida pela propagação das trincas ao longo das interfaces.

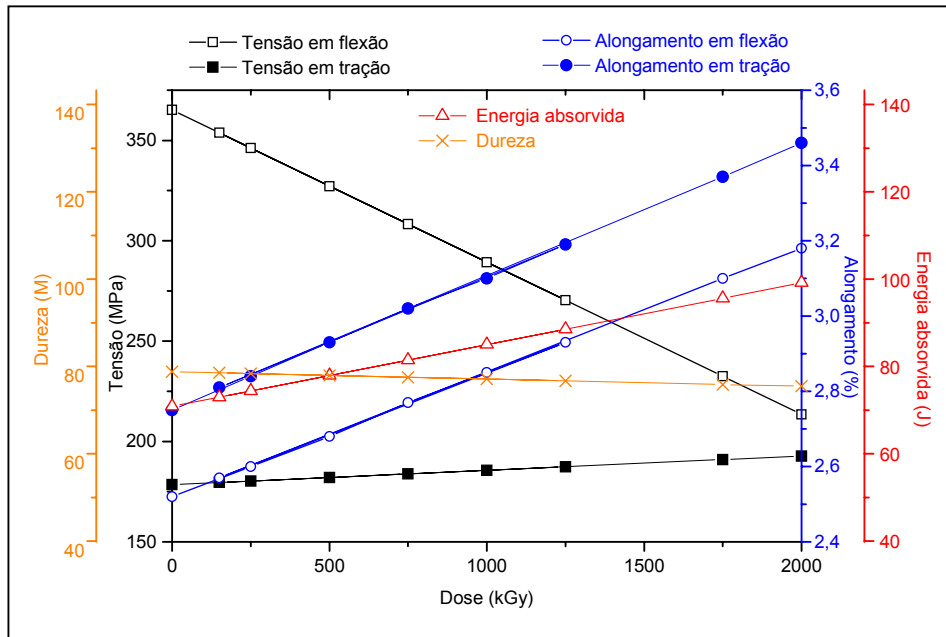


FIG. 4.22 – Alteração das variáveis dependentes (tensão e alongamento na flexão; tensão e alongamento na tração; energia absorvida e dureza) por regressão linear simples para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após a irradiação.

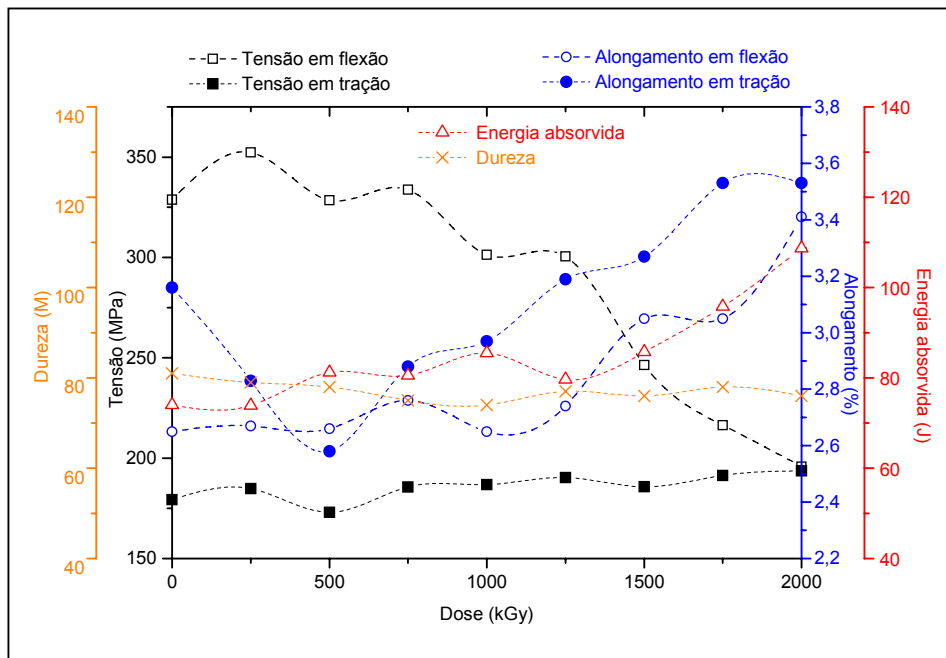


FIG. 4.23 – Alteração das variáveis tensão e alongamento na flexão; tensão e alongamento na tração; energia absorvida e dureza para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após a irradiação.

4.4 Análise fratográfica

A análise fratográfica das superfícies de fratura das amostras rompidas por meio de esforços mecânicos pode fornecer informações importantes a respeito da natureza dos processos de falha envolvidos. Uma interpretação adequada dos aspectos topográficos observados nestas superfícies permite uma melhor compreensão dos mecanismos atuantes nos estágios de iniciação e de propagação da fratura.

Neste trabalho, os mecanismos de fratura do compósito de matriz epoxídica reforçada com fibra de vidro foram estudados por intermédio da análise fratográfica de corpos de prova dos ensaios mecânicos, realizada por exame visual e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.4.1 Exame visual

As FIGs. 4.24 a 4.26 apresentam o aspecto macroscópico dos corpos de prova do compósito, não-irradiado e irradiado ao ar, após os ensaios mecânicos (tração, flexão e impacto) mostrando, claramente, que a irradiação gama produziu mudanças no comportamento mecânico. A irradiação do compósito ao degradar a resina epoxídica reduz as ligações químicas responsáveis pela união da matriz com o reforço. Em consequência, reduz a compatibilização da matriz epoxídica com a fibra de vidro, o que diminui a adesão entre a matriz e a fibra, facilitando a separação das mesmas e reduzindo a resistência na interface, tornando mais provável a ocorrência de delaminação no compósito.

Observa-se nos corpos de prova ensaiados, independentemente do tipo de teste (tração, flexão ou impacto), que, no entorno da região de aplicação da solicitação mecânica, ocorre, de modo geral, uma mudança na coloração do material, que fica mais claro. Esta mudança de cor sugere que a deformação macroscópica do ma

Tração

Microfotografias típicas das superfícies de fratura de corpos de prova de tração do compósito estão mostradas nas FIGs. 4.27 a 4.29 e apresentam elementos característicos dos mecanismos de fratura, de acordo com critérios clássicos para a sua identificação e classificação. A maior planicidade das superfícies (P) de fratura com o crescimento da dose de irradiação indica que ocorre um aumento na degradação do material.

O exame por SEM dos corpos de prova do compósito ensaiados em tração não-irradiado e irradiado com as doses menores (250 e 500 kGy), mostra que nestas condições o material falhou predominantemente por fratura no plano da matriz epoxídica; mostrando uma boa adesão entre a fibra e a matriz. A matriz epoxídica apresenta um tipo misto de fratura com áreas planas e regiões com deformação plástica localizada. Observa-se a ocorrência de regiões de trincamento secundário que apresentam, no seu interior, trincas radiais que se iniciaram, provavelmente, nos microfissuramentos existentes e se propagaram conforme indicado pelas marcas de rios (MR) a partir da interface fibra-matriz. Isto pode ocorrer em face da existência de tensões residuais provenientes da diferença dos módulos de elasticidade dos dois componentes. Observa-se, ainda, que as fibras se apresentam recobertas pela resina, fraturaram transversalmente e com uma pequena tendência para a ocorrência de “saca-fibra” (SF). Estas observações confirmam a boa aderência fibra-matriz nestas condições de tratamento, sugerindo que o compósito deverá apresentar boas propriedades mecânicas como indicado pelos resultados do ensaio de tração.

A FIG. 4.27 apresenta micrografias típicas das superfícies de fratura do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, ensaiado em tração, de “como recebido” até a dose de 500 kGy.

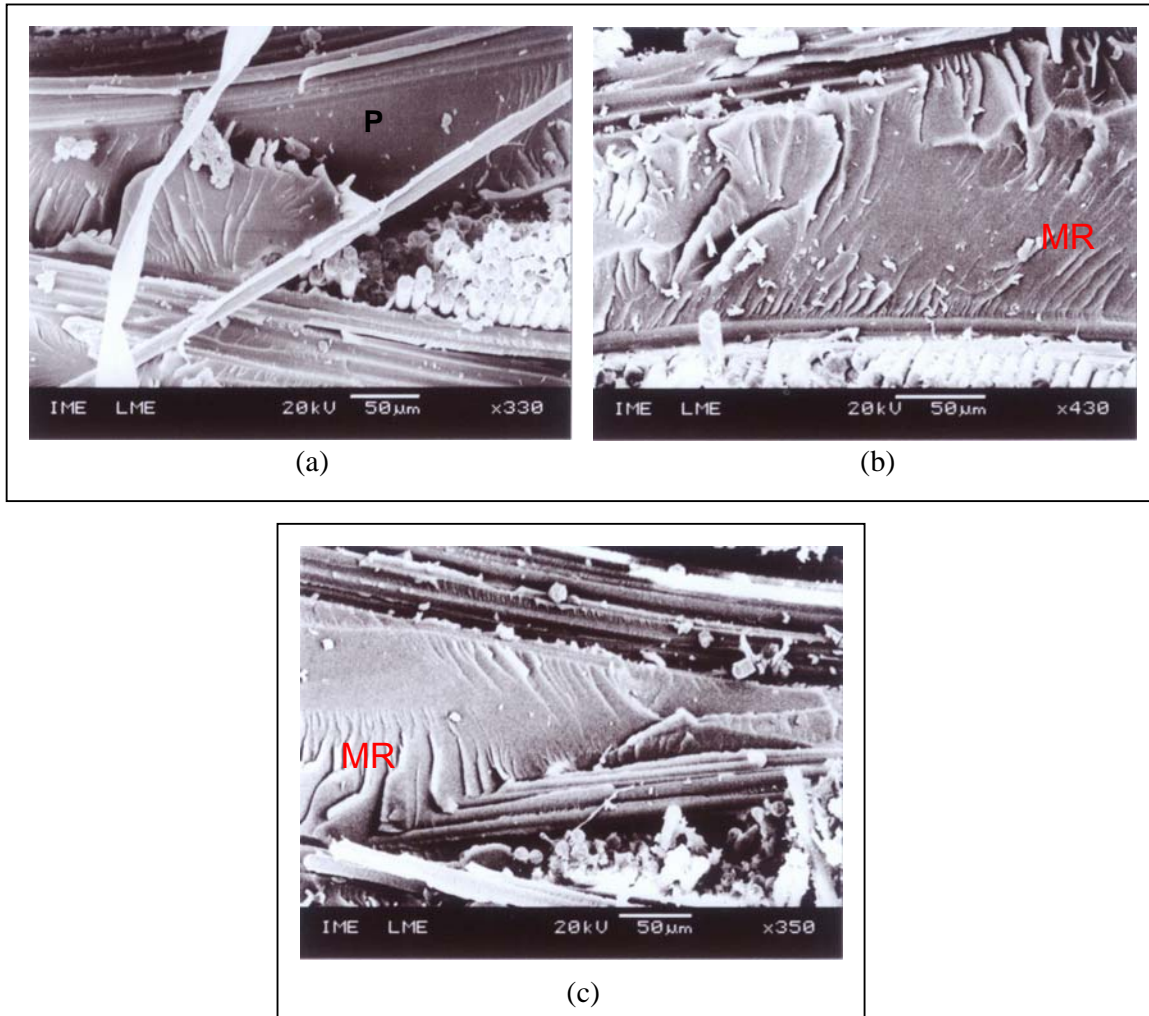


FIG 4.27 - Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, após o ensaio de tração: (a) “como recebido” (0kGy); (b) irradiado com 250kGy; (c) irradiado com 500kGy.

Os subseqüentes aumentos da dose de radiação, entre 750 e 1250 kGy, não modificaram sensivelmente o mecanismo de fratura do compósito que falhou, também, por fratura no plano da matriz, mas com uma maior ocorrência de “saca-fibra”. Todavia, após exposição a estas maiores doses, observa-se que a matriz epoxídica apresenta uma superfície de fratura mais plana com áreas de clivagem e trincas. Verifica-se, também, a existência de trincamentos secundários e ramificações dos planos de clivagem que resultaram do corte desses planos pela propagação da trinca principal. Estas modificações na topografia de fratura indicam que a exposição à radiação gama nessas doses intermediárias altera o

comportamento na fratura da matriz, tornando-a mais frágil. Embora o mecanismo de fratura do compósito não tenha sido praticamente modificado, a maior fragilidade observada na matriz sugere que o compósito deva apresentar menores propriedades em tração. Todavia, observou-se que a resistência manteve-se praticamente constante, o que pode ser devido a ocorrência de delaminação no laminado.

A FIG. 4.28 apresenta micrografias típicas das superfícies de fratura do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, ensaiado em tração, nas doses de 750 até 1250 kGy.

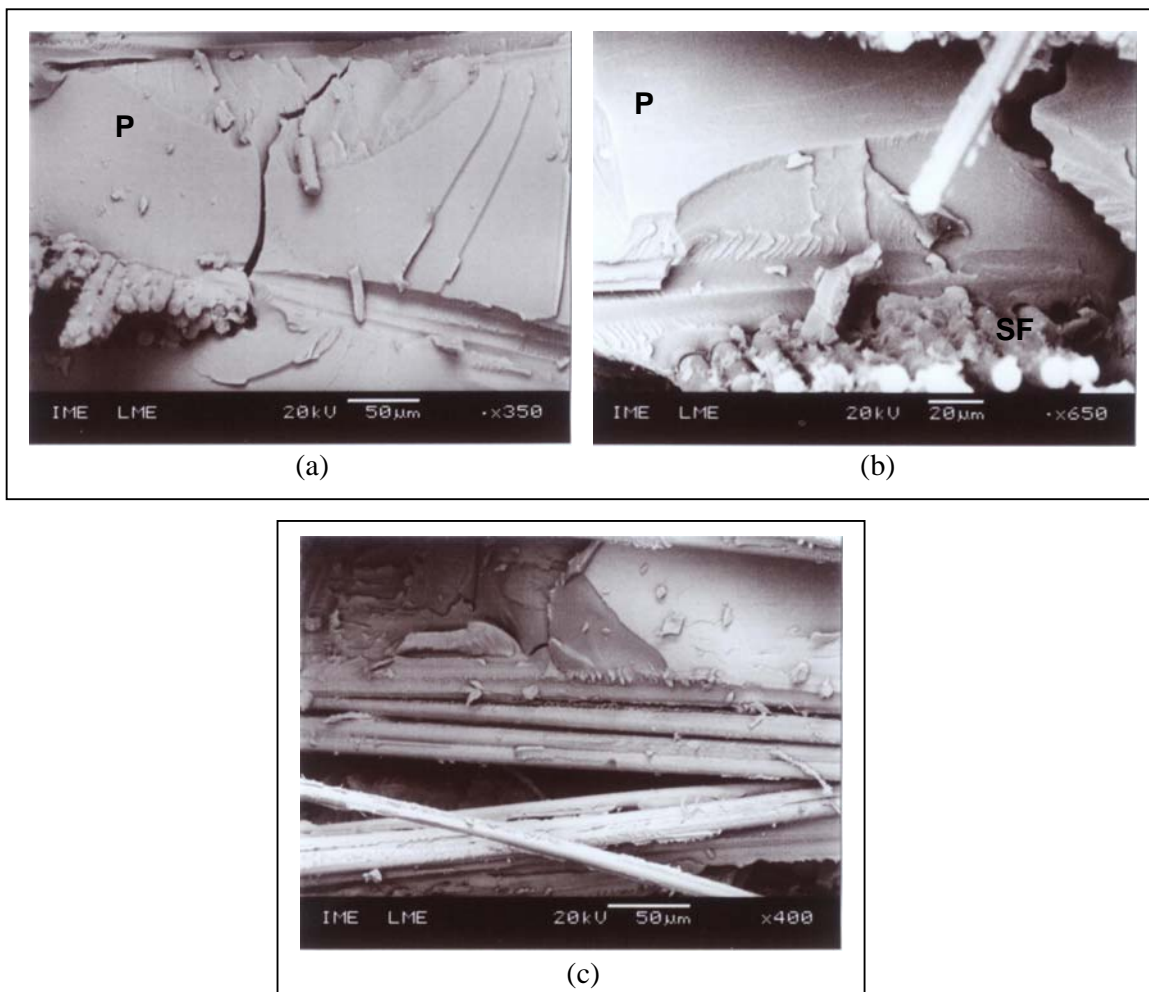


FIG. 4.28 - Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de tração, do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, irradiado com: (a) 750kGy; (b) 1000kGy; (c) 1250kGy.

Os compósitos fraturados sob tração e irradiados com as doses mais elevadas, de 1500 a 2000 kGy, apresentam superfícies de fratura com aspectos topográficos típicos de um mecanismo de fratura frágil. A matriz epoxídica apresenta superfícies planas com marcas de rios, sem deformação plástica evidente, caracterizando uma fratura frágil. Verifica-se, ainda, que a irradiação gama nestas doses mais elevadas reduz a compatibilidade entre a fibra de vidro e a matriz epoxídica. As fibras, embora parcialmente recobertas por uma camada de resina {FIG. 4.29(d) e 4.29(e)}, foram sacadas para fora da matriz conforme indicado pelas corrugações paralelas, ‘vales’ e ‘picos’, existentes na matriz {FIG. 4.29(f)}; que mostram uma completa separação entre a matriz e a fibra devido à redução da adesão interfacial.

Verifica-se, ainda, a existência de pequenas partículas distribuídas randomicamente nas superfícies de fratura, observando-se nos aumentos maiores a ocorrência de microcavidades, principalmente no material irradiado com a dose mais elevada de 2000 kGy {FIG. 4.29(c)}. Estes aspectos resultam, provavelmente, da degradação produzida na matriz epoxídica pela exposição à radiação gama; conforme indicado pelos ensaios físico-químicos. Estas observações mostram que, embora exista uma boa compatibilidade entre os componentes do compósito, a irradiação com doses mais elevadas degrada a matriz epoxídica e reduz a adesão fibra-matriz, prejudicando dessa maneira a capacidade que a matriz polimérica tem de transferir a carga aplicada à fibra.

A FIG. 4.29 apresenta micrografias típicas das superfícies de fratura do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, ensaiado em tração, de 1500 a 2000 kGy.

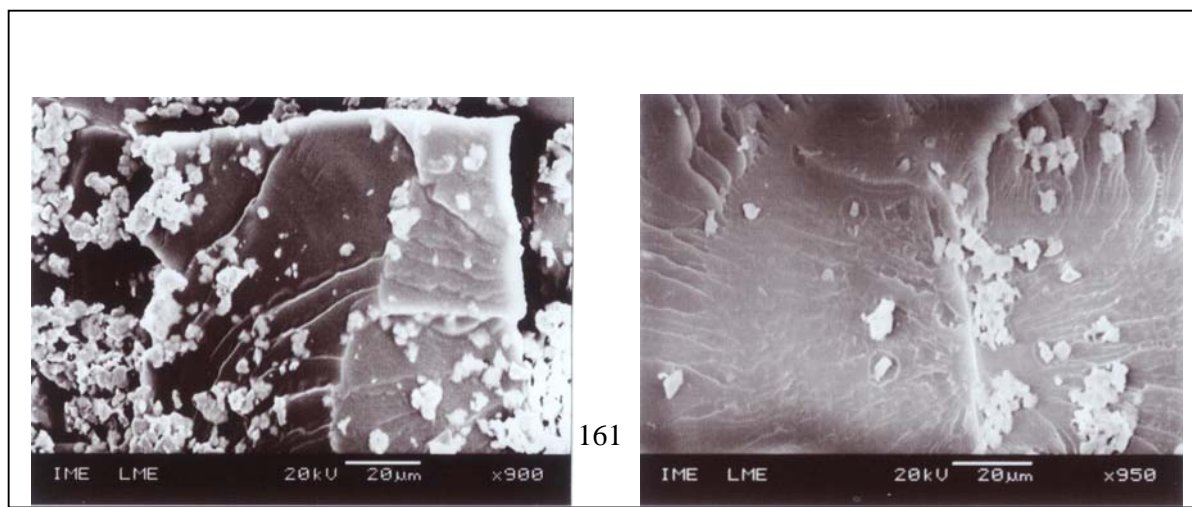


FIG. 4.29 - Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de tração, do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, irradiado com: (a) 1500kGy; (b) 1750kGy; (c) 2000kGy; (d) 1500kGy (outra região); (e) 1750kGy (outra região); (f) 2000 kGy (outra região).

(continua)

(a)

(b)

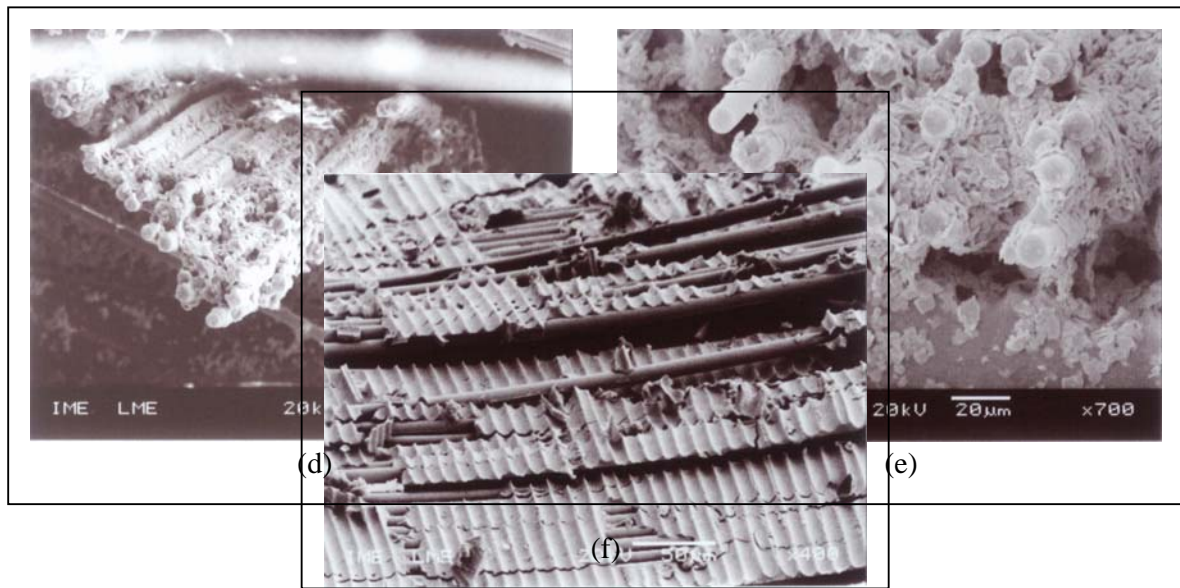
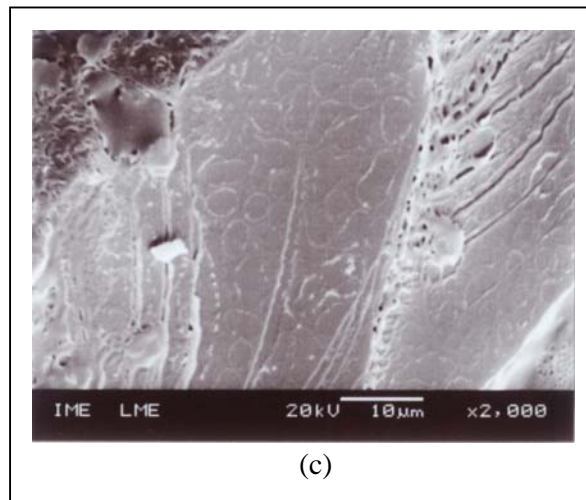


FIG. 4.29 (cont.) - Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de tração, do compósito de resina epoxídica reforçado por fibra de vidro, irradiado com: (a) 1500kGy; (b) 1750kGy; (c) 2000kGy; (d) 1500kGy (outra região); (e) 1750kGy (outra região); (f) 2000 kGy (outra região).

4.4.3 Flexão

Microfotografias típicas das superfícies de fratura de corpos de prova de flexão do compósito estão apresentadas nas FIGs. 4.30 a 4.33, indicando que o material apresenta, em flexão, um comportamento na fratura semelhante ao observado quando submetido a esforços de tração.

A FIG. 4.30 mostra aspectos das superfícies de fratura de corpos de prova fraturados em flexão; podendo-se observar que o aumento da dose de radiação gama não modifica, de maneira substancial, o modo de fratura macroscópico.

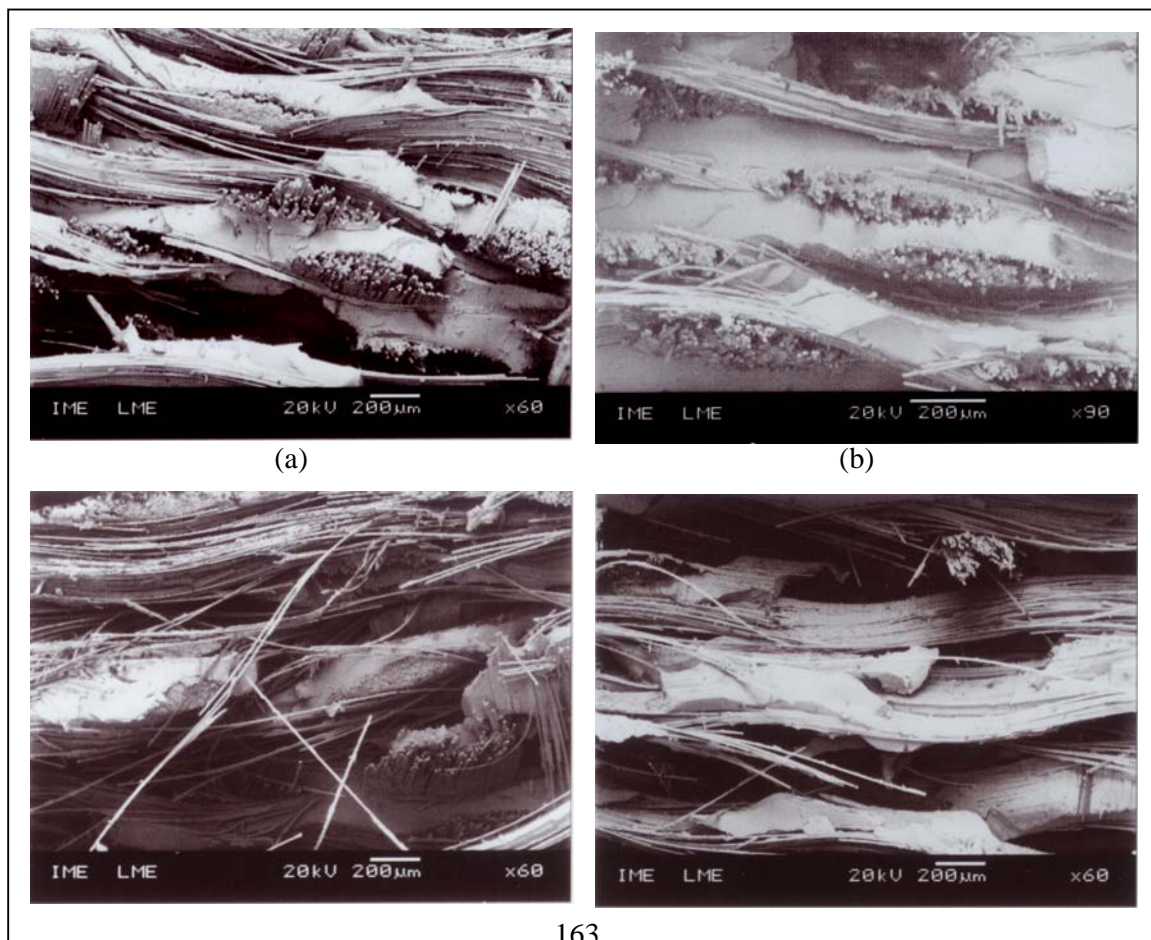


FIG. 4.30 - Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de flexão, do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro irradiado com: (a) 500kGy; (b) 1000kGy; (c) 1250kGy; (d) 1500kGy.

Todavia, em maiores aumentos, é possível identificar as modificações que ocorrem no mecanismo de fratura dos compósitos. A FIG. 4.31 apresenta microfotografias, por SEM, das superfícies de fratura de corpos de prova de flexão do compósito para cada dose de radiação gama; observa-se que o “saca-fibra” e a degradação da matriz epoxídica, notadamente na interface onde ocorre o descolamento das fibras, aumentam com a dose de radiação.

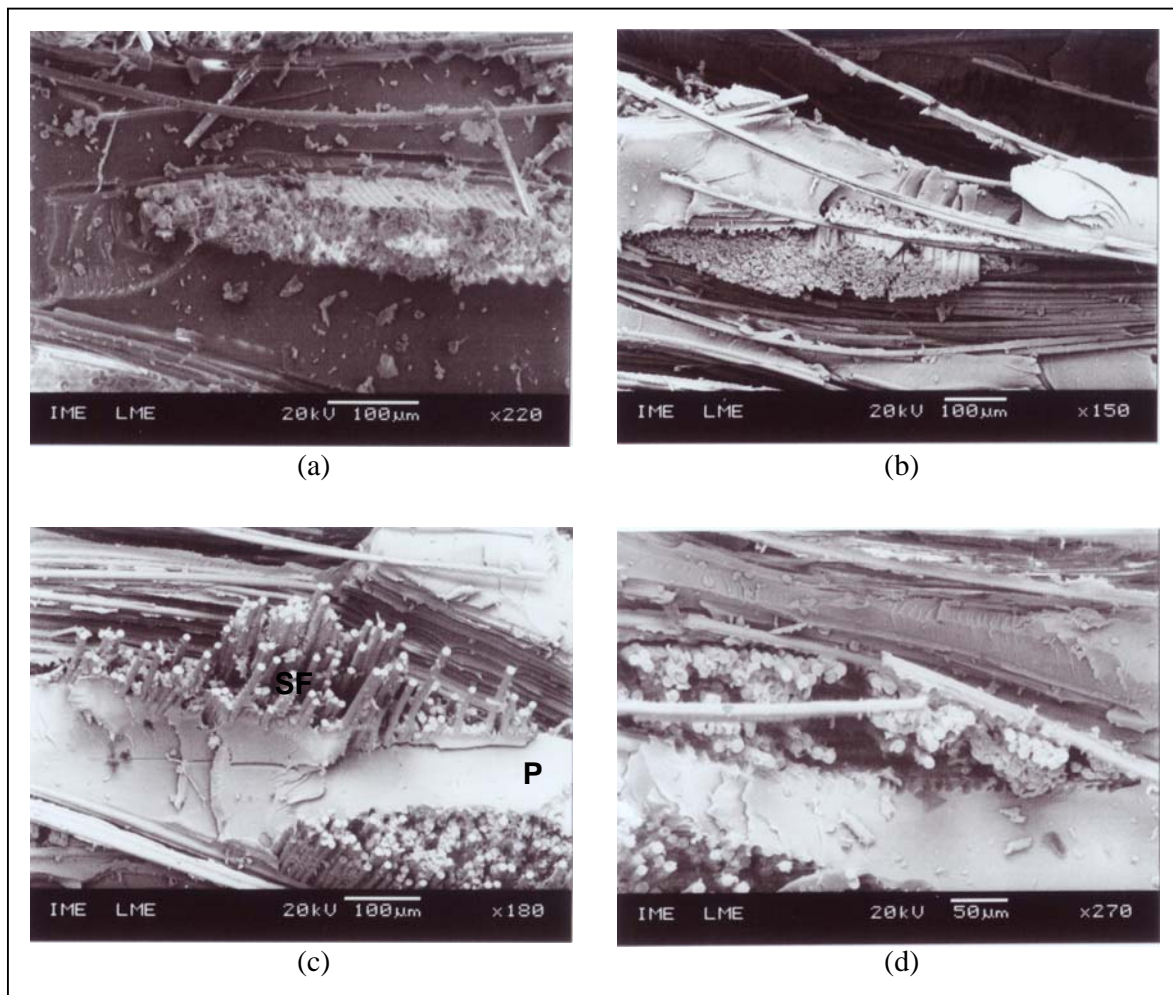


FIG. 4.31 - Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de flexão, do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após a

irradiação: (a) “como recebido”; (b) 250kGy; (c) 500kGy; (d) 750kGy; (e) 1000kGy; (f) 1250kGy; (g) 1500kGy; (h) 1750kGy; (i) 2000kGy.

(continua)

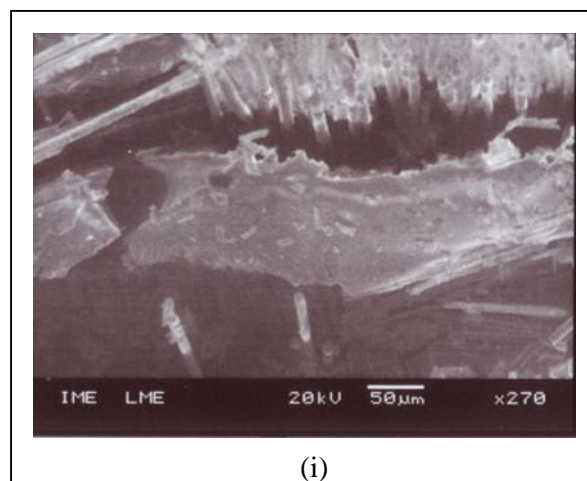
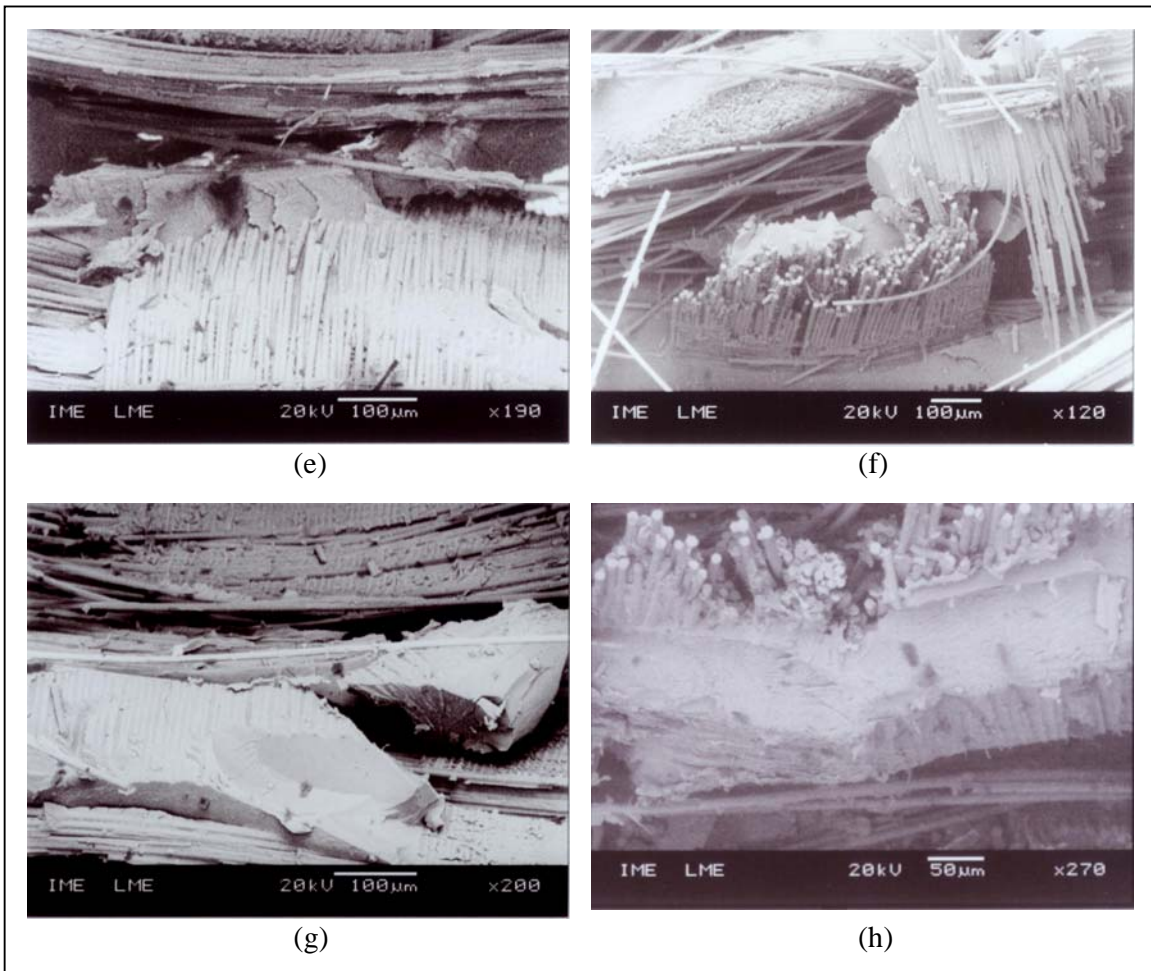
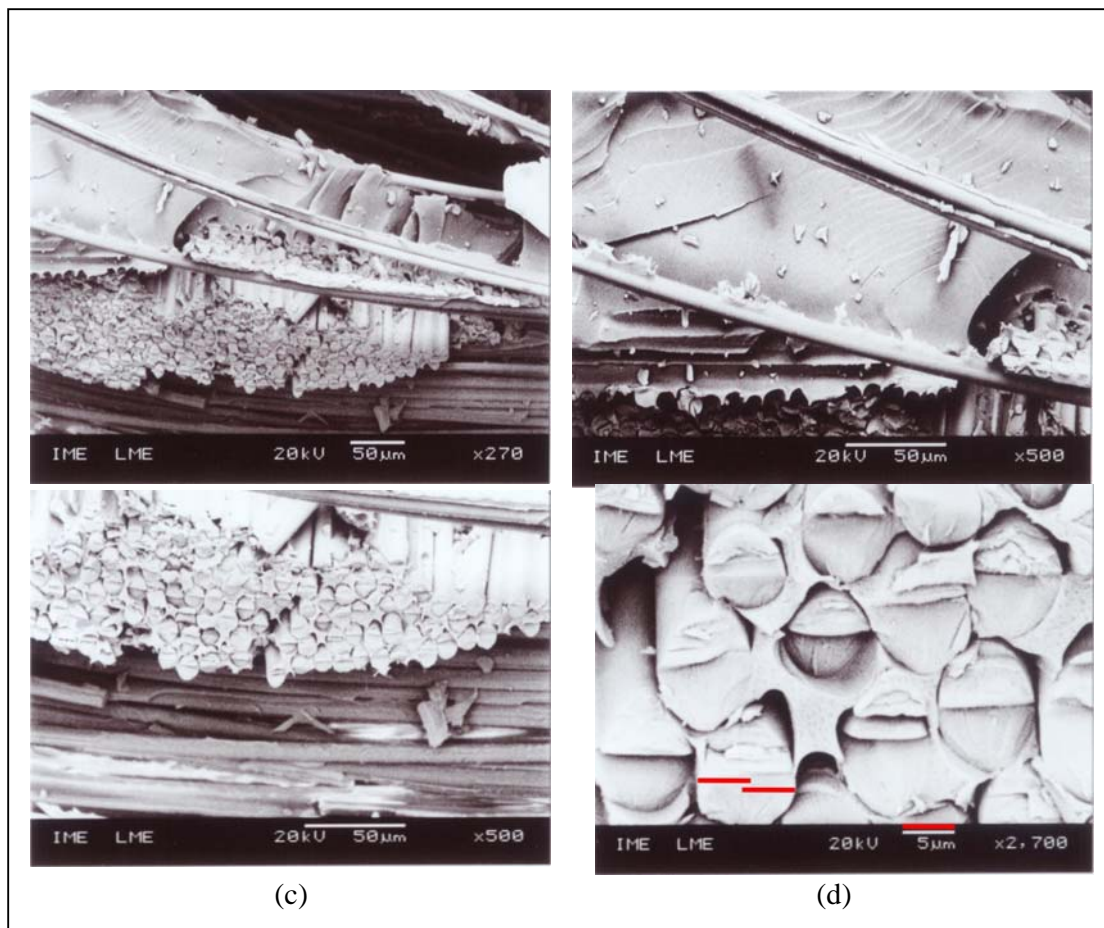


FIG. 4.31 (cont.) - Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de flexão, do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após a irradiação: (a) “como recebido”; (b) 250kGy; (c) 500kGy; (d) 750kGy; (e) 1000kGy; (f) 1250kGy; (g) 1500kGy; (h) 1750kGy; (i) 2000kGy.

A FIG. 4.32 mostra que, de uma maneira geral, pode-se afirmar que o compósito irradiado com menores doses possui uma boa adesão fibra-matriz e que a sua falha ocorre no plano da matriz epoxídica. A FIG. 4.32(d) mostra que a seção reta da fibra,



de conformação cilíndrica, tem, aproximadamente, 10 µm de diâmetro.

FIG. 4.32 - Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de flexão, do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, irradiado com 250kGy, com aumentos diferentes: (a) 270x, vista geral; (b) 500x, vista da matriz; (c) 500x, vista da fibra; (d) 2700x, detalhe da fibra.

A exposição a maiores doses de radiação gama reduz a adesão interfacial e aumenta a degradação do material. A FIG. 4.33 mostra que as superfícies de fratura das amostras irradiadas com doses maiores apresentam áreas de clivagem, trincas, “marcas de rios” e “saca-fibra”; aspectos típicos de um mecanismo de fratura frágil.

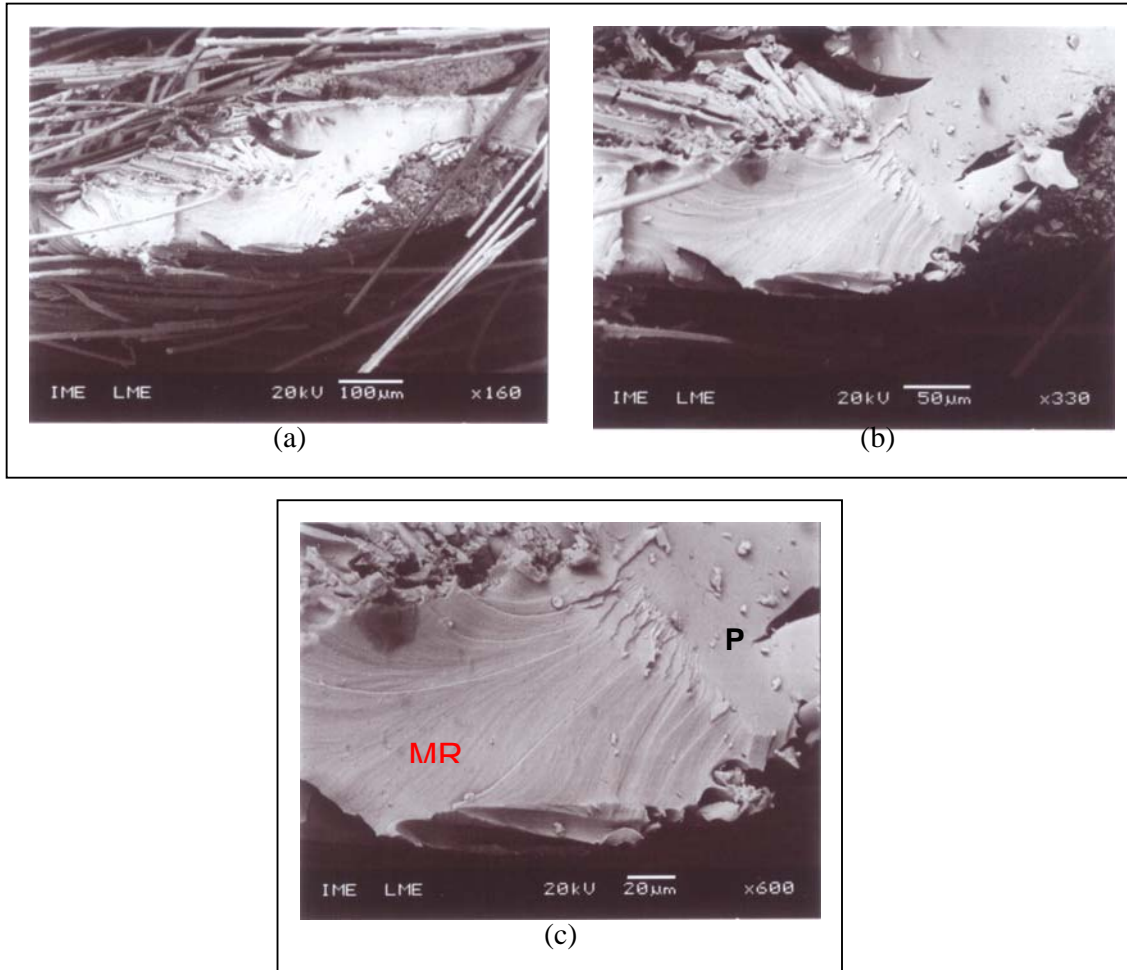


FIG. 4.33 - Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de tração, do compósito de resina epoxídica reforçado por fibra de vidro, irradiado com 1250kGy, com aumentos diferentes: (a) 160x, vista geral; (b) 330x, vista da matriz e das fibras; (c) 600x, detalhe da matriz.

Estas observações permitem afirmar que a resistência mecânica em flexão do compósito tende a diminuir com o aumento da dose de radiação.

4.4.4 Impacto Charpy

As FIGs. 4.34 e 4.35 apresentam os aspectos microscópicos das superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto Charpy do laminado compósito, antes e após irradiação. O exame por SEM dessas superfícies mostra uma série de aspectos microscópicos que caracterizam os mecanismos de fratura e que estão relacionados com a energia absorvida no impacto. Verifica-se que ocorreu uma mudança no modo de fratura do compósito com o aumento da dose de radiação. As amostras irradiadas com doses de até 1500 kGy fraturaram, praticamente, sem ou com muito pouca delaminação, enquanto que as irradiadas com as doses mais altas, 1750 e 2000 kGy, apresentaram extensa delaminação.

A FIG. 4.34 apresenta microfotografias, por MEV, representativas das superfícies de fratura, após o ensaio de impacto Charpy, de corpos de prova do compósito não irradiado, “como recebido”, e dos irradiados com doses de até 1500 kGy.

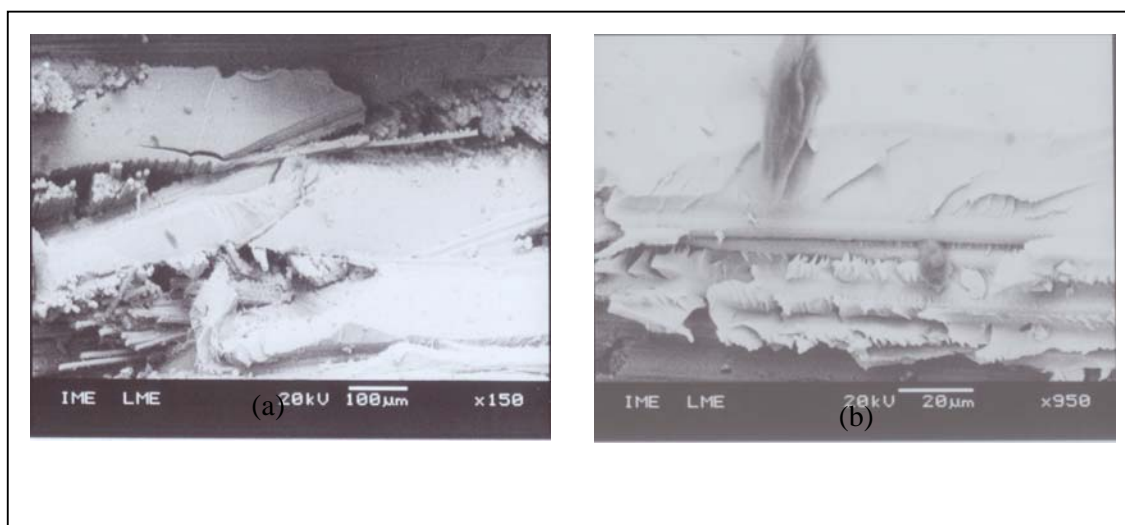


FIG. 4.34 - Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de impacto, do compósito de resina epoxídica e fibra de vidro, antes e após irradiação: (a) “como recebido” (0kGy); (b) detalhe de (a); (c) 250kGy; (d) 500kGy; (e) 750kGy; (f) 1000kGy; (g) 1250kGy; (h) 1500kGy.

(continua)

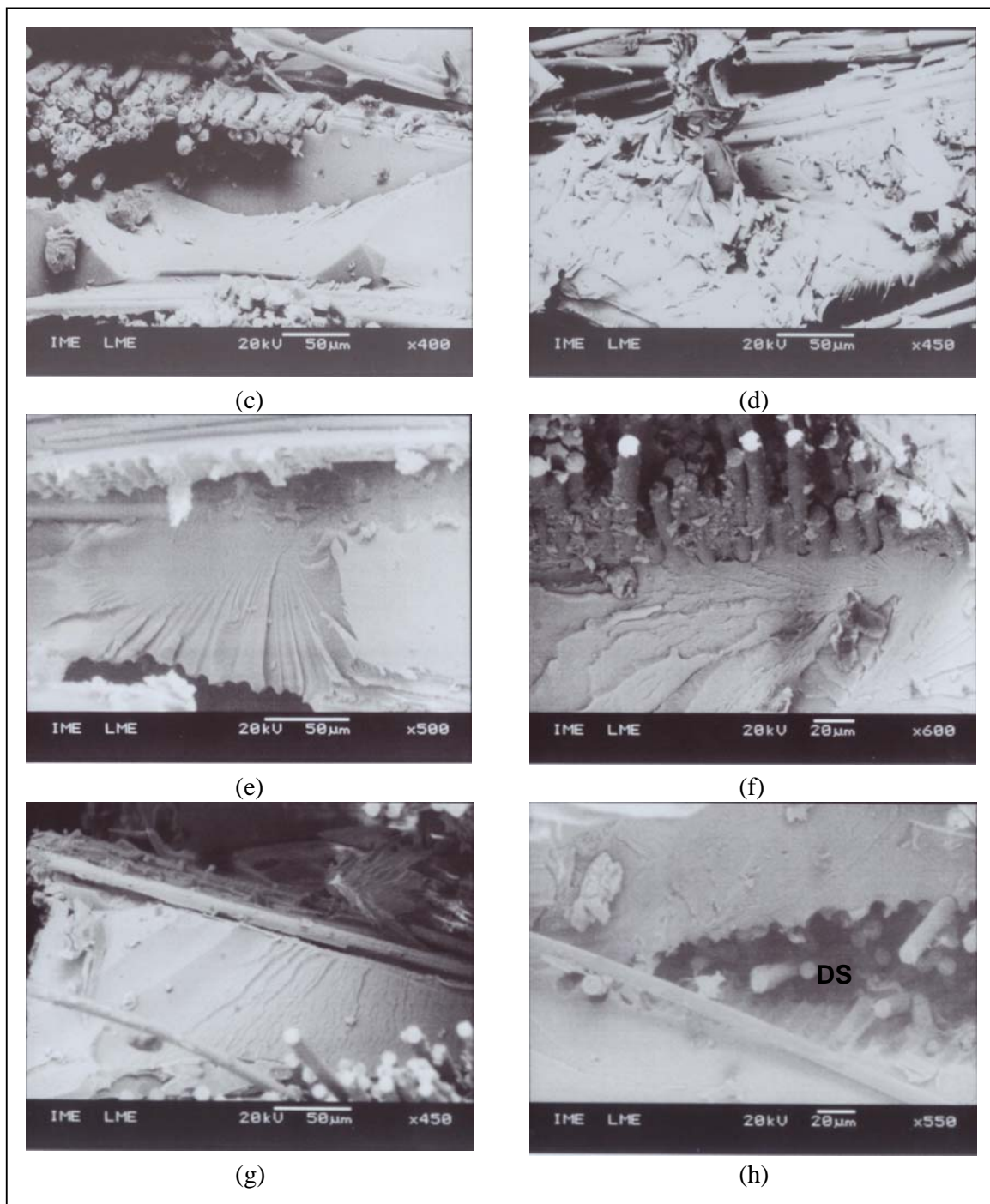


FIG. 4.34 (cont.) - Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de impacto, do compósito de resina epoxídica e fibra de vidro, antes e após irradiação: (a) “como recebido” (0kGy); (b) detalhe de (a); (c) 250kGy; (d) 500kGy; (e) 750kGy; (f) 1000kGy; (g) 1250kGy; (h) 1500kGy.

Verifica-se que a matriz epoxídica, independentemente da dose de radiação, falhou em diversas regiões apresentando superfícies de fratura planas com áreas de clivagem e “marcas de rios”. Verifica-se, ainda, que as fibras de vidro foram arrancadas da matriz, “saca-fibra”, e se apresentam distribuídas com diversas orientações na superfície da matriz. O processo de “saca-fibra” decorre do descolamento (DS) da fibra da matriz quando o material está submetido a forças cisalhantes. Observa-se que a planicidade das superfícies de fratura da matriz aumenta com o crescimento das doses, mostrando um aumento na fragilidade da resina epoxídica, pois uma superfície de fratura mais plana e polida indica uma menor absorção de energia.

Estes aspectos morfológicos confirmam os resultados do ensaio de impacto Charpy, onde os corpos de prova dos compósitos irradiados com as maiores doses apresentaram uma menor absorção de energia no impacto.

A FIG. 4.35 apresenta microfotografias, por MEV, das superfícies de fratura de corpos de prova dos compósitos irradiados com as doses maiores (1750 e 2000 kGy), após o ensaio de impacto.

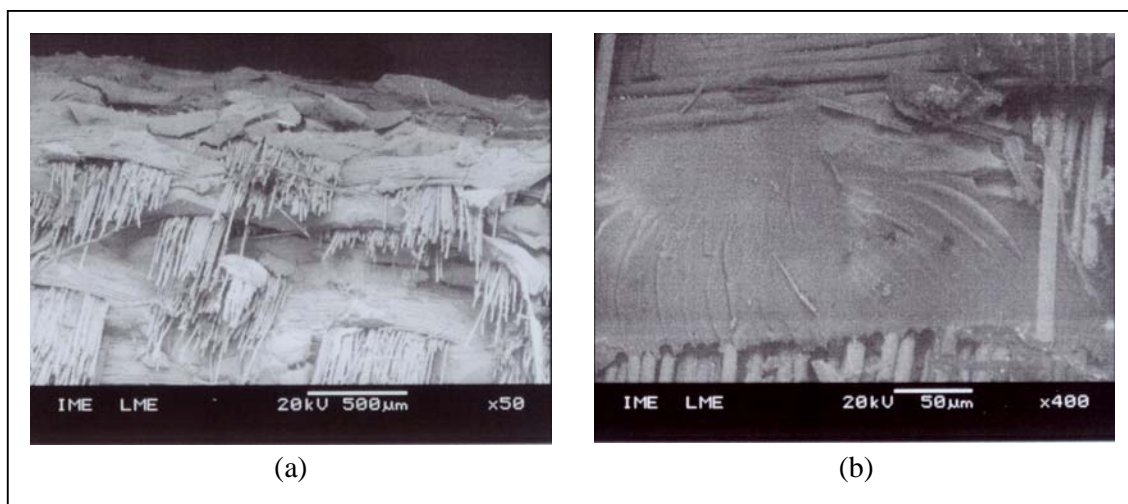


FIG. 4.35 - Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de impacto, do compósito de resina epoxídica e fibra de vidro, após irradiação: (a) 1750kGy;

(b) 1750kGy, detalhe da matriz; (c) 1750kGy, detalhe da fibra; (d) 2000kGy; (e) 2000kGy, detalhe da matriz; (f) 2000kGy, detalhe da fibra.

(continua)

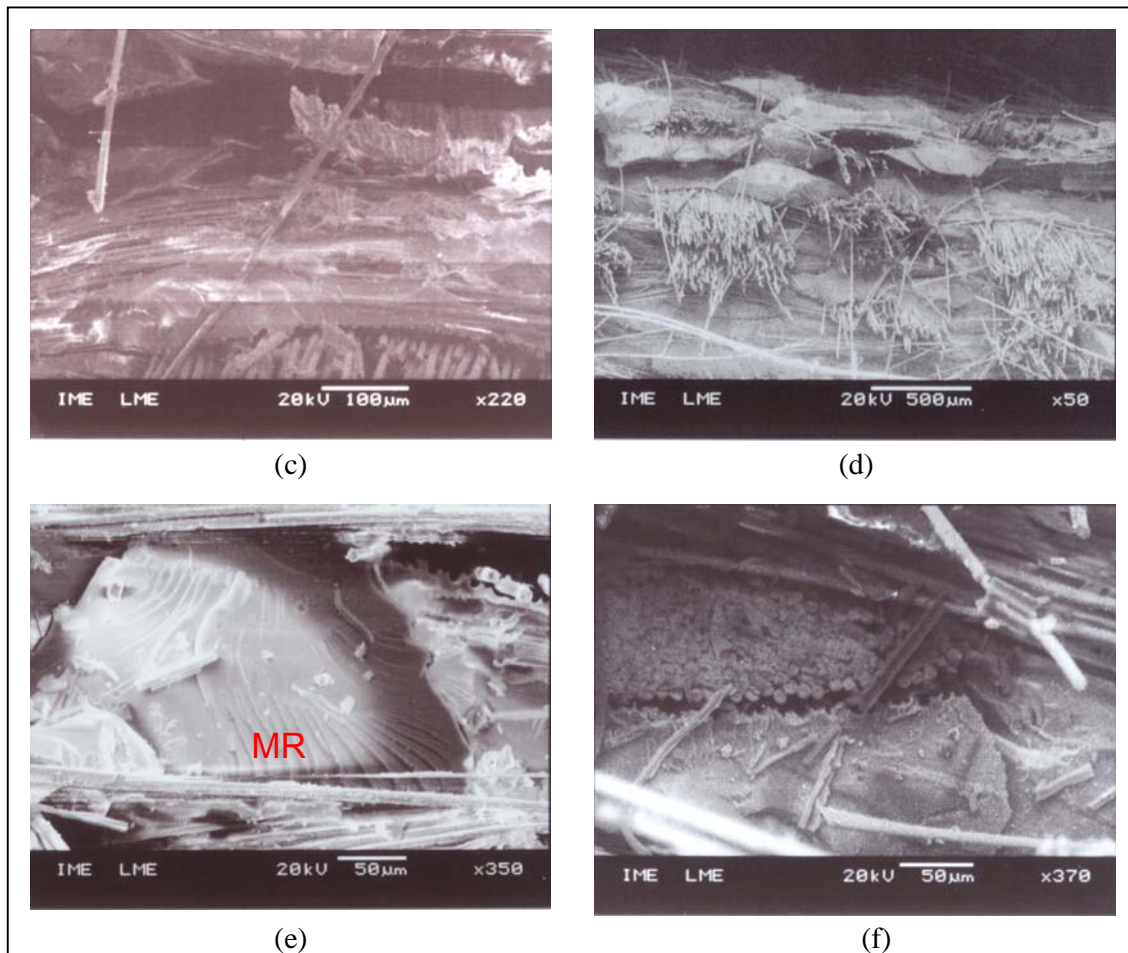


FIG. 4.35 (cont.) - Fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura, após o ensaio de impacto, do compósito de resina epoxídica e fibra de vidro, após irradiação: (a) 1750kGy; (b) 1750kGy, detalhe da matriz; (c) 1750kGy, detalhe da fibra; (d) 2000kGy; (e) 2000kGy, detalhe da matriz; (f) 2000kGy, detalhe da fibra.

Observa-se que a irradiação nestas maiores doses modifica o modo de fratura do compósito, que apresentou fratura laminar sem a separação do corpo de prova em duas partes distintas {FIGs. 4.35(a) e 4.35(d)}. A matriz epoxídica, semelhantemente ao observado nas doses menores, apresenta superfícies de fratura planas com áreas de clivagem e “marcas de rios”, mostrando que o seu modo de fratura não foi modificado pelo aumento da dose de

radiação {FIGs. 4.35(b) e 4.35(e)}. Nota-se que parte das fibras apresentaram rompimento, enquanto outras apenas se deformaram e permaneceram unindo o corpo de prova {FIGs. 4.35(c) e 4.35(f)}. Assim, embora a matriz epoxídica tenha fraturado em diversas partes, permaneceu interligada pelas fibras de vidro.

A modificação na morfologia de fratura pode ser associada ao comportamento físico-químico da resina epoxídica; pois as alterações estruturais que acontecem no polímero induzem um decréscimo na compatibilidade existente entre a resina e a fibra de vidro, reduzindo a adesão matriz-fibra, facilitando a delaminação das camadas.

A delaminação observada no compósito de matriz epoxídica reforçada por fibra de vidro exposto, nas doses de 1750 e 2000 kGy, a radiação gama pode ser atribuída a uma diminuição na energia interfacial do material. A trinca ao atingir a camada delaminada é defletida ao longo da interface, reduzindo a sua velocidade de propagação, o que provoca, em consequência, um aumento na tenacidade do compósito.

5 CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais obtidos nesta Dissertação de Mestrado fundamentada nas informações adquiridas nas referências bibliográficas, permite afirmar as seguintes conclusões:

1 – O efeito da irradiação gama no comportamento na fratura do laminado de resina epoxídica reforçada com tecido de fibra de vidro pode ser considerado ocorrer nas seguintes etapas:

- a) cisão das cadeias da matriz epoxídica;
- b) degradação da matriz epoxídica com a conseqüente redução da resistência interfacial;
- c) delaminação das camadas do laminado.

2 – A degradação do laminado aumenta com o crescimento das doses de radiação gama, podendo ser relacionada com as alterações que acontecem na estrutura molecular da resina.

3 – A irradiação gama reduz a rigidez do laminado conforme indicado pelos resultados da análise termomecânico-dinâmica (DMTA).

4 – As propriedades mecânicas do laminado de resina epoxídica reforçada com tecido de fibra de vidro são alteradas pela exposição à radiação gama ao ar, em doses de até 2000 kGy. A resistência à flexão diminui com o aumento da dose de radiação enquanto que a resistência à tração apresenta pequena variação. Esta diferença de comportamento é atribuída ao modo como as solicitações de tração e flexão agem sobre o laminado.

5 – O alongamento, tanto em tração como em flexão, aumenta com a irradiação, mas sem apresentar uma função com o crescimento da dose de radiação.

6 – A irradiação gama melhora o comportamento sob impacto, devido à ocorrência de delaminações resultantes do processo de enfraquecimento da interface fibra-matriz; não existindo, contudo, uma função com o aumento da dose de radiação.

7 – A dureza do laminado mostrou redução em face da degradação da matriz epoxídica, sem apresentar uma função com o aumento da dose de irradiação.

8 – O estudo da morfologia de fratura do laminado de resina epoxídica reforçada por fibra de vidro (GFRE) por microscopia eletrônica de varredura permite a caracterização dos mecanismos de fratura do laminado, confirmando os resultados obtidos nos ensaios mecânicos.

6 SUGESTÕES

- Estudar as propriedades analisadas nesta Dissertação de Mestrado, variando as condições de ensaio (temperatura, ambiente agressivo, espessura, velocidade de ensaio, taxa das doses etc.), de modo a se obter uma melhor compreensão da influência destas variáveis;

- Estudar, por meio de outras técnicas (conversão de radicais por ressonância magnética nuclear – NMR e oxidação por ressonância por spin eletrônicos – ESR), o comportamento do GFRE para um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos no processo de irradiação gama;

- Analisar a possível ocorrência de alterações na natureza isolante do compósito, quando exposto à radiação gama em doses de mesma magnitude, por intermédio de análise termodielétrica (DETA);

- Estabelecer uma correlação entre as alterações induzidas, pela irradiação gama, no comportamento mecânico do laminado e as induzidas pela exposição a outros agentes ambientais (tempo, radiação ultravioleta etc);

- Estudar o comportamento do laminado de resina epoxídica reforçada por fibra de vidro (GFRE) em tração por intermédio da variação da seção reta do corpo de prova para um melhor entendimento do efeito da garra nos resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-MAGID, Beckry, LOPEZ-ANIDO, Roberto, SMITH, Glenn, TROFKA, Sara. Flexure creep properties of E-glass reinforced polymers. **Composite Structures**, 2003, v. 62, p. 247-253.

AKAY, M. Aspects of dynamic mechanical analysis in polymeric composites. **Composites Science and Technology**, 47, 1993, p. 419-423.

- ALVAREZ, V. A., VALDEZ, M. E., VÁZQUEZ, A. Dynamic mechanical properties and interphase fiber/matrix evaluation of unidirectional glass fiber/epoxy composites. **Polymer Testing**, 2003, v. 22, p. 611-615.
- ASLAN, Züleyha, KARAKUZU, Ramazan, OKUTAN, Buket. The Response of laminated composite plates under low-velocity impact loading. **Composite Structures**, v. 59, 2003, p. 119-127.
- BENITO-GONZÁLES, J. The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging. **Journal of Colloid and Interface Science**, maio, 2003, v. 267, p. 326-332.
- BIBO G. A., HOGG P. J. Influence of reinforcement architecture on damage mechanisms and residual strength of glass-fibre/epoxy composite systems. **Composites Science and Technology**, fevereiro, 1998, v. 58, p. 803-813.
- CANTWELL, W. J., ROULIN-MOLONEY, A. C., KAISER, T. Fractography of unfilled and particulate-filled epoxy resins. **Journal of Materials Science**, v. 23, 1988, p. 1615-1631.
- ELETRISOL, “**Catálogo de laminados técnicos**”, São Paulo, SP, Ano ????. disponível em: <http://www.eletrisolisolantes.com.br/html/especificatec.htm> [capturado em 07 nov. 2002].
- CHAWLA, K. K. Aplicações do microscópio eletrônico de varredura no estudo da fratura em materiais, **VI Colóquio da Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica**, São Paulo, p. 52-78, 1978.
- CHAWLA, Krishan K. **Composite materials science and engineering**, ed. Springer-Verlag, 1987, 292 p. ISBN 0-387-96478-9.
- CHAWLA, K. K., AVILLES, R. R., RODRIGUES, R. R., SÁ, A. C. M., SERRA, R. G., CAVADAS, L. G. P. L. Comportamento mecânico dos conjugados de resina poliéster e fibras de carbono, kevlar-29, sisal e vidro. **Revista Brasileira de Tecnologia**, v. 9, 1978, p. 79-97.
- CLOUGH, Roger L., GILLEN, Kenneth T., DOLE, K. Radiation resistance of polymers and composites. In : **Irradiation effects on polymers**, Elsevier Science Publishers Ltd, 1991, p. 79-156. ISBN 1-85166-563-3.
- CNEN, **Conselho Nacional de Energia Nuclear**. Disponível:<http://www.cnen.gov.br/> [capturado em 07 nov. 2002].
- Curso “**Plásticos reforçados por fibras de vidro**”.

Disponível: <http://www.fibercenter.com.br/curso1.htm> [capturado em 01 dez. 2002].

D'ALMEIDA, R. M., CELLA, N. Analysis of fracture behavior of epoxy resins under impact conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v.77, 2000, p. 2486-2492.

DANTAS, Rubens Alves. **Engenharia de Avaliações: uma introdução a metodologia científica**, ed. Pini, ed. 1, 1998, p. 69-200. ISBN 85-7266-099-2.

DEBRÉ, O., NSOULI, B., THOMAS, J.-P., STEVENSON, I., COLOMBINI, D., ROMERO, M.-A. Gamma irradiation-induced modifications of polymers found in nuclear waste embedding processes. Part I: The epoxy/amine resin. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 131, 1997, p. 313-320.

DENG, Shiqiang, YE, Lin, MAI, Yiu-Wing. Influence of fibre cross-sectional aspect ratio on mechanical properties of glass fibre/epoxy composites I. Tensile and flexure behavior. **Composites Science and Technology**, agosto, 1999, v. 59, p. 1331-1339.

DONOGHUE, R. D., PETERS, P. W. M., MARCI, G. The influence of mechanical conditioning on the viscoelastic behaviour of short-fibre glass reinforced epoxy resin (GRP). **Composites Science and Technology**, abril, 1992, v. 44, p. 43-55.

DOW QUÍMICA S.A. **Formulações básicas com resinas epóxi Dow**, São Paulo, SP, 60 p.

DOW QUÍMICA S.A. **Eletrical laminates**, São Paulo, SP, 20 p.

EGUSA, S., SEGUCHI, Tadao, HAGIWARA, M., NAKAJIMA, H., SHIMAMOTO, S., KIRK, M. A., BIRTCHER, R. C. Radiation-degradation studies of the mechanical properties of polymer matrix composites used in fusion magnets. In : **Radiation effects on polymers**, 475 ACS Symposium Series, ed. American Chemical Society, 1990, p. 591-609.

EGUSA, S., KIRK, M. A., BIRTCHER, R. C. Annealing effects on the mechanical properties of organic composite materials irradiated with gamma rays. **Journal of Nuclear Materials**, v. 127, 1985, p. 146-152.

ENGEL, L., KLINGELE, H., EHRENSTEIN, G. W., SCHAPER, H. **An atlas of polymer damage**. ed. Wolfe Publishing Ltd., Munich, 1981.

FISZ, Marek. **Probability theory and mathematical statistics**. 3. ed., John Wiley e Sons, Inc., 1963, p. 64-104.

- GAO, X. L., LI, K. Damage mosaic laminate model of woven fabric composites with transverse yarn cracking and interface debonding. **Composites Science and Technology**, 2002, v. 62, p. 1821-1834.
- GARCIA, Filiberto Gonzáles. **Resinas epoxídicas modificadas com polímeros termoplásticos**. 2001. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, 2001.
- GERSTLE JR., Frank P. Composites. In : **High performance polymers and composites**, Polymers Encyclopedia Reprint Series, ed. John Wiley e Sons, 1991, p. 83-127. ISBN 0-471-54366-7.
- GILCHRIST, M. D., KINLOCH, A. J., MATTHEWS, F. L., OSIYEMI, S. O. Mechanical performance of carbon-fibre and glass-fibre-reinforced epoxy I-beams: I. Mechanical behavior. **Composite Science and Technology**, v. 56, 1996, p. 37-53.
- GONZÁLES-BENITO, J. The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging. **Journal Colloid and Interface Science**, v. 267, 2003, p. 326-332.
- GOODMAN, Sidney H. Epoxy resins. In : **Handbook of thermoset plastics**, ed. Noyes Publications, 1998, p.193-268. ISBN 0-8155-1421-2.
- GRAÇA, Mário Lima de Alencastro, D´ALMEIDA, José Roberto Moraes, DARWISH, Fathi Aref Ibrahim. Micromecanismos de fratura em resina epóxi. **Journal of the Brazil Soc. Mech. Sc.**, v.11, n. 2, 1989, p. 133-146.
- GU, W., WU, H. F., KAMPE, S. L., LU, G. Q. Volume fraction effects on interfacial adhesion strength of glass-fiber-reinforced polymer composites. **Materials Science and Engineering**, A277, 2000, p. 237-243.
- HAMERTON, I. Recent developments In epoxy resins. **Rapra Review Reports**, v. 8, n. 7, 1996, 68 p.
- HUMER, K., WEBER, H. W., TSCHEGG, E. K., GERSTENBERG, H., GOSHCHITSKII, B. N. Tensile and fracture behaviour in mode I and mode II of fibre reinforced plastics at 77K following low temperature irradiation. **Cryogenics**, v. 35, n. 11, 1995, p. 743-745.
- IBA, H., CHANG, T., KAGAWA, Y. Optically transparent continuous glass fibre-reinforced epoxy matrix composite: fabrication, optical and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, julho, 2002, v. 62, p. 2043-2052.

- JÚNIOR, Armândio Marques da Costa, ELIAS, Carlos Néilson. A influência da interface na resistência mecânica de materiais compósitos poliméricos reforçados por fibras. **Anais XI CBECIMAT**, São Paulo, 1994.
- KAWAGUCHI, Takafumi, PEARSON, Raymond A. The effect of particle-matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies: Part 1. A study on yield behavior and cohesive strength. **Polymer**, 2003, v. 44, p. 4229-4238.
- KAWAGUCHI, Takafumi, PEARSON, Raymond A. The effect of particle-matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies: Part 2. A study on fracture toughness. **Polymer**, abril, 2003, v. 44, p. 4239-4247.
- KAWAGUCHI, Takafumi, PEARSON, Raymond A. The moisture effect on the fatigue crack growth of glass particle and fiber reinforced epoxies with strong and weak bonding conditions: Part 2. A microscopic study on toughening mechanism. **Polymer**, maio, 2004, v. 64, p. 1991-2007.
- LAPP, Ralph E., ANDREWS, Howard L. **Nuclear Radiation Physics**, ed. Englewood Cliffs N. J., 2.ed, 1955, 532 p.
- KELLEHER, P. G. Reinforced thermoplastics – composition, processing and applications. **Rapra Review Reports**, v. 6, n. 6, 1993, p. 14.
- KEUSCH, S., QUECK, H., GLIESCHE, K. Influence of glass fibre/epoxy resin interface on static mechanical properties of unidirectional composites and on fatigue performance of cross ply composites. **Composites**, 1998, v. 29A, p. 701-705.
- KNOX, Charles E. Fiberglass reinforcement. In : **Handbook of composites**, ed. Van Nostrand Reinhold Company, 1980, p.136-159. ISBN
- KUDOH, H., SASUGA, T., SEGUCHI, T. High energy ion irradiation effects on mechanical properties of polymeric materials. **Radiation Physics Chemistry**, v. 48, n. 5, 1996, p. 545-548.
- KUMAR, B. G., SINGH, R. P., NAKAMURA T. Degradation of filled epoxy resin surfaces. **Composites Materials**, v. 36, 2002, p. 2713-2733.
- LEE, Henry, NEVILLE, Kris. **Handbook of epoxy resins**, ed. McGraw Hill Book Company, 1967, p. 1-1 a 1-8, 13-1 a 13-21, 14-1 a 14-51, 22-1 a 22-70. ISBN

- LEE, Stuart M. **Dictionary of composite materials technology.** ed. Technomic Publishing Company. 1989, p. 128. ISBN 87762-600-6.
- LHYMN, C., SCHULTZ, J. M. Fracture behavior of collimated thermoplastic poly(ethylene terephthalate) reinforced with short E-glass fibre. **Journal of Materials Science**, v. 18, 1983, p. 2029-2046.
- LI, X., CARLSSON, L. A., DAVIES, P. Influence of fiber volume fraction on mode III interlaminar fracture toughness of glass/epoxy composites. **Composites Science and Technology**, outubro, 2004, Article in press, p. 1-8.
- LUCAS, Elizabeth F., SOARES, Bluma G., MONTEIRO, Elisabeth. **Caracterização de polímeros**, ed. E-papers Serviços Sociais, 2001, 366 p. ISBN 85-87922-25-4.
- MACEDO, Horácio. **Dicionário de Física**, ed. Nova Fronteira, 1976, p. 84.
- MANO, Eloísa B. **Introdução a polímeros**, 2. ed., ed. Edgard Blücher Ltda. 1999, 191 p.
- MANO, Eloísa B. **Polímeros como materiais de engenharia**, ed. Edgard Blücher Ltda., 1990, p. 47 – 164. ISBN
- MCADAMS, Louis V., GANNON, John A. Epoxy resins. In : **High performance polymers and composites**, Polymers Encyclopedia Reprint Series, ed. John Wiley e Sons, 1991, p. 258-318. ISBN 0-471-54366-7.
- MEGUSAR, Janez. Low temperature fast-neutron and gamma irradiation of glass fiber-epoxy composite. Part II: Structure and chemistry. **Journal of Nuclear Materials**, v. 230, 1996, p.233-241.
- MENARD, Kevin P. **Dynamic mechanical analysis – A practical introduction**, ed. CRC Press LLC, 1995, p. 1-123. ISBN
- METTES, David G. Glass fibers. In : **Handbook of fiberglass and advanced plastics composites**, ed. Van Nostrand Reinhold Company, 1969, p. 143-181. ISBN
- MEYERS, Marc, CHAWLA, Krishan K. **Princípios de metalurgia mecânica**, ed. Edgard Blücher, 1982, p. 359-380.
- MIGUEZ SUAREZ, João Carlos. **Influência da radiação gama no comportamento na fratura de mistura de polietilenos reciclados**. 1999. Tese (Doutorado em

Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, 1999.

NAGLIS, Marcelo M. M., D'ALMEIDA, José R. M. Avaliação dos modos de falha sob impacto de compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras. **Polímeros : Ciência e Tecnologia**, janeiro/março, 1998, p. 54-60.

NICHOLLS, Robert. **Composite construction materials handbook**, ed. Prentice-Hall, Inc., 1976, p. 373-433. ISBN 0-13-164889-6.

NISHIURA, T., KATAGIRI, K., NISHIJIMA, S., OKADA, T., NAKAHARA, S. Gamma-ray irradiation effects on interlaminar tearing strength of epoxy-based FRP. **Journal of Nuclear Materials**, v. 174, 1990, p.110-117.

NORMA ASTM D3418 – **Transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry - Standard test methods for** – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1999.

NORMA ASTM D4065 – **Determining and reporting dynamic mechanical properties of plastics - Standard test methods for** – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1993.

NORMA ASTM D3039 – **Tensile properties of polymer matrix composites materials – Standard test method for** – American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 2000.

NORMA ASTM D790 M – **Flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials – Standard test methods for** – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1993.

NORMA ASTM D5942 – **Determining the Charpy impact strength of plastics – Standard test methods for** – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1996.

NORMA ASTM D785 – **Rockwell hardness of plastics and electrical insulating materials - Standard test methods for** – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1998.

O'DONNELL, James H. Chemistry of radiation degradation of polymers. In : **Radiation effects on polymers**, 475 ACS Symposium Series, ed. American Chemical Society, 1991, p. 402-413. ISBN 0-8412-2165-0.

- OSSWALD, Tim. A., MENGES, Georg. **Materials science of polymers for engineers**, ed. Hanser / Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 1995, p. 251-381. ISBN
- PAEPEGEM, W. Van. A new coupled approach of residual stiffness and strength for fatigue of fibre-reinforced composites. **International Journal of Fatigue**, v. 24, 2002, p. 747-762.
- PERKINS, William G. Polymer toughness and impact resistance. **Polymer Engineering and Science**, dezembro, 1999, v. 39, n. 12, p. 2445-2459.
- PINHEIRO, Marco Antônio S. Compósitos reforçados por tecidos. **Ciência e Tecnologia**, v. XVII, n. 1, 1. quadrimestre, 2000, p. 9-18.
- POWELL, Peter C. **Engineering with polymers**, ed. Chapman and Hall, 1983, p. 159-200. ISBN 0-412-241170-6
- PRIME, R. B. Thermosets. In: Thermal **Characterization of Polymeric Materials**, ed. Academic Press, 1981, p. 435-571. ISBN 0-12-703780-2.
- RIBEIRO, Luiz Gonzaga. **Introdução à Tecnologia Têxtil**, SENAI - Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil - Rio de Janeiro, 1984, v. 1, p.78-105.
- REICHMANIS, Elsa, FRANK, Curtis W., O'DONNELL, James H. Radiation effects on polymeric materials : A brief overview. In : **Irradiation of polymeric materials**, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 1993, p. 1-8. ISBN 0-8412-2662-8.
- ROSENT, B. Walter. Composite materials and designer : Article 3 - Stiffness of fibre composite materials. **Composites**, janeiro, 1973, p. 16-25.
- ROSE, Nathalie, LE BRAS, Michel, BOURBIGOT, Serge, DELOBEL, René. Thermal oxidative degradation of epoxy resins: evaluation of their heat resistance using invariant kinetic parameters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 45, 1994, p. 387-397.
- SEYMOUR, R. B., CARRAHER, C. E. **Structure-property relationships in polymers**, Plenum Press Inc., 1980, p. 36-65.
- SHARP, D. W. A. **Miall's dictionary of chemistry**. 50. ed., ed. Longman Group Limited., 1981, p. 246. ISBN 0-582-35152-9.

8 SHELDON, R. P. **COMPOSITE POLYMERIC MATERIALS**, ED. APPLIED
SCIENCE APÉNDICES

8.1 APÊNDICE 1: ESPECTROS obtidos no Ensaio de Espectroscopia na Região do Infravermelho

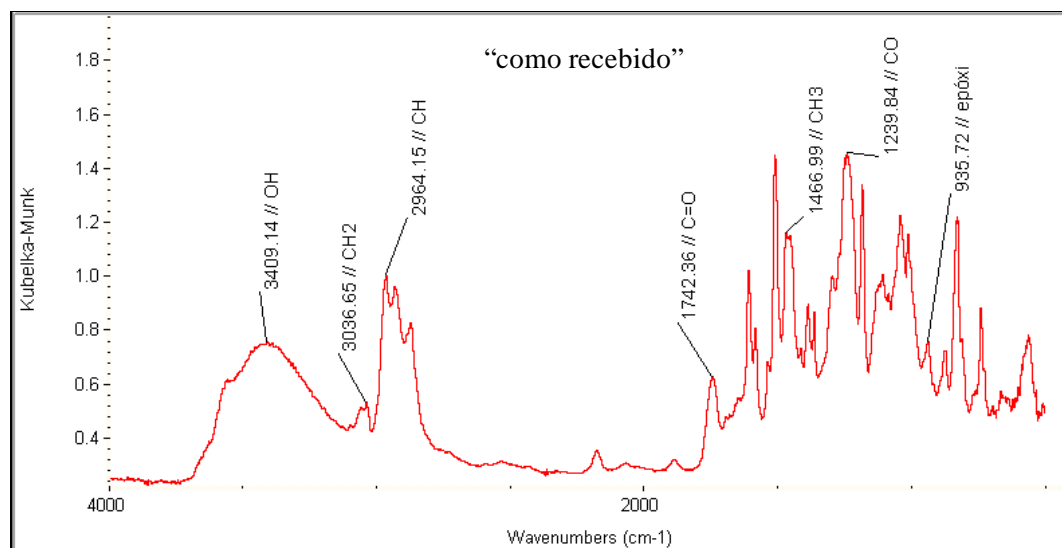


FIG. 8.1.1 – Espectro de absorvância, “como recebido”.

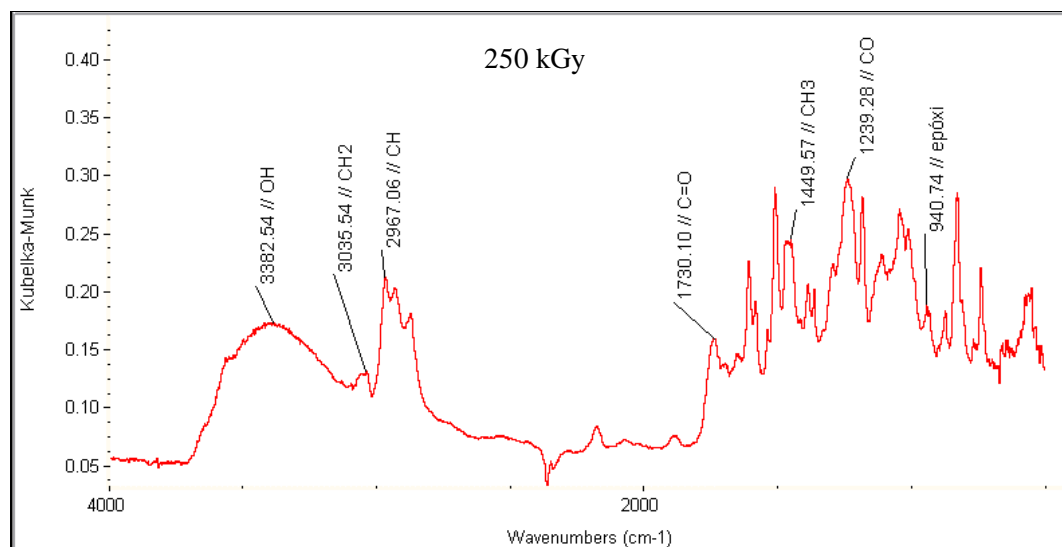


FIG. 8.1.2 – Espectro de absorvância, irradiado com 250 kGy.

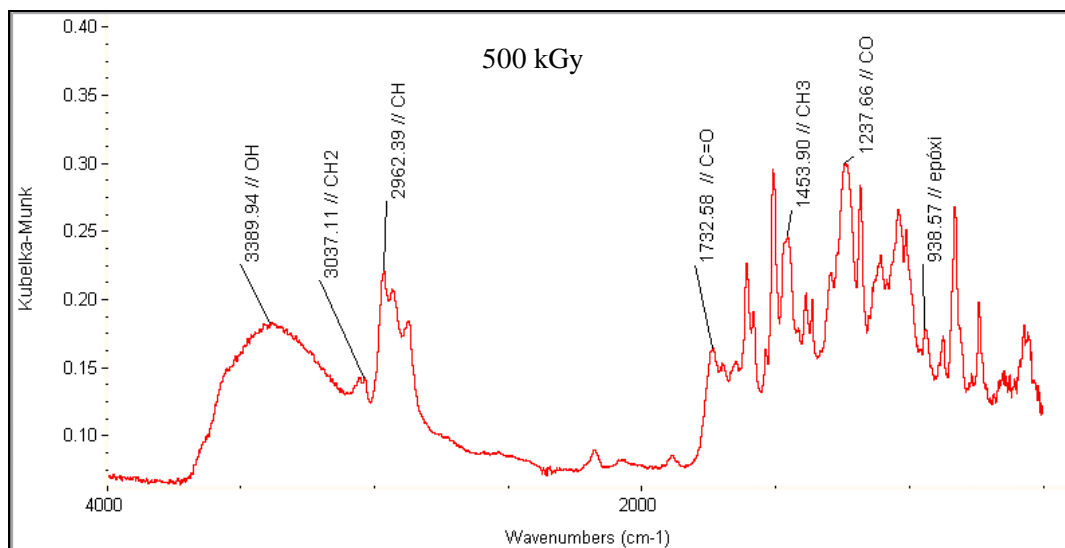


FIG. 8.1.3 – Espectro de absorvância, irradiado com 500 kGy.

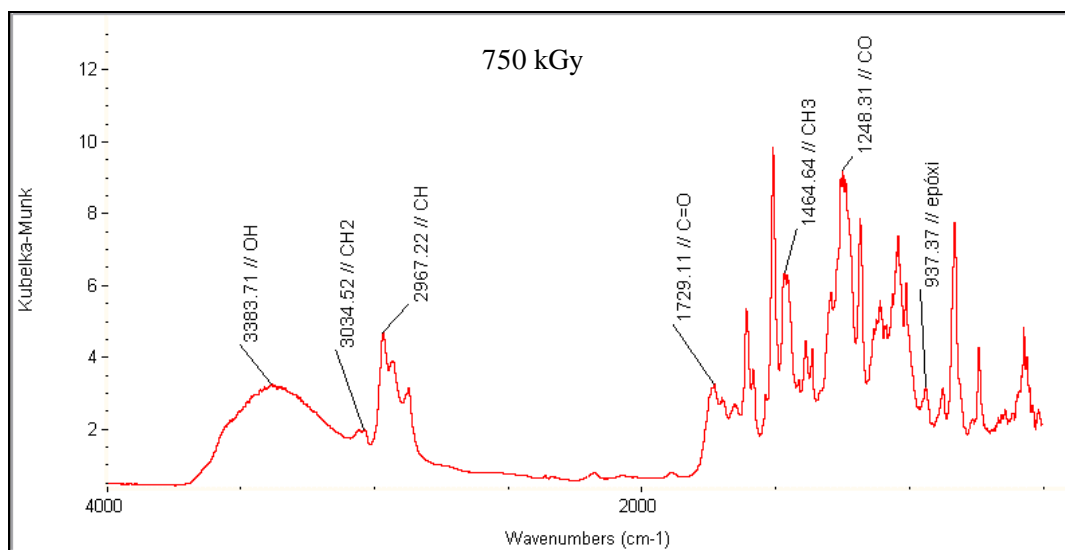


FIG. 8.1.4 – Espectro de absorvância, irradiado com 750 kGy.

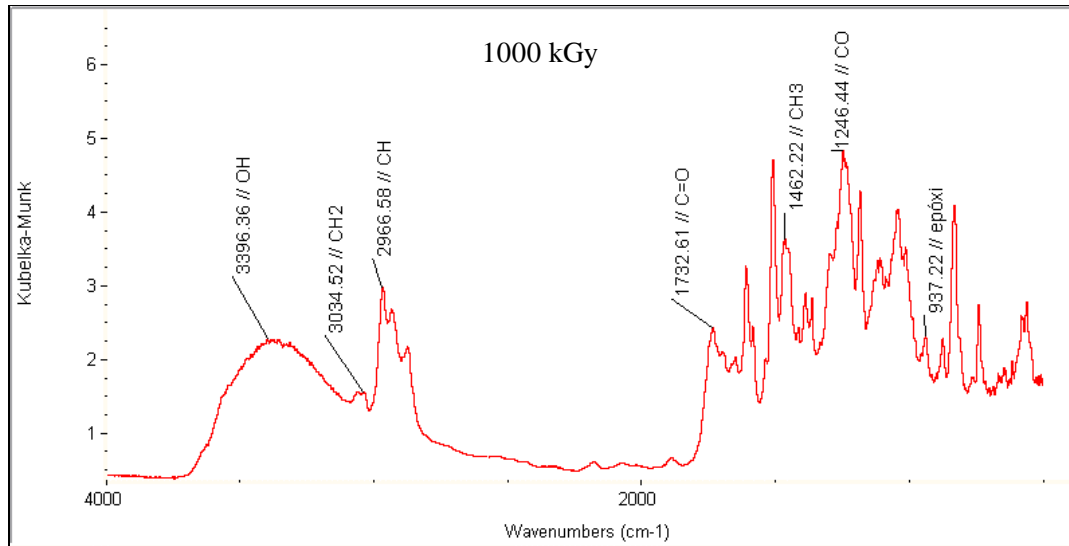


FIG. 8.1.5 – Espectro de absorbância, irradiado com 1000 kGy.

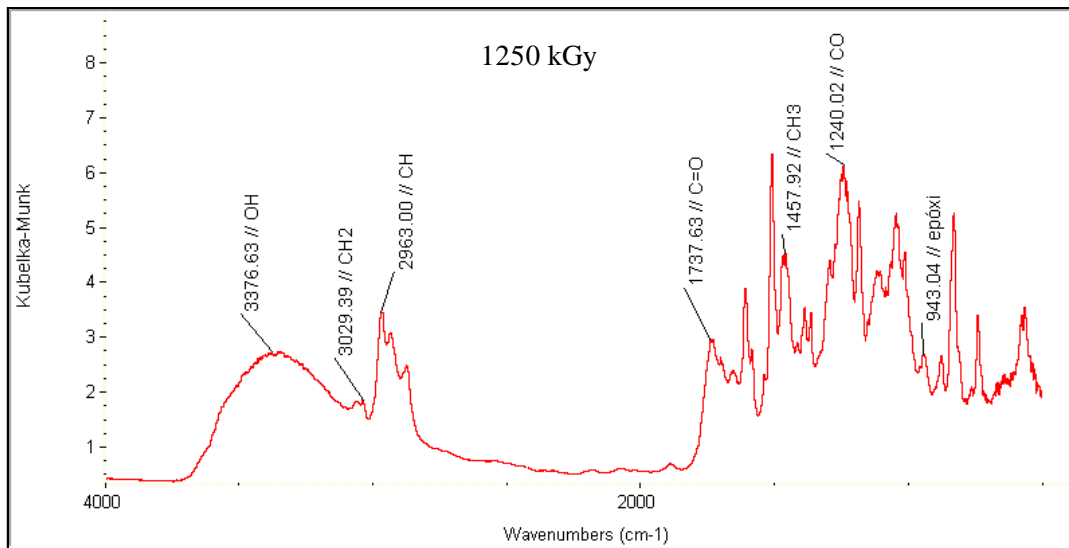


FIG. 8.1.6 – Espectro de absorbância, irradiado com 1250 kGy.

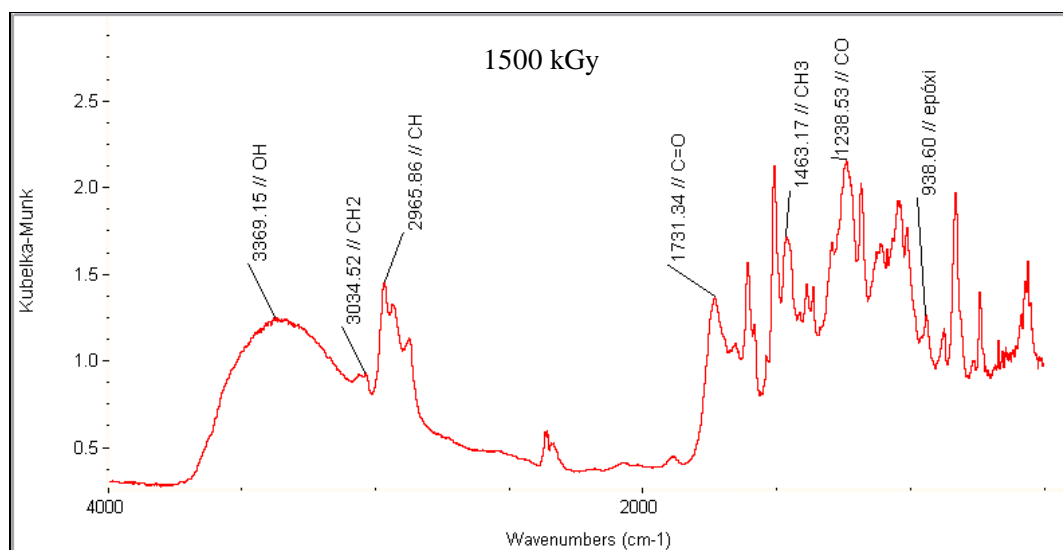


FIG. 8.1.7 – Espectro de absorvância, irradiado com 1500 kGy.

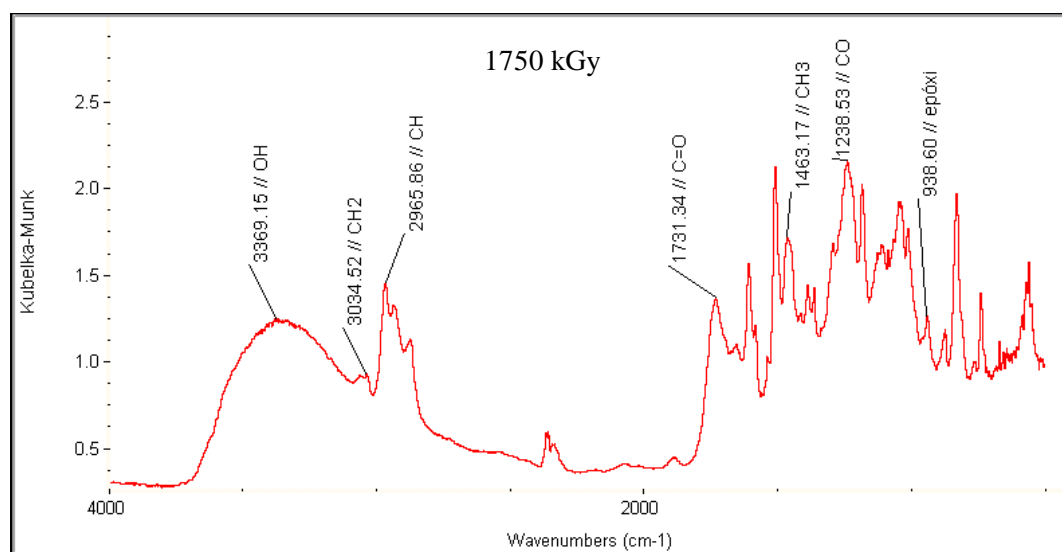


FIG. 8.1.8 – Espectro de absorvância, irradiado com 1750 kGy.

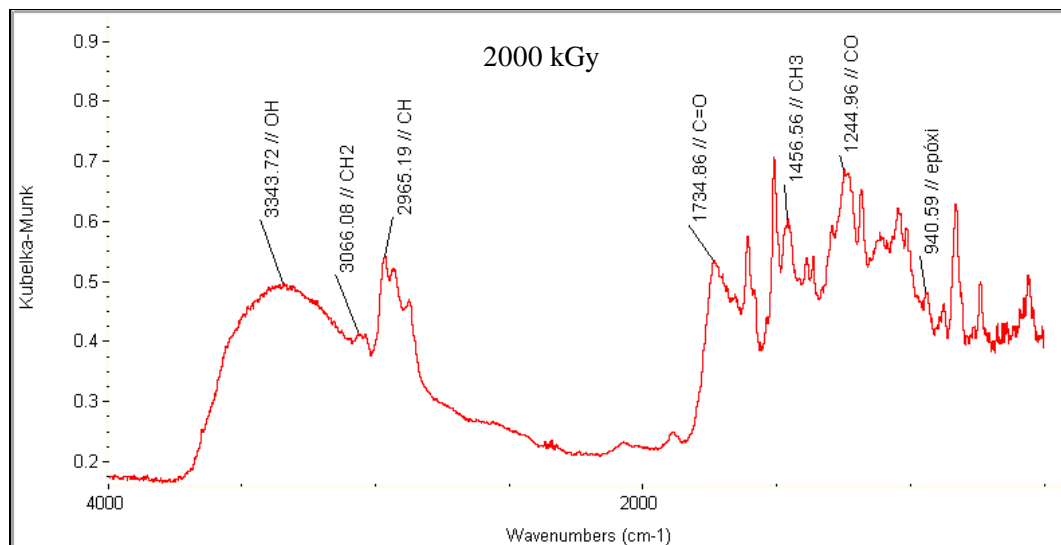


FIG. 8.1.9 – Espectro de absorvância, irradiado com 2000 kGy.

TAB. 8.1.1 – Resultados da intensidade de absorvância por grupamento funcional obtidos dos espectros de infravermelho da resina epoxídica, antes e após irradiação.

Condição	Intensidade dos grupamentos (u.a.)						
	OH 3420cm ⁻¹	CH ₂ 3050 cm ⁻¹	CH 2900 cm ⁻¹	C=O 1716 cm ⁻¹	CH ₃ 1460 cm ⁻¹	CO 1240 cm ⁻¹	epóxi 915 cm ⁻¹
“como recebido”	0,750	0,524	1,000	0,620	1,152	1,452	0,751
250 kGy	0,170	0,130	0,211	0,156	0,245	0,296	0,187
500 kGy	0,181	0,141	0,219	0,163	0,246	0,298	0,177
750 kGy	3,183	1,932	4,609	3,181	6,314	9,175	3,123
1000 kGy	2,234	1,533	2,944	2,402	3,607	4,806	2,287
1250 kGy	2,672	1,671	3,417	2,925	4,349	6,121	2,638
1500 kGy	1,236	0,916	1,447	1,357	1,707	2,149	1,250
1750 kGy	1,202	0,908	1,416	1,347	1,730	2,179	1,298
2000 kGy	0,493	0,412	0,539	0,532	0,602	0,685	0,480

TAB. 8.1.2 – LISTA DOS VALORES DO ÍNDICE DE OXIDAÇÃO DO GRUPO OH.

IO grupo OH	Dose (kGy)
-------------	------------

	0,827	0
0,918	250	
0,901	500	
0,999	750	
1,075	1000	
1,095	1250	
1,098	1500	
1,121	1750	
1,079	2000	

TAB. 8.1.3 – Cálculos da regressão do índice de oxidação do grupo OH.

Modelo da regressão	$IO\ OH = 0,8720889 + 1,404667 \times 10^{-04} \times Dose$
Erro padrão da regressão	$4,807942 \times 10^{-02}$
C.V.	$4,748324 \times 10^{-02}$
Correlação	0,9058
R2 ajustado	0,7949142
Determinação	0,82055

TAB. 8.1.4 – TESTES DE HIPÓTESES DA REGRESSÃO DO ÍNDICE DE OXIDAÇÃO DO GRUPO OH.

Variável	Regressores	Erro padrão	t observado	Valor-prob.
Dose	$B1=1,404 \times 10^{-04}$	$2,48281 \times 10^{-05}$	5,657568	$5,623517 \times 10^{-04}$

TAB. 8.1.5 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA REGRESSÃO DO ÍNDICE DE OXIDAÇÃO DO GRUPO OH.

Natureza da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Significância do f observado	Valor de f observado
Regressão	$7,39 \times 10^{-02}$	1	$7,3990 \times 10^{-02}$	$1,124703 \times 10^{-03}$	32,00807
Resíduo	$1,61 \times 10^{-02}$	7	$2,3116 \times 10^{-03}$		
Total	$9,01 \times 10^{-02}$	8	-		

TAB. 8.1.6 – SUMÁRIO ESTATÍSTICO DA REGRESSÃO DO ÍNDICE DE OXIDAÇÃO DO GRUPO OH.

Variáveis	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
IO OH	1,012556	0,1061675	0,827	1,121	0,294

Dose	1000	684,6532	0	2000	2000
------	------	----------	---	------	------

TAB. 8.1.7 – CÁLCULOS DOS RESÍDUOS DA REGRESSÃO DO ÍNDICE DE OXIDAÇÃO DO GRUPO OH.

Dose	IO grupo OH original	Estimado	Resíduo	Resíduo %	Resíduo normalizado
0	0,827	0,8720889	-4,5088 x10 ⁻⁰²	5,452101	-0,9378
250	0,918	0,9072056	1,07944 x10 ⁻⁰²	1,175862	0,2245121
500	0,901	0,9423223	-4,1322 x10 ⁻⁰²	4,586262	-0,8594576
750	0,999	0,9774389	0,0215611	2,158268	0,4484477
1000	1,075	1,012556	6,24444 x10 ⁻⁰²	5,808787	1,298778
1250	1,095	1,047672	4,73277 x10 ⁻⁰²	4,322172	0,9843667
1500	1,098	1,082789	1,52111 x10 ⁻⁰²	1,385349	0,3163751
1750	1,121	1,117906	3,09446 x10 ⁻⁰³	0,2760449	6,43615 x10 ⁻⁰²
2000	1,079	1,153022	-7,4022 x10 ⁻⁰²	6,860265	-1,539583

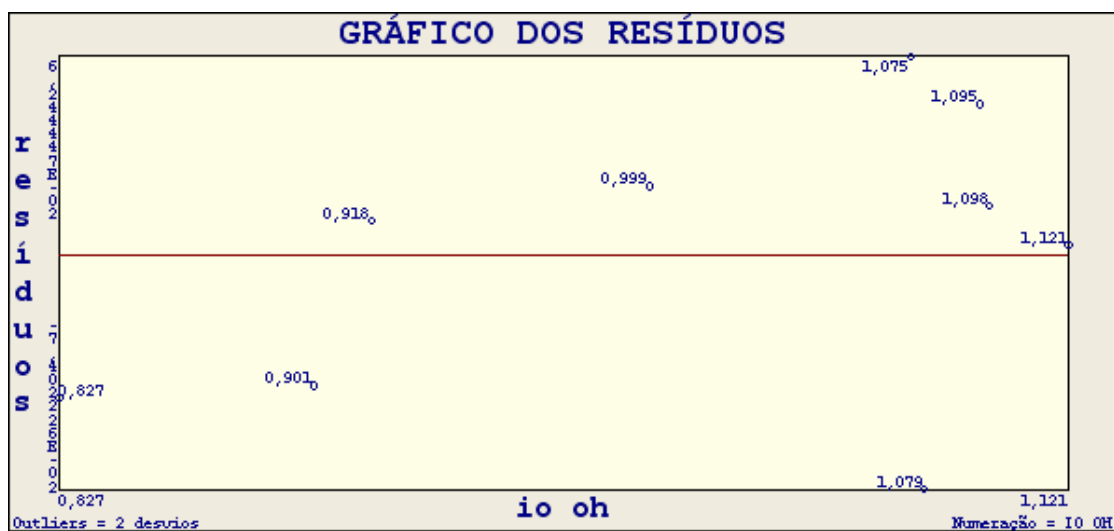


FIG. 8.1.10 – Gráfico dos resíduos da regressão do índice de oxidação do grupo OH.

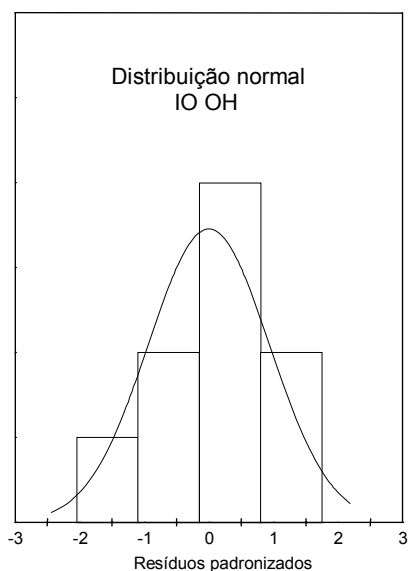


FIG. 8.1.11 – Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados do índice de oxidação do grupo OH.

TAB. 8.1.8 – LISTA DOS VALORES DO ÍNDICE DE OXIDAÇÃO DO GRUPO EPÓXI.

IO grupo epóxi	Dose (kGy)
0,826	0
0,834	250
0,921	500
1,019	750
1,050	1000
1,109	1250
1,086	1500
1,038	1750
1,108	2000

TAB. 8.1.9 – Cálculos da regressão do índice de oxidação do grupo epóxi.

Modelo da regressão	IO epóxi = 0,855 + 0,000144 * Dose
Erro padrão da regressão	5,548487 x 10 ⁻⁰²
C.V.	5,554041 x 10 ⁻⁰²
Correlação	0,8849
R2 ajustado	0,7520031
Determinação	0,7830027

TAB. 8.1.10 – TESTES DE HIPÓTESES DA REGRESSÃO DO ÍNDICE DE OXIDAÇÃO DO GRUPO EPÓXI.

Variável	Regressores	Erro padrão	t observado	Valor-prob.
Dose	b1=0,000144	2,86522 x10 ⁻⁰⁵	5,025781	9,61038 x10 ⁻⁰⁴

TAB. 8.1.11 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA REGRESSÃO DO ÍNDICE DE OXIDAÇÃO DO GRUPO EPÓXI.

Natureza da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Significância do f observado	Valor de f observado
Regressão	0,07776	1	0,07776	1,922077x10 ⁻⁰³	25,25847
Resíduo	0,02155	7	3,07857x10 ⁻⁰³		
T o t a l	0,09931	8	-		

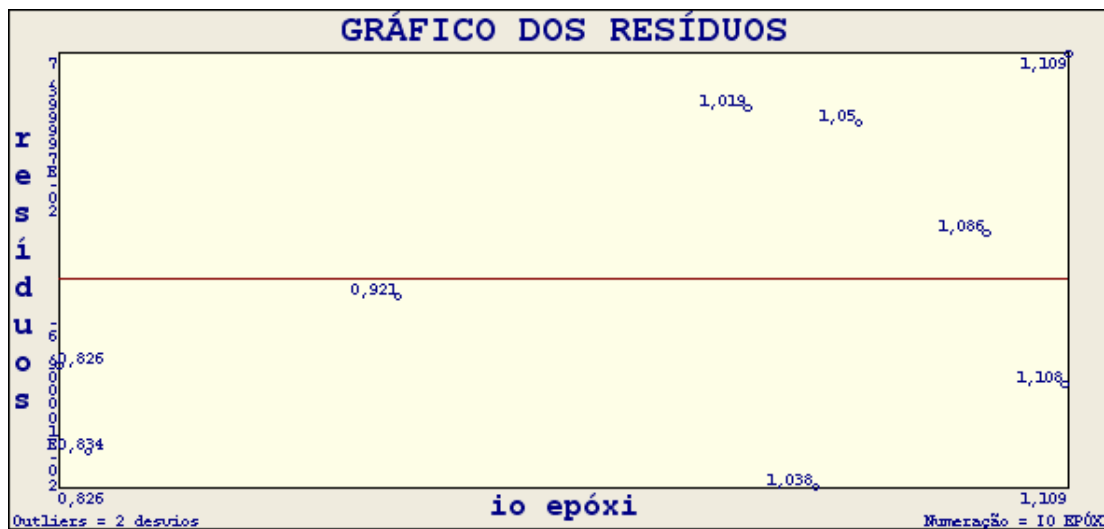
TAB. 8.1.12 – SUMÁRIO ESTATÍSTICO DA REGRESSÃO DO ÍNDICE DE OXIDAÇÃO DO GRUPO EPÓXI.

Variáveis	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
IO epóxi	0,999	0,111417	0,826	1,109	0,283
Dose	1000	684,6532	0	2000	2000

TAB. 8.1.13 – CÁLCULOS DOS RESÍDUOS DA REGRESSÃO DO ÍNDICE DE OXIDAÇÃO DO GRUPO EPÓXI.

Dose	IO grupo epóxi original	Estimado	Resíduo	Resíduo %	Resíduo normalizado
0	0,826	0,855	-2,90000x10 ⁻⁰²	3,510897	-0,5226652
250	0,834	0,891	-0,057	6,834532	-1,027307
500	0,921	0,927	-5,99998x10 ⁻⁰³	0,6514643	-0,1081373
750	1,019	0,963	5,60000x10 ⁻⁰²	5,49559	1,009285
1000	1,05	0,999	5,09999x10 ⁻⁰²	4,857139	0,9191688
1250	1,109	1,035	7,39999x10 ⁻⁰²	6,672676	1,333696

1500	1,086	1,071	$1,49999 \times 10^{-02}$	1,381213	0,2703434
1750	1,038	1,107	$-6,9000 \times 10^{-02}$	6,6474	-1,243582
2000	1,108	1,143	$-3,4999 \times 10^{-02}$	3,158841	-0,6308019



8.1.12 - Gráfico dos resíduos da regressão do índice de oxidação do grupo epóxi.

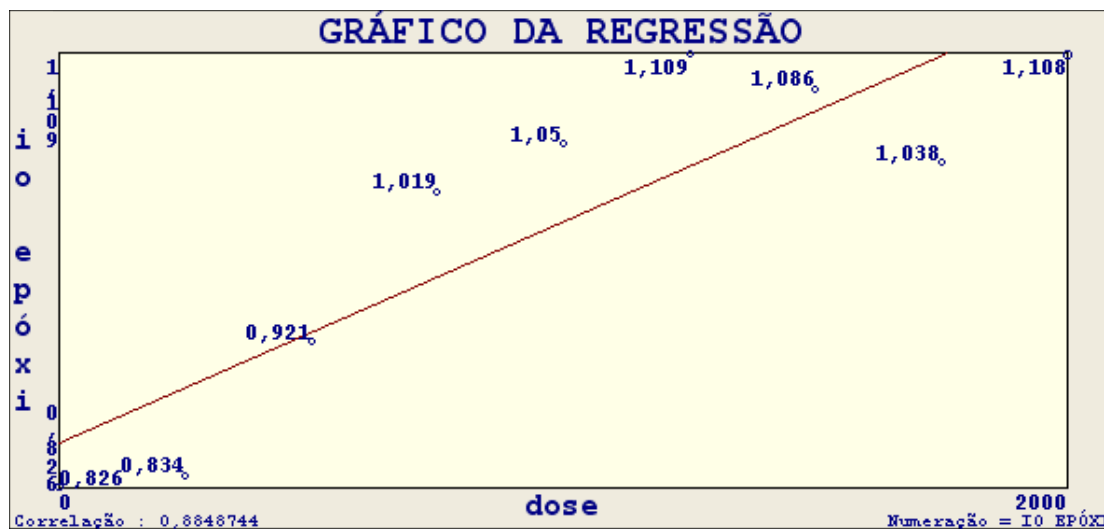


FIG. 8.1.13 – GRÁFICO DA REGRESSÃO LINEAR SIMPLES DO ÍNDICE DE OXIDAÇÃO DO GRUPO EPÓXI, ANTES E APÓS IRRADIAÇÃO.

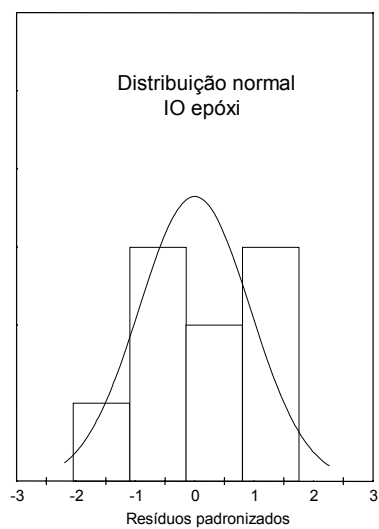


FIG. 8.1.14 - Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados do índice de oxidação do grupo epóxi.

8.2 - APÊNDICE 2: CURVAS OBTIDAS NO ENSAIO DE CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

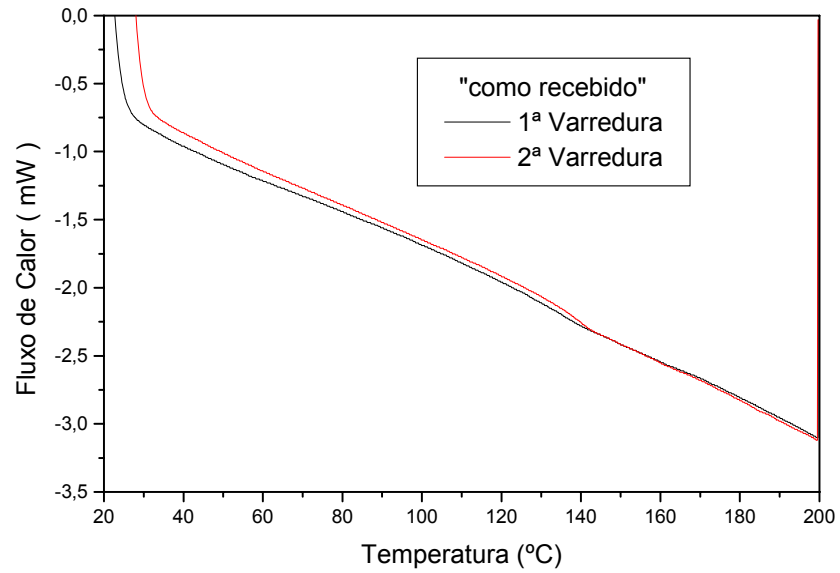


FIG. 8.2.1 – Curva DSC, “como recebido”.

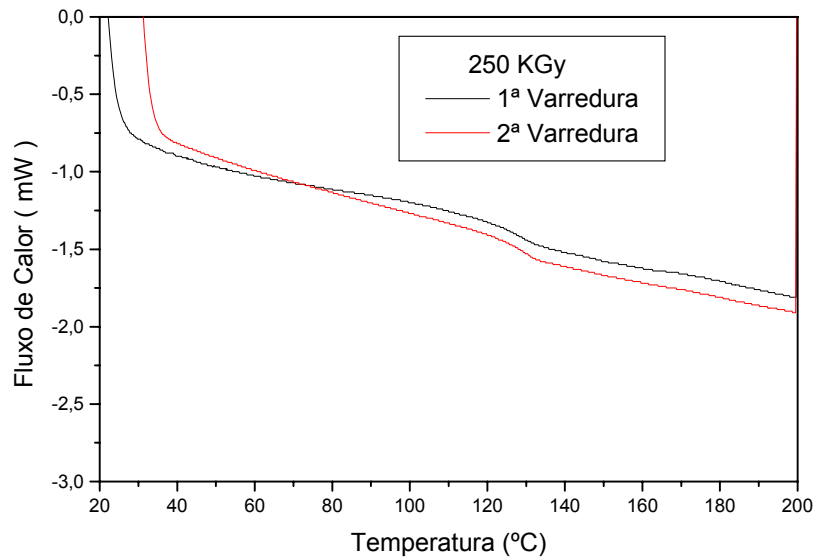


FIG. 8.2.2 – Curva DSC, irradiado com 250 kGy.

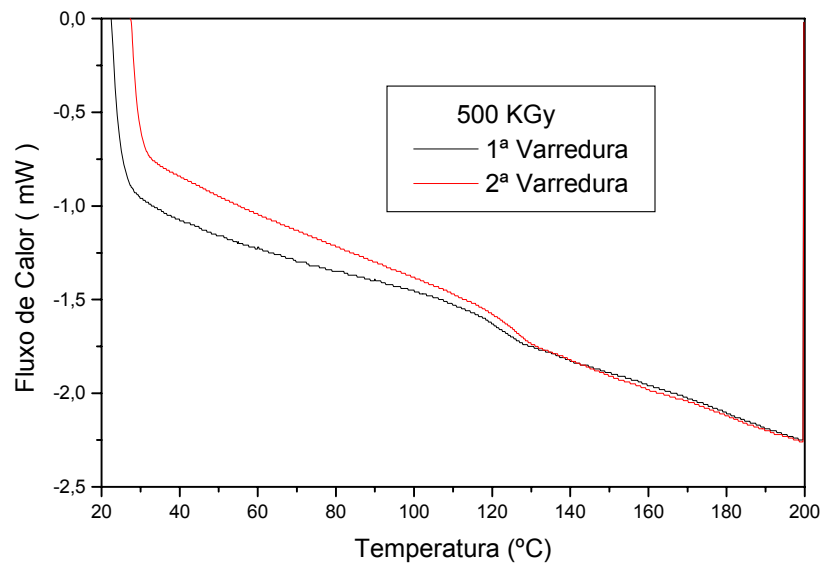


FIG. 8.2.3 – Curva DSC, irradiado com 500 kGy.

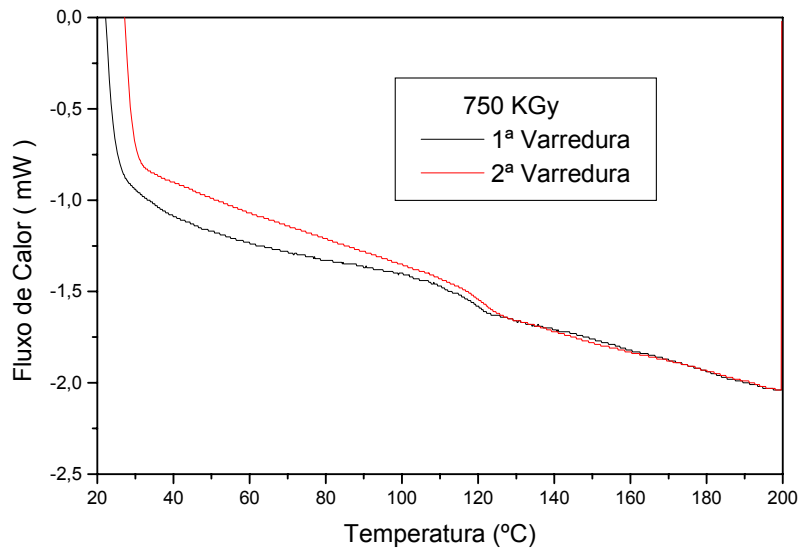


FIG. 8.2.4 – Curva DSC, irradiado com 750 kGy.

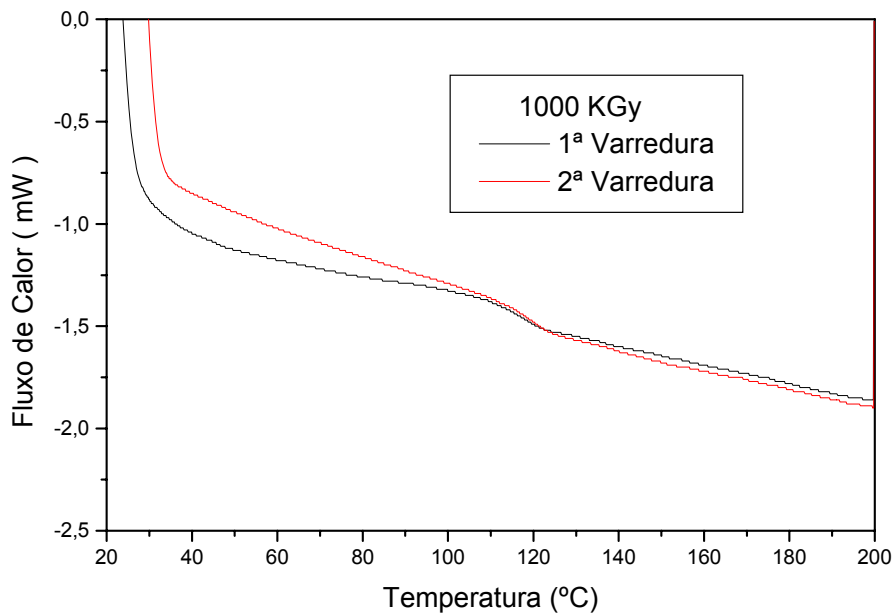


FIG. 8.2.5 – Curva DSC, irradiado com 1000 kGy.
 FIG. 8.2.6 – Curva DSC, irradiado com 1250 kGy.

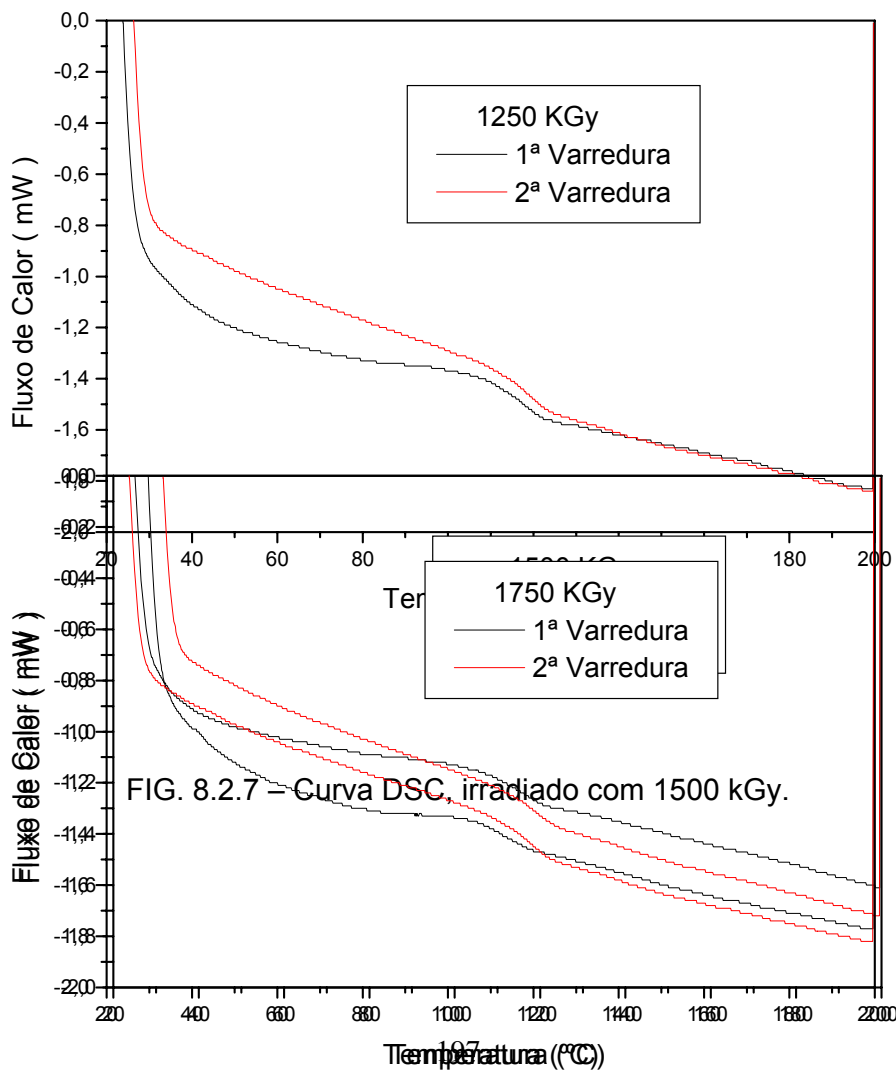


FIG. 8.2.7 – Curva DSC, irradiado com 1500 kGy.

FIG. 8.2.8 – Curva DSC, irradiado com 1750 kGy.

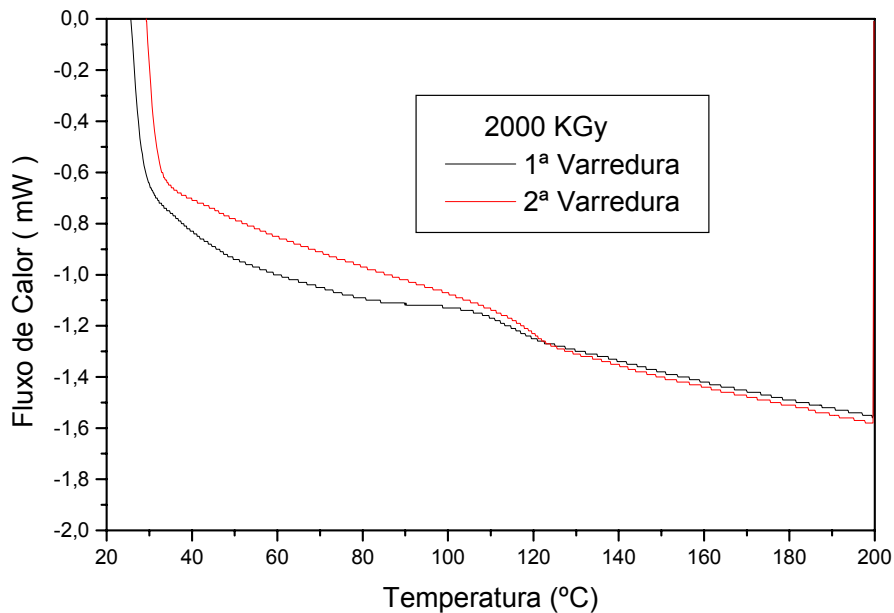


FIG. 8.2.9 – Curva DSC, irradiado com 2000 kGy.

TAB. 8.2.1 – LISTA DOS VALORES DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA, OBTIDA POR DSC.

T _g (°C)	Dose (kGy)
130,67	0
141,29	250
131,94	500
126,08	750
123,19	1000
122,41	1250
124,03	1500
124,88	1750
124,80	2000

TAB. 8.2.2 – Cálculos da regressão para a temperatura de transição vítrea, obtida por DSC.

Modelo da regressão	$T_g = 133,8456 - 6,146665 \times 10^{-03} * \text{Dose}$
Erro padrão da regressão	4,638129

C.V.	3,632082 x10 ⁻⁰²
Correlação	-0,6963
R2 ajustado	0,4111605
Determinação	0,4847655

TAB. 8.2.3 – TESTES DE HIPÓTESES DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA, OBTIDA POR DSC.

Variável	Regressores	Erro padrão	t observado	Valor-prob.
Dose	B1=-6,14x10 ⁻⁰³	2,395119x10 ⁻⁰³	-2,566329	1,803657x10 ⁻⁰²

TAB. 8.2.4 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA, OBTIDA POR DSC.

Natureza da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Significância do f observado	Valor de f observado
Regressão	141,6806	1	141,6806	3,607313x10 ⁻⁰²	6,586046
Resíduo	150,5857	7	21,51224		
T o t a l	292,2663	8	-		

TAB. 8.2.5 – SUMÁRIO ESTATÍSTICO DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA, OBTIDA POR DSC.

Variáveis	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
T _g	127,6989	6,044277	122,41	131,94	9,529999
Dose	1000	684,6532	0	2000	2000

TAB. 8.2.6 – CÁLCULOS DOS RESÍDUOS DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA, OBTIDA POR DSC.

Dose	T _g Original	Estimado	Resíduo	Resíduo %	Resíduo normalizado
0	130,67	133,8456	-3,175556	2,43021	-0,6846631
250	141,29	132,3089	8,981106	6,356505	1,936364
500	131,94	130,7722	1,167781	0,8850849	0,2517785
750	126,08	129,2355	-3,155553	2,502818	-0,6803505

1000	123,19	127,6989	-4,508886	3,660108	-0,9721348
1250	122,41	126,1622	-3,752219	3,065288	-0,8089942
1500	124,03	124,6256	-0,5955577	0,4801723	-0,1284048
1750	124,88	123,0889	1,791107	1,434263	0,3861702
2000	124,8	121,5522	3,247779	2,602387	0,7002348

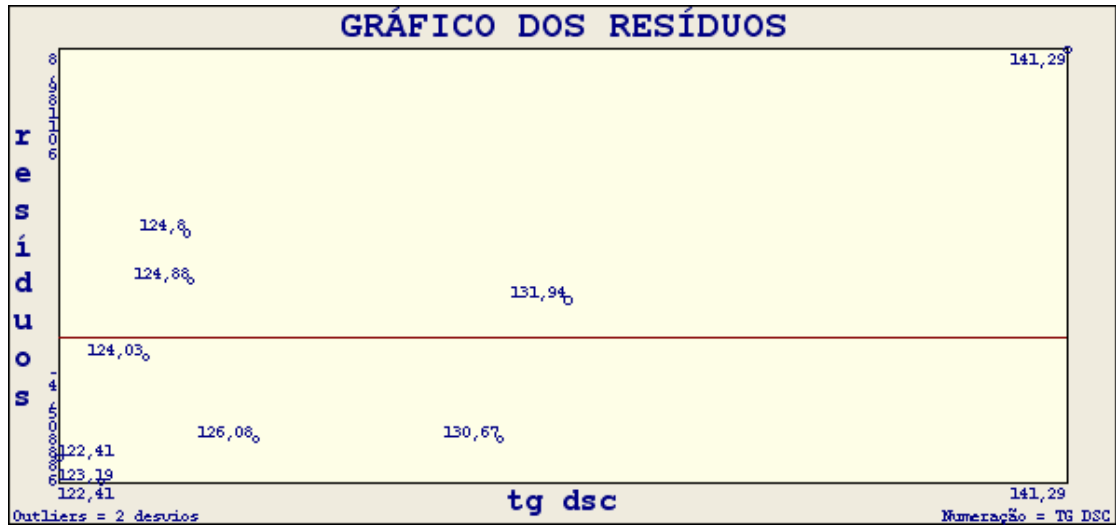


FIG. 8.2.10 – Gráfico dos resíduos da regressão da temperatura de transição vítrea, obtida por DSC.

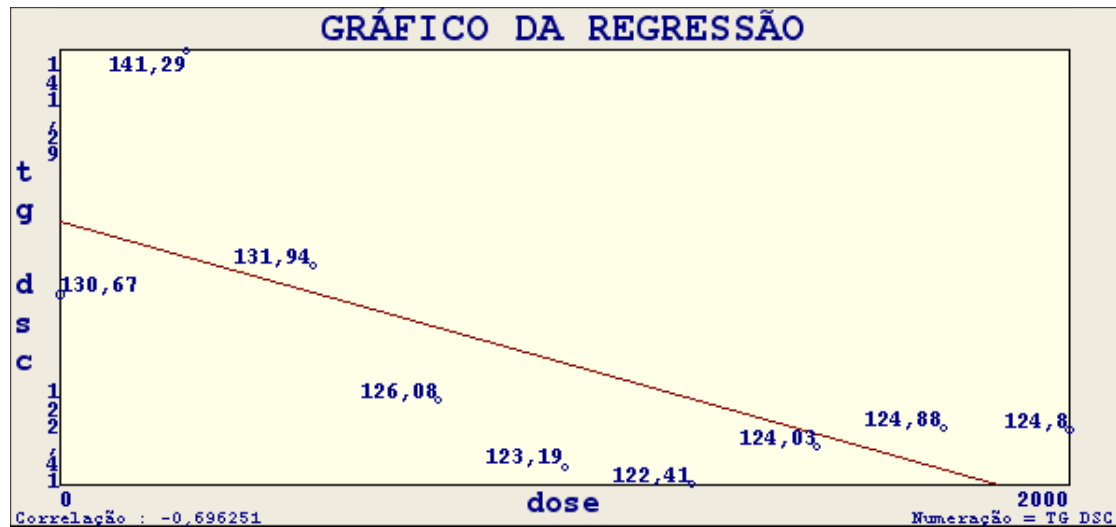


FIG. 8.2.11 – Gráfico da regressão linear simples da temperatura de transição vítrea obtida por DSC, antes e após irradiação.

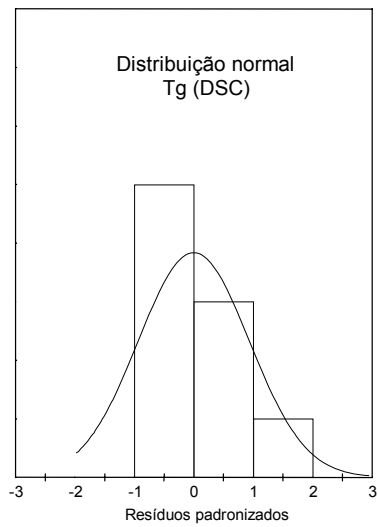


FIG. 8.2.12 – Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da temperatura de transição vítrea obtida por DSC, antes e após irradiação.

8.3 - APÊNDICE 3: CURVAS OBTIDAS NO ENSAIO DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

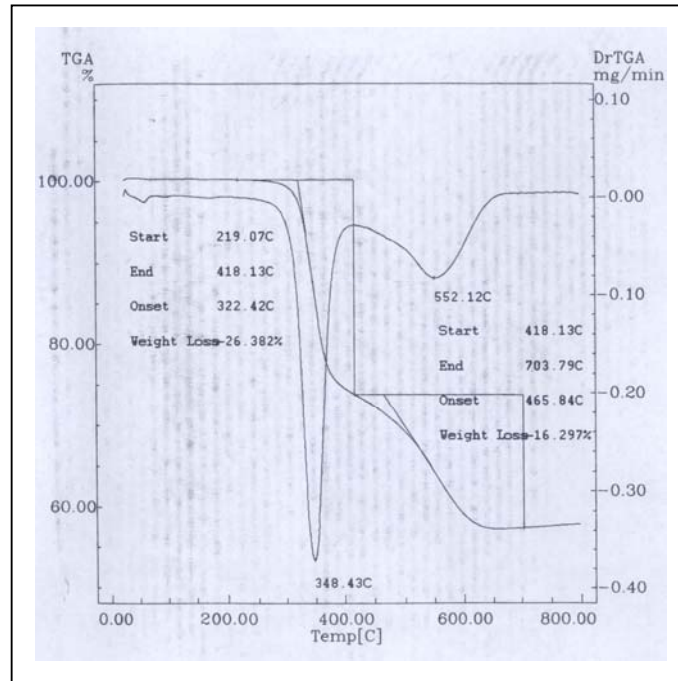


FIG. 8.3.1 – Curva TGA, “como recebido”.

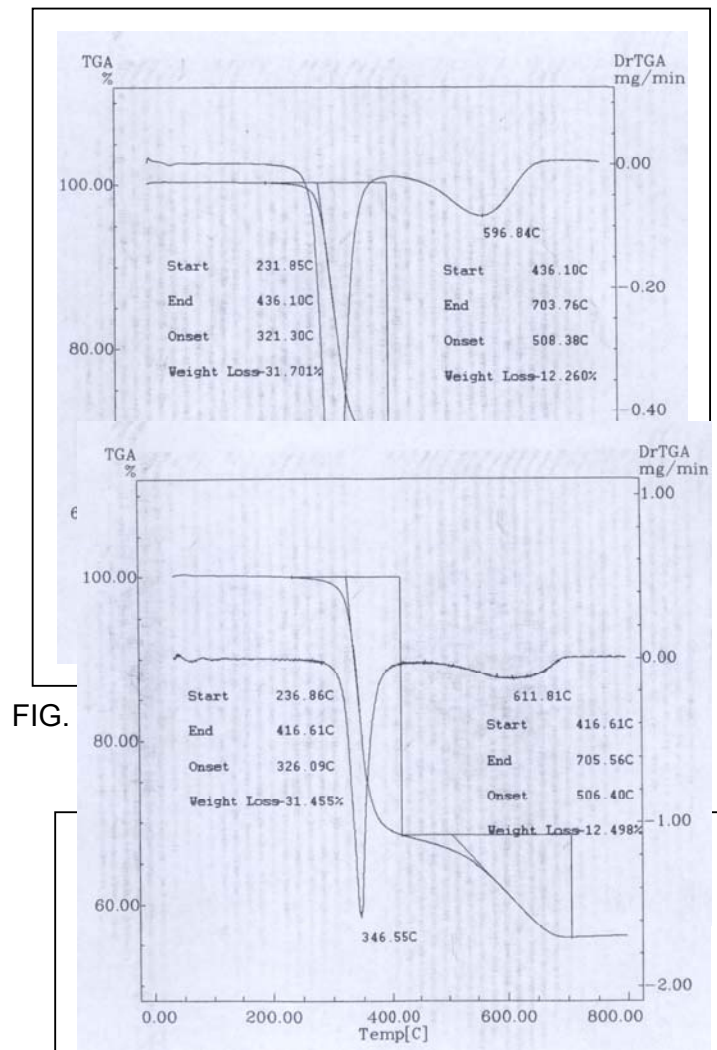


FIG.

FIG. 8.3.3 – Curva TGA, irradiado com 500 kGy.

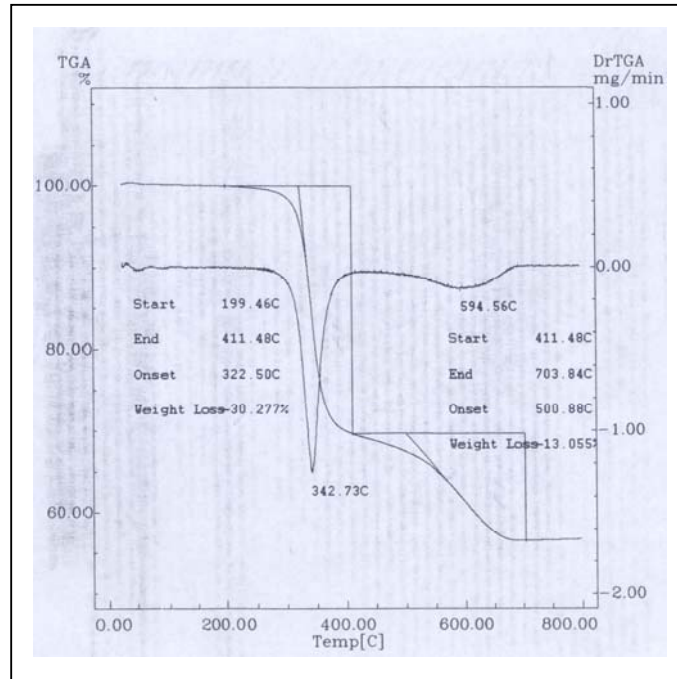


FIG. 8.3.4 – Curva TGA, irradiado com 750 kGy.

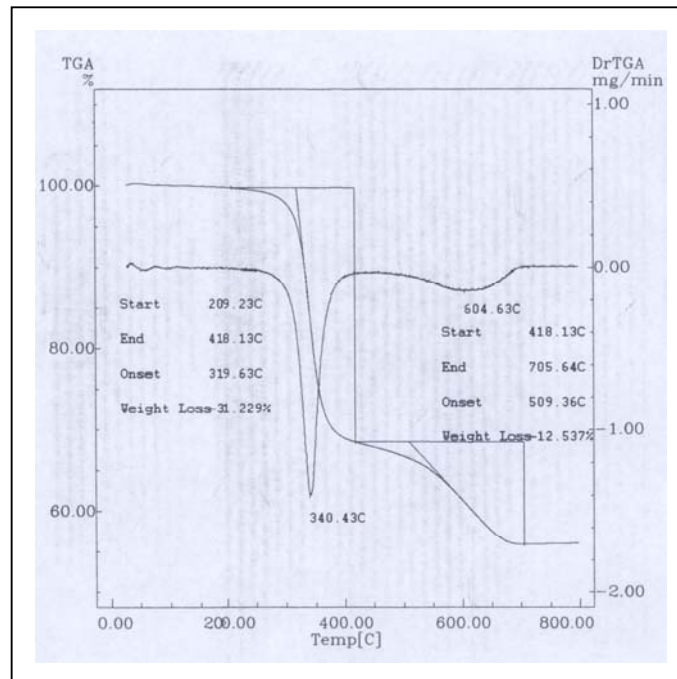


FIG. 8.3.5 – Curva TGA, irradiado com 1000 kGy.

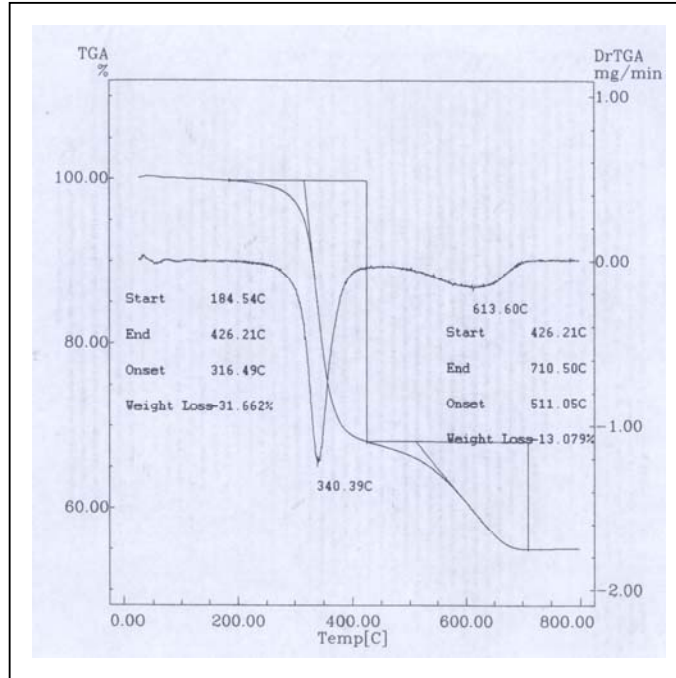


FIG. 8.3.6 – Curva TGA, irradiado com 1250 kGy.

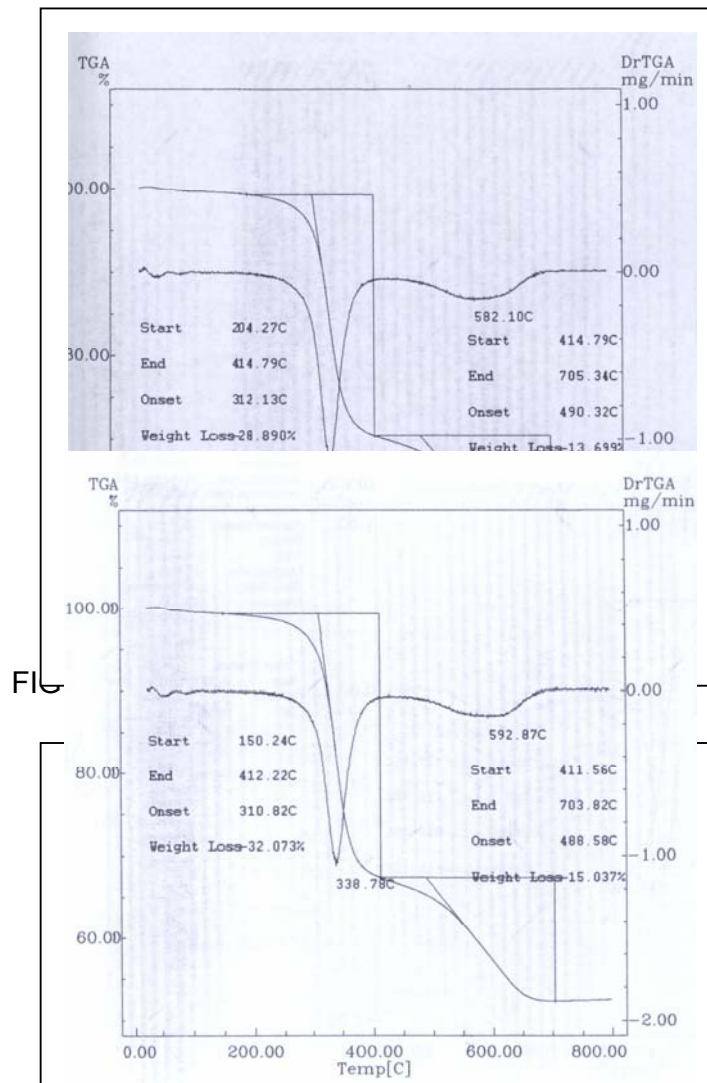


FIG. 8.3.8 – Curva TGA, irradiado com 1750 kGy.

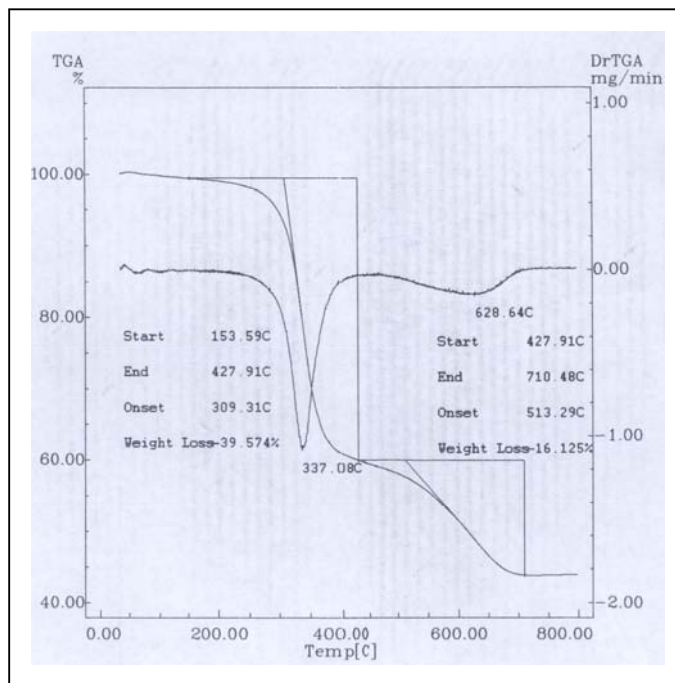


FIG. 8.3.9 – Curva TGA, irradiado com 2000 kGy.

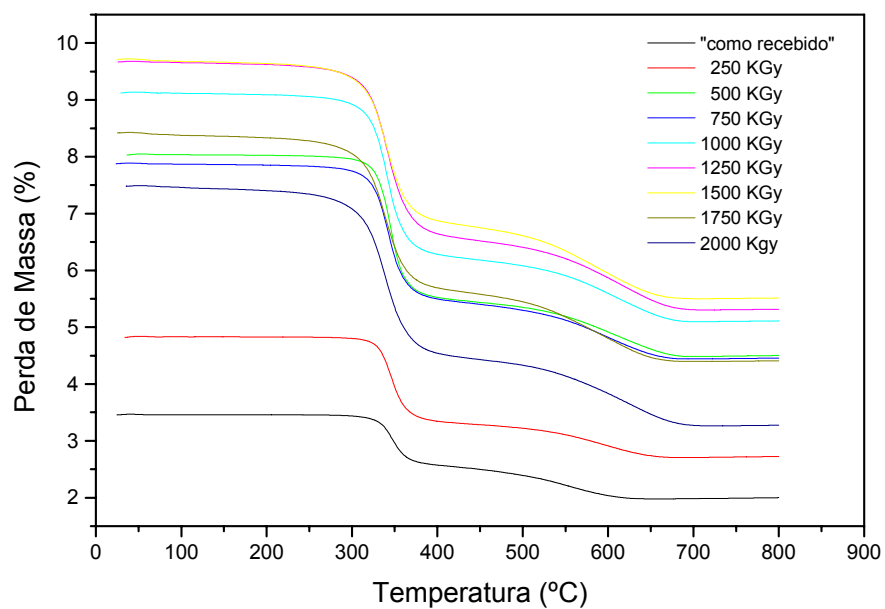


FIG. 8.3.10 – Curvas TGA, de “como recebido” a irradiado com 2000 kGy.

TAB. 8.3.1 – LISTA DOS VALORES DA TEMPERATURA DE INÍCIO DE DEGRADAÇÃO, OBTIDA POR TGA NO 1º ESTÁGIO.

Temperatura de início de perda de massa 1º Estágio (°C)	Dose (kGy)
219,07	0
231,85	250
236,86	500
199,46	750
209,23	1000
184,54	1250
204,27	1500
150,24	1750
153,59	2000

TAB. 8.3.2 – Cálculos da regressão para a temperatura de início de degradação obtida por TGA no 1º estágio.

Modelo da regressão	Temperatura = $237,9133 - 3,912334 \times 10^{-2} \cdot \text{Dose}$
Erro padrão da regressão	16,71767
C.V.	$8,409712 \times 10^{-02}$
Correlação	-0,8636
R2 ajustado	0,745803
Determinação	0,7094892

TAB. 8.3.3 – TESTES DE HIPÓTESES DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE INÍCIO DE DEGRADAÇÃO OBTIDA POR TGA NO 1º ESTÁGIO.

Variável	Regressores	Erro padrão	t observado	Valor-prob.
Dose	$B1 = -3,91 \times 10^{-02}$	$8,632965 \times 10^{-03}$	-4,531854	$1,546318 \times 10^{-03}$

TAB. 8.3.4 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE INÍCIO DE DEGRADAÇÃO OBTIDA POR TGA NO 1º ESTÁGIO.

Natureza da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Significância do f observado	Valor de f observado
Regressão	5739,883	1	5739,883	3,092636x10 ⁻⁰³	20,5377
Resíduo	1956,362	7	279,4803		
T o t a l	7696,246	8	-		

TAB. 8.3.5 – SUMÁRIO ESTATÍSTICO DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE INÍCIO DE DEGRADAÇÃO OBTIDA POR TGA NO 1º ESTÁGIO.

Variáveis	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
Temperatura	198,79	31,01662	150,24	236,86	86,62
Dose	1000	684,6532	0	2000	2000

TAB. 8.3.6 – CÁLCULOS DOS RESÍDUOS DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE INÍCIO DE DEGRADAÇÃO OBTIDA POR TGA NO 1º ESTÁGIO.

Dose	Temperatura original	Estimado	Resíduo	Resíduo %	Resíduo normalizado
0	219,07	237,9133	-18,84333	8,601511	-1,127151
250	231,85	228,1325	3,717502	1,603408	0,2223697
500	236,86	218,3517	18,50833	7,814038	1,107112
750	199,46	208,5708	-9,110829	4,567748	-0,5449821
1000	209,23	198,79	10,43999	4,989721	0,6244887
1250	184,54	189,0092	-4,469174	2,421792	-0,2673324
1500	204,27	179,2283	25,04167	12,2591	1,497917
1750	150,24	169,4475	-19,20749	12,78454	-1,148934
2000	153,59	159,6667	-6,076669	3,956422	-0,3634879

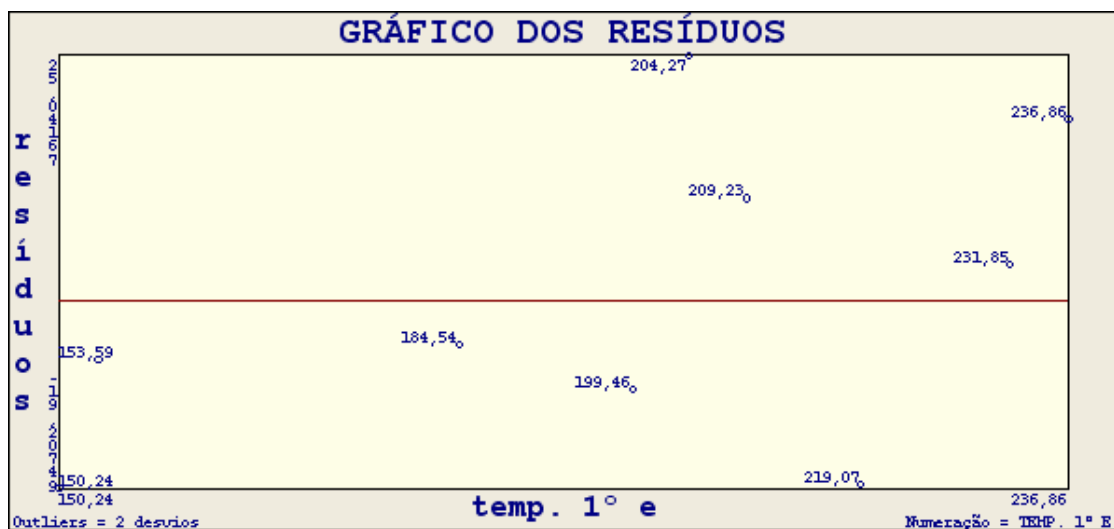


FIG. 8.3.11 – Gráfico dos resíduos da regressão da temperatura de degradação no 1º estágio, obtida por TGA.

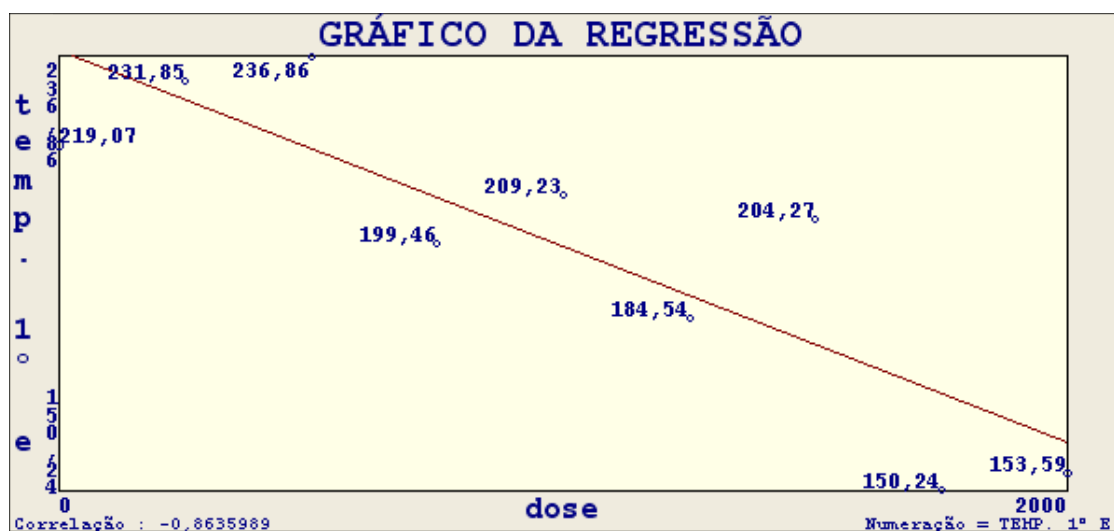


FIG. 8.3.12 – GRÁFICO DA REGRESSÃO LINEAR SIMPLES DA TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO NO 1º ESTÁGIO, OBTIDA POR TGA.

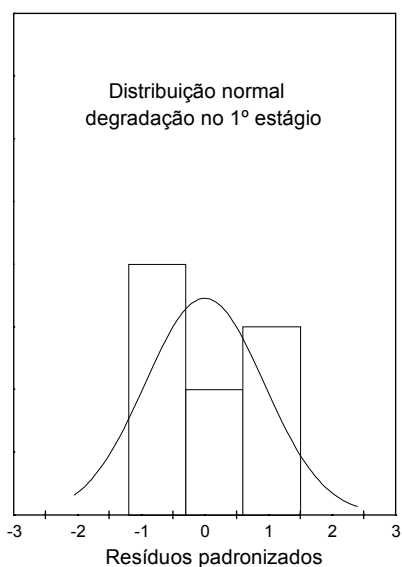


FIG. 8.3.13 – Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da temperatura de degradação no 1º estágio, obtida por TGA.

TAB. 8.3.7 – LISTA DOS VALORES DA TEMPERATURA DE INÍCIO DE DEGRADAÇÃO, OBTIDA POR TGA NO 2º ESTÁGIO.

Temperatura de início de perda de massa 2º Estágio (°C)	Dose (kGy)
418,13	0
436,10	250
416,61	500
411,48	750
418,13	1000
426,21	1250
414,79	1500
411,56	1750
427,91	2000

TAB. 8.3.8 – Cálculos da regressão para a temperatura de início de degradação obtida por TGA no 2º estágio.

Modelo da regressão	Temperatura = $421,6629 - 1,560667 \times 10^{-03} \times \text{Dose}$
Erro padrão da regressão	8,787722
C.V.	$2,091805 \times 10^{-02}$
Correlação	-0,1289
R2 ajustado	-0,1238675
Determinação	$1,661592 \times 10^{-02}$

TAB. 8.3.9 – TESTES DE HIPÓTESES DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE INÍCIO DE DEGRADAÇÃO OBTIDA POR TGA NO 2º ESTÁGIO.

Variável	Regressores	Erro padrão	t observado	Valor-prob.
Dose	$B1 = -1,56 \times 10^{-03}$	$4,53796 \times 10^{-03}$	-0,3439138	0,3705055

TAB. 8.3.10 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE INÍCIO DE DEGRADAÇÃO OBTIDA POR TGA NO 2º ESTÁGIO.

Natureza da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Significância do f observado	Valor de f observado
Regressão	9,133804	1	9,133804	0,7387022	0,1182767
Resíduo	540,5683	7	77,22404		
Total	549,7021	8	-		

TAB. 8.3.11 – SUMÁRIO ESTATÍSTICO DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE INÍCIO DE DEGRADAÇÃO OBTIDA POR TGA NO 2º ESTÁGIO.

Variáveis	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
Temperatura	420,1022	8,289316	411,48	427,91	16,42999
Dose	1000	684,6532	0	2000	2000

TAB. 8.3.12 – CÁLCULOS DOS RESÍDUOS DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE INÍCIO DE DEGRADAÇÃO OBTIDA POR TGA NO 2º ESTÁGIO.

Dose	Original	Estimado	Resíduo	Resíduo %	Resíduo normalizado
0	418,13	421,6629	-3,532886	0,8449252	-0,4020252
250	436,1	421,2727	14,82728	3,399973	1,687273
500	416,61	420,8826	-4,272572	1,025557	-0,4861979
750	411,48	420,4924	-9,01238	2,190235	-1,025565
1000	418,13	420,1022	-1,972219	0,471676	-0,2244289
1250	426,21	419,7121	6,497934	1,524585	0,7394333
1500	414,79	419,3219	-4,531882	1,092573	-0,5157061
1750	411,56	418,9317	-7,371726	1,791167	-0,8388666
2000	427,91	418,5416	9,368447	2,18935	1,066084

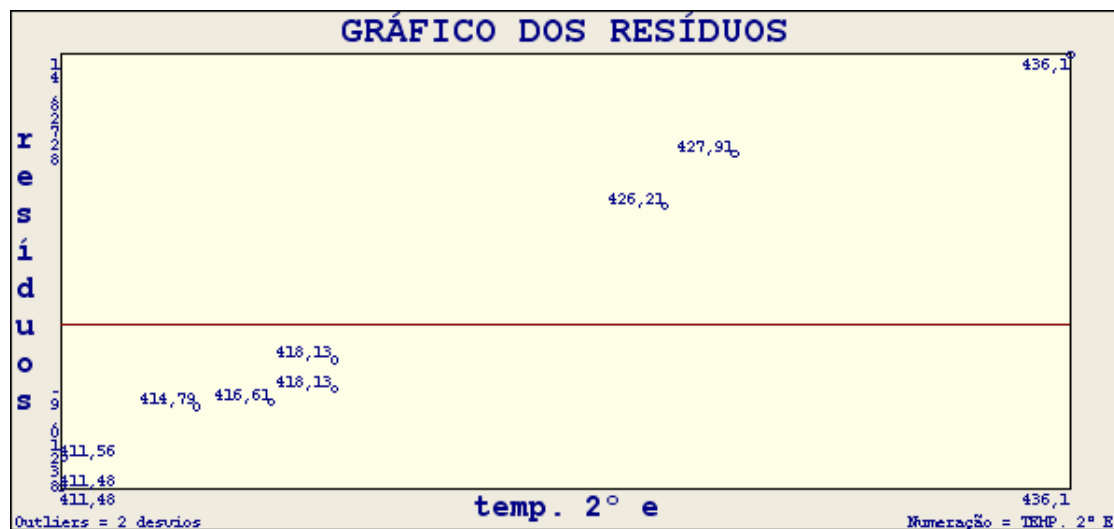


FIG. 8.3.14 – Gráfico dos resíduos da regressão da temperatura de degradação no 2º estágio, obtida por TGA.

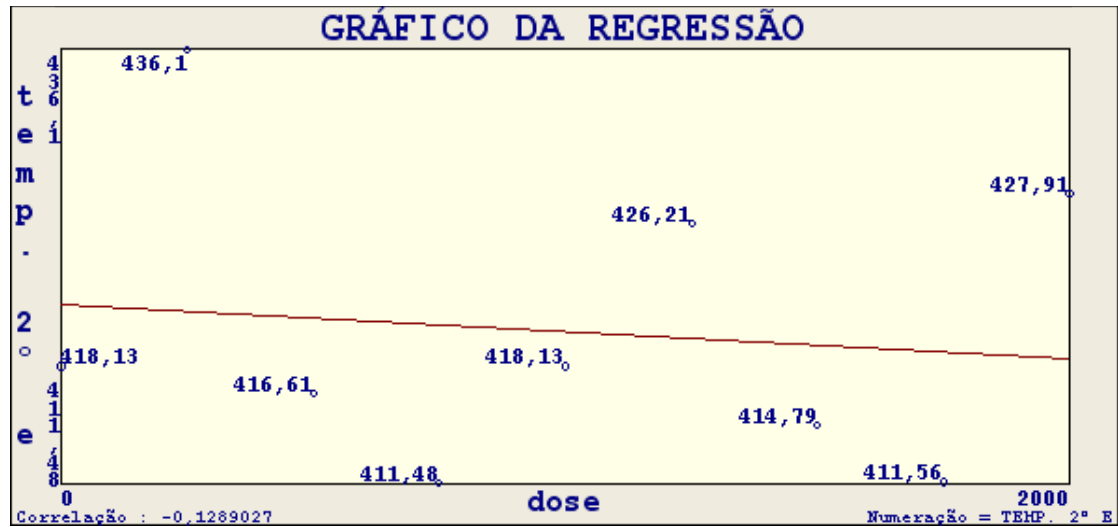


FIG. 8.3.15 – Gráfico da regressão linear simples da temperatura de degradação no 2º estágio, obtida por TGA.

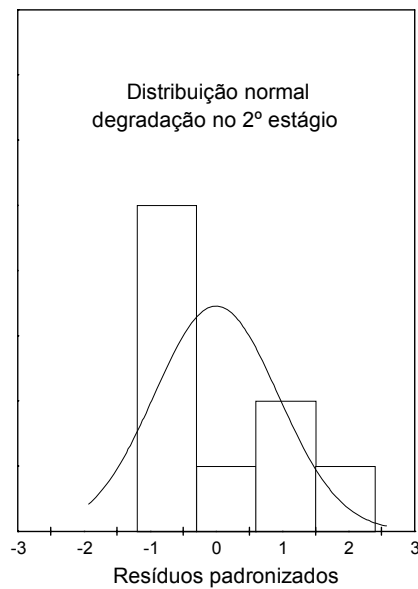


FIG. 8.3.16 – Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da temperatura de degradação no 2º estágio, obtida por TGA.

8.4 - APÊNDICE 4: CURVAS OBTIDAS NO ENSAIO DE ANÁLISE TERMOMECAÂNICO-DINÂMICA (DMTA).

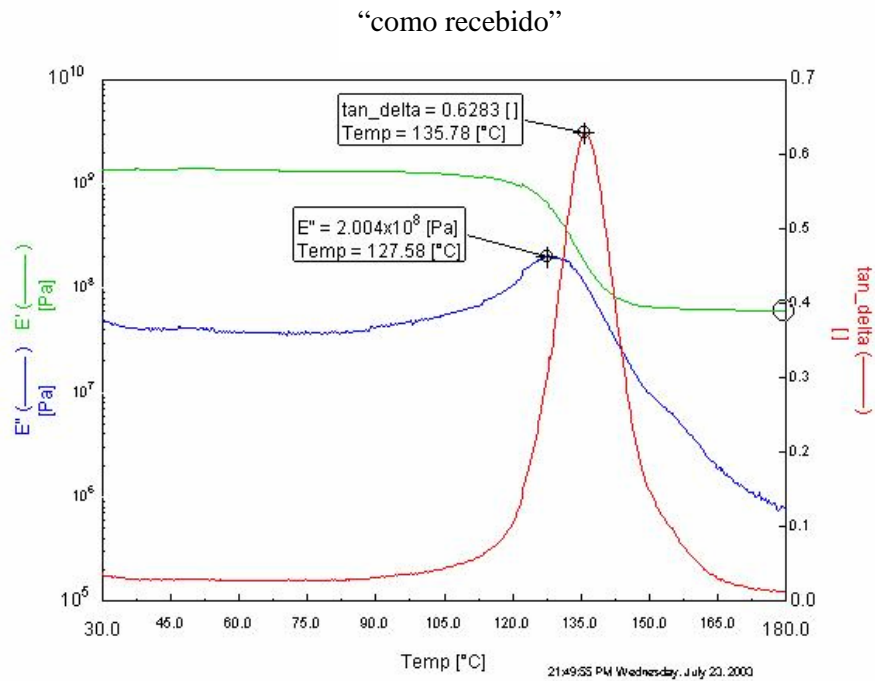


FIG. 8.4.1 – Curva DMTA, “como recebido”.

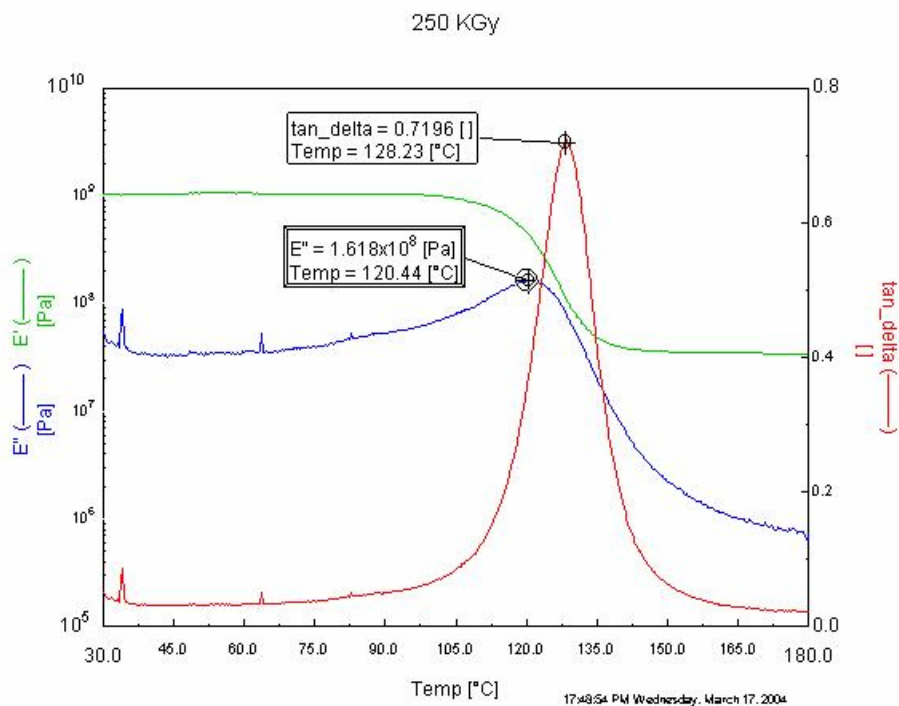


FIG. 8.4.2 – Curva DMTA , irradiado com 250 kGy.

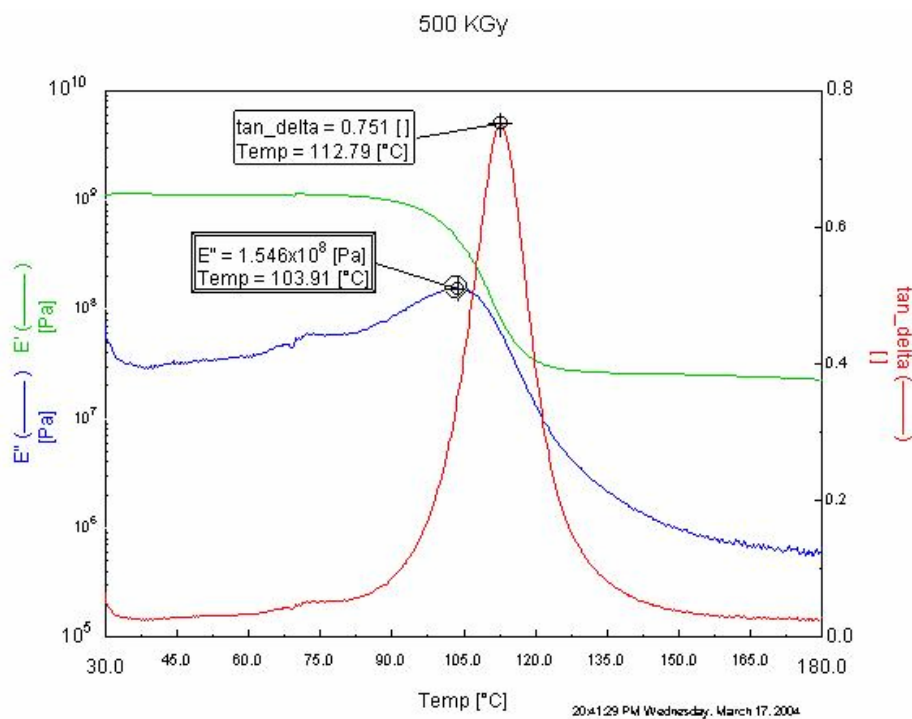


FIG. 8.4.3 – Curva DMTA , irradiado com 500 kGy.

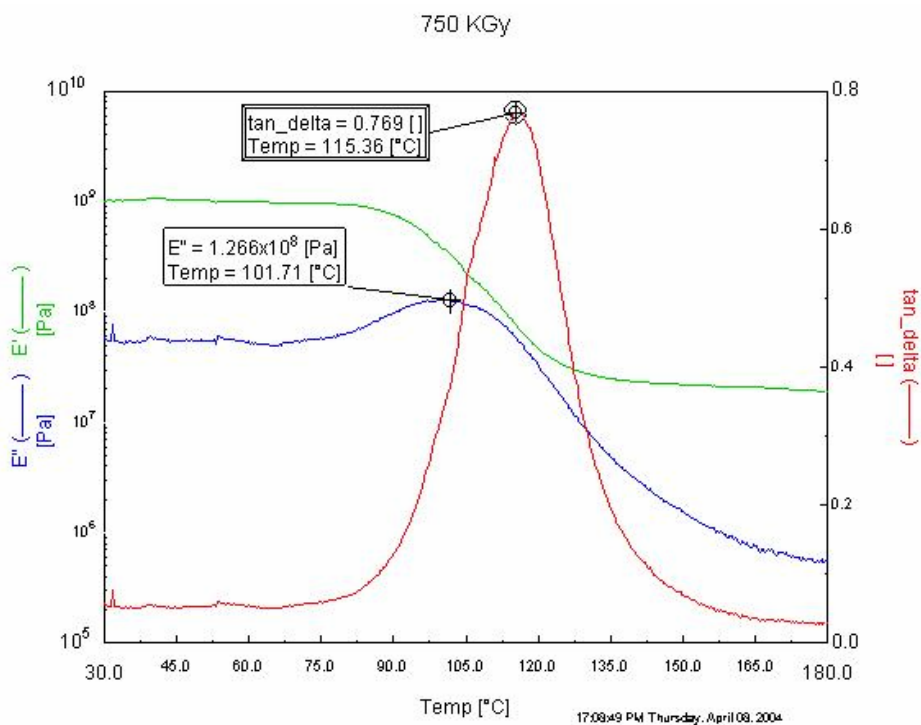


FIG. 8.4.4 – Curva DMTA , irradiado com 750 kGy.

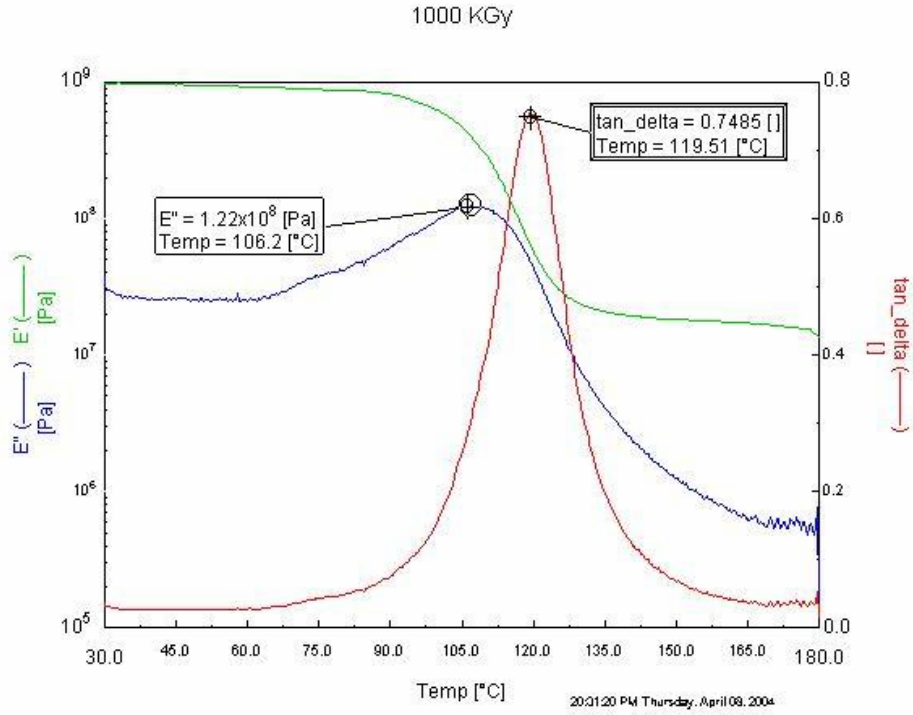


FIG. 8.4.5 – Curva DMTA , irradiado com 1000 kGy.

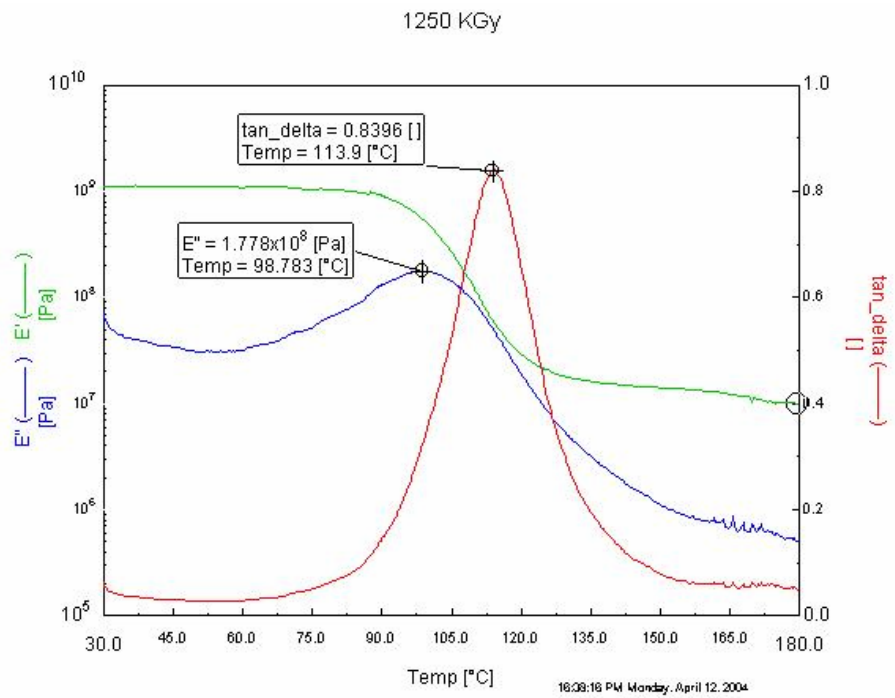


FIG. 8.4.6 – Curva DMTA , irradiado com 1250 kGy.

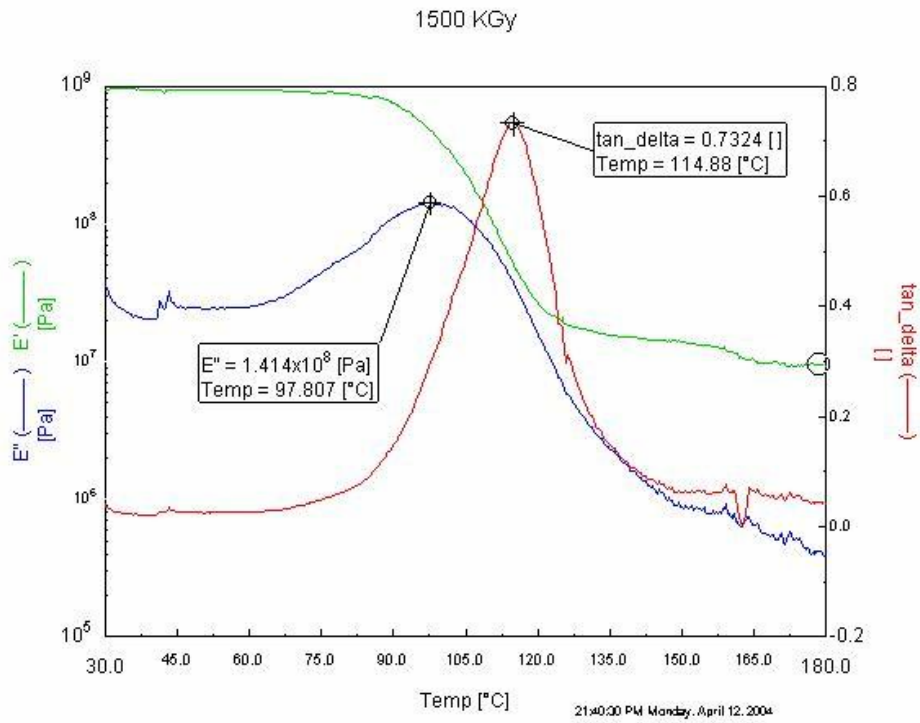


FIG. 8.4.7 – Curva DMTA , irradiado com 1500 kGy.

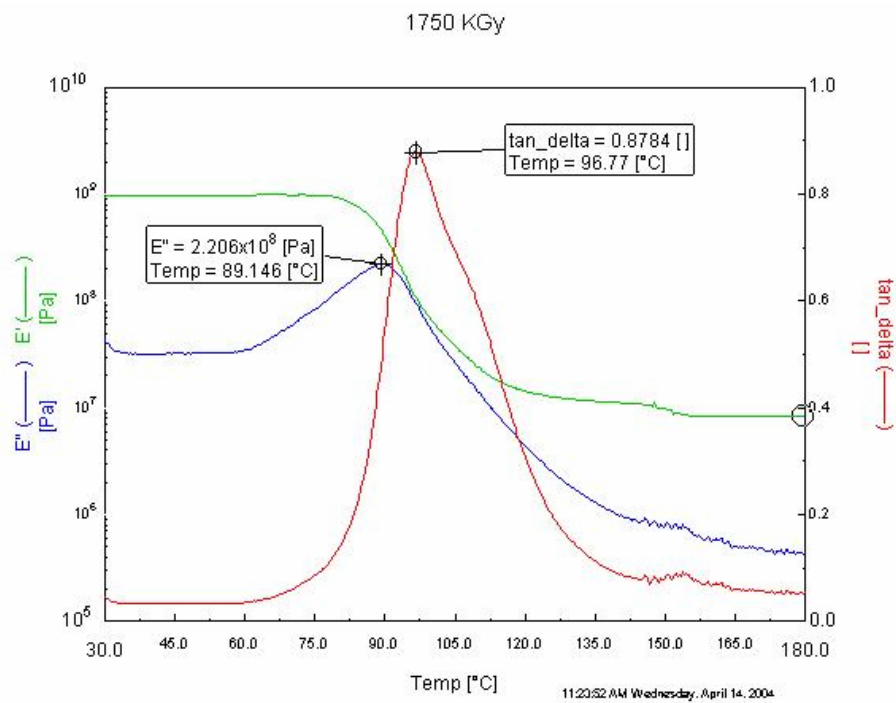


FIG. 8.4.8 – Curva DMTA , irradiado com 1750 kGy.

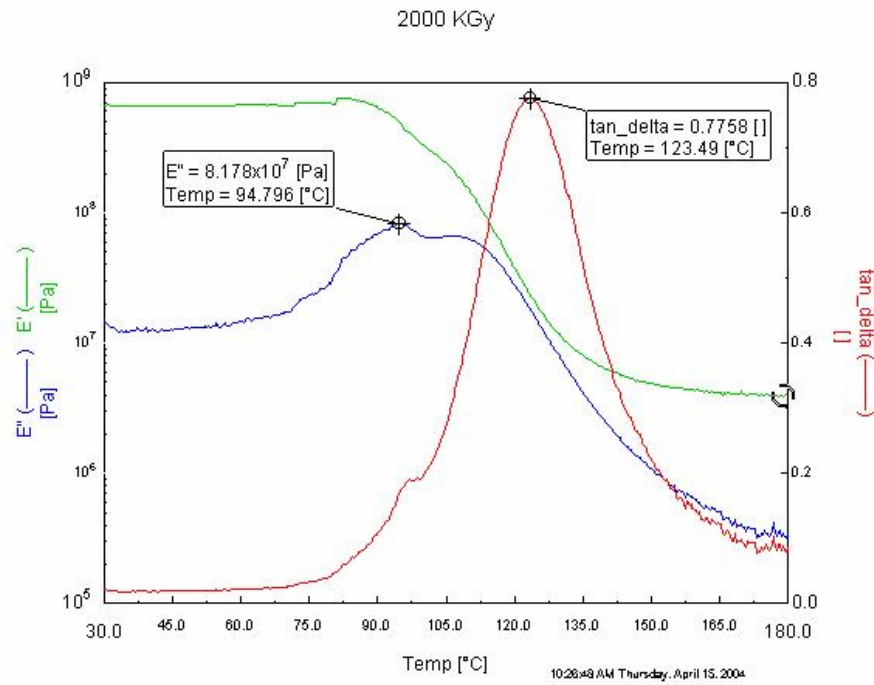


FIG. 8.4.9 – Curva DMTA , irradiado com 2000 kGy.

TAB. 8.4.1 – LISTA DOS VALORES DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA
OBTIDA POR DMTA.

T_g (°C)	Dose (kGy)
127,58	0
120,44	250
103,91	500
101,71	750
106,20	1000
98,78	1250
97,81	1500
89,15	1750
94,80	2000

TAB. 8.4.2 – Cálculos da regressão para a temperatura de transição vítrea obtida por DMTA.

Modelo da regressão	$T_g = 120,4947 - 0,016008 * \text{Dose}$
Erro padrão da regressão	5,904204
C.V.	$5,650677 \times 10^{-02}$
Correlação	-0,8930
R2 ajustado	0,7685625
Determinação	0,7974922

TAB. 8.4.3 – TESTES DE HIPÓTESES DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA OBTIDA POR DMTA.

Variável	Regressores	Erro padrão	t observado	Valor-prob.
Dose	$B1 = -0,016008$	$3,048918 \times 10^{-03}$	-5,250388	$7,873675 \times 10^{-02}$

TAB. 8.4.4 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA OBTIDA POR DMTA.

Natureza da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Significância do f observado	Valor de f observado
Regressão	960,9603	1	960,9603	$1,574735 \times 10^{-03}$	27,56657
Resíduo	244,0174	7	34,85962		
T o t a l	1204,978	8	-		

TAB. 8.4.5 – SUMÁRIO ESTATÍSTICO DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA OBTIDA POR DMTA.

Variáveis	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
T_g	104,4867	12,27282	89,15	127,58	38,43
Dose	1000	684,6532	0	2000	2000

TAB. 8.4.6 – CÁLCULOS DOS RESÍDUOS DA REGRESSÃO PARA A TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA OBTIDA POR DMTA.

Dose	T _g original	Estimado	Resíduo	Resíduo %	Resíduo normalizado
0	127,58	120,4947	7,085334	5,55364	1,200049
250	120,44	116,4927	3,947335	3,277428	0,6685634
500	103,91	112,4907	-8,580664	8,257784	-1,453314
750	101,71	108,4887	-6,778668	6,664702	-1,148109
1000	106,2	104,4867	1,71333	1,613305	0,2901881
1250	98,78	100,4847	-1,704668	1,725722	-0,2887211
1500	97,81	96,48267	1,327331	1,35705	0,2248111
1750	89,15	92,48067	-3,330665	3,736024	-0,5641176
2000	94,8	88,47867	6,321337	6,668077	1,07065

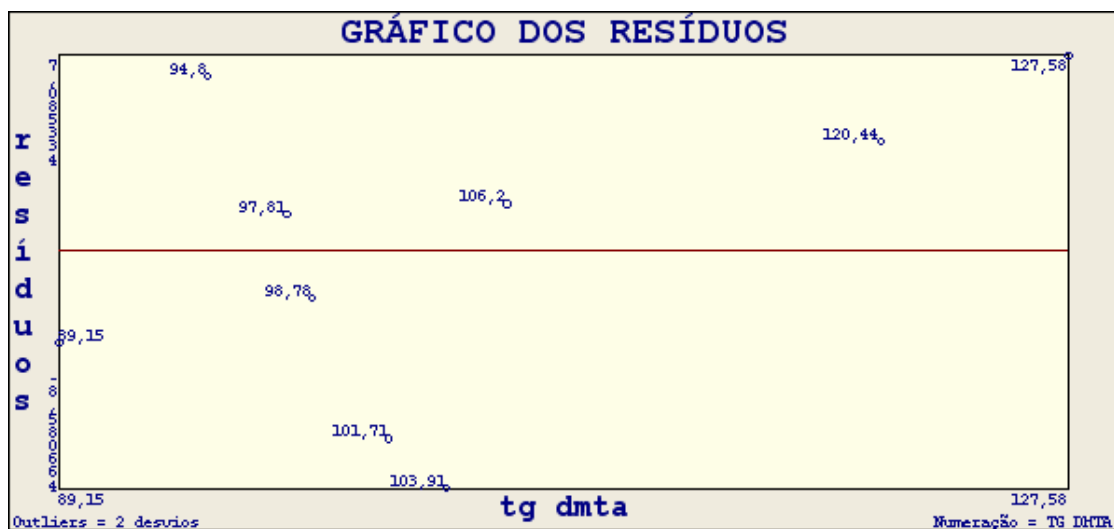


FIG. 8.4.10 – Gráfico dos resíduos da regressão da T_g, obtida por DMTA.

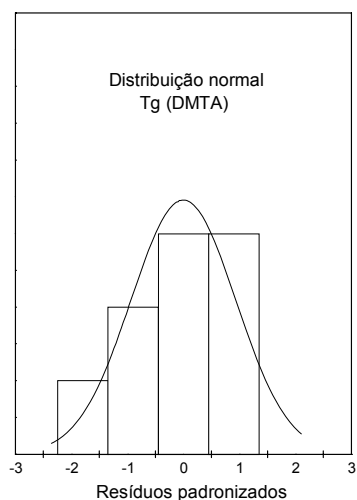


FIG. 8.4.11 – Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da T_g , obtida por DMTA.

TAB. 8.4.7 – LISTA DOS VALORES DA TANGENTE DE PERDA OBTIDA POR DMTA.

$\tan \delta$	Dose (kGy)
0,628	0
0,719	250
0,751	500
0,769	750
0,748	1000
0,839	1250
0,732	1500
0,878	1750
0,775	2000

TAB. 8.4.8 – Cálculos da regressão para a tangente de perda obtida por DMTA.

Modelo da regressão	$\tan \delta = 0,6867555 + 7,313333 \times 10^{-05} \times \text{Dose}$
Erro padrão da regressão	$5,415332 \times 10^{-02}$
C.V.	$7,126478 \times 10^{-02}$
Correlação	0,7030
R2 ajustado	0,4219362
Determinação	0,4941942

TAB. 8.4.9 – TESTES DE HIPÓTESES DA REGRESSÃO PARA A TANGENTE DE PERDA OBTIDA POR DMTA.

Variável	Regressores	Erro padrão	t observado	Valor-prob.
Dose	$B1=7,313 \times 10^{-05}$	$2,796465 \times 10^{-05}$	2,615206	$1,679828 \times 10^{-02}$

TAB. 8.4.10 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA REGRESSÃO PARA A TANGENTE DE PERDA OBTIDA POR DMTA.

Natureza da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Significância do f observado	Valor de f observado
Regressão	$2,00 \times 10^{-02}$	1	$2,00568 \times 10^{-02}$	$3,359656 \times 10^{-02}$	6,839303
Resíduo	$2,05 \times 10^{-02}$	7	$2,93258 \times 10^{-03}$		
Total	$4,05 \times 10^{-02}$	8	-		

TAB. 8.4.11 – SUMÁRIO ESTATÍSTICO DA REGRESSÃO PARA A TANGENTE DE PERDA OBTIDA POR DMTA.

Variáveis	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
tan δ	0,7598889	$7,12257 \times 10^{-02}$	0,628	0,878	0,25
Dose	1000	684,6532	0	2000	2000

TAB. 8.4.12 – CÁLCULOS DOS RESÍDUOS DA REGRESSÃO PARA A TANGENTE DE PERDA OBTIDA POR DMTA.

Dose	tan δ original	Estimado	Resíduo	Resíduo %	Resíduo normalizado
0	0,628	0,6867555	$-5,87555 \times 10^{-02}$	9,355977	-1,084985
250	0,719	0,7050389	$1,39610 \times 10^{-02}$	1,941737	0,2578068
500	0,751	0,7233222	$2,76777 \times 10^{-02}$	3,685455	0,5111001
750	0,769	0,7416056	$2,73944 \times 10^{-02}$	3,562346	0,5058681
1000	0,748	0,7598889	$-1,18888 \times 10^{-02}$	1,58942	-0,2195408
1250	0,839	0,7781722	$6,08277 \times 10^{-02}$	7,250032	1,123251
1500	0,732	0,7964556	$-6,44555 \times 10^{-02}$	8,805405	-1,190242
1750	0,878	0,8147389	$6,32611 \times 10^{-02}$	7,205141	1,168186
2000	0,775	0,8330222	$-5,80222 \times 10^{-02}$	7,486741	-1,071444

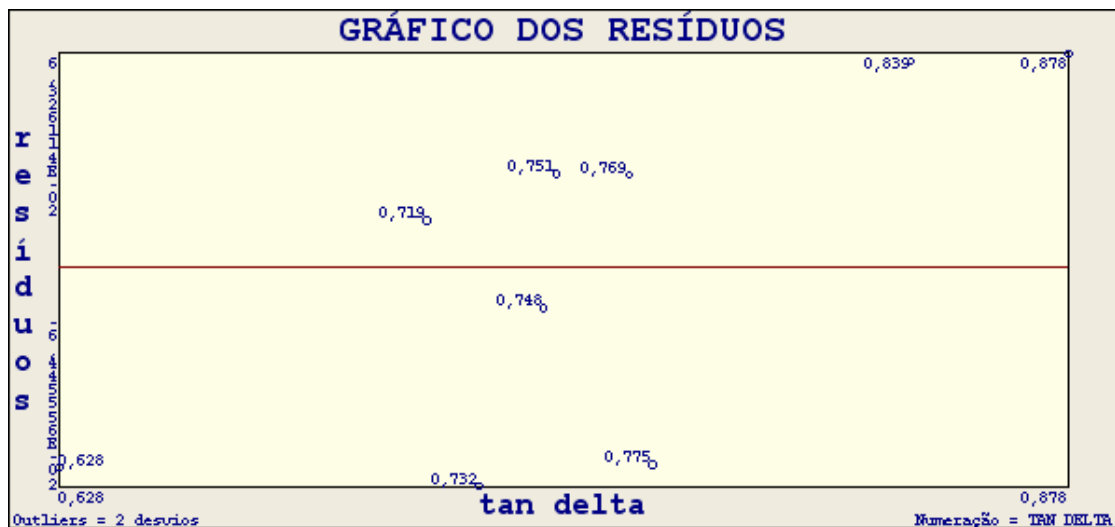


FIG. 8.4.12 – Gráfico dos resíduos da regressão da tan delta, obtida por DMTA.

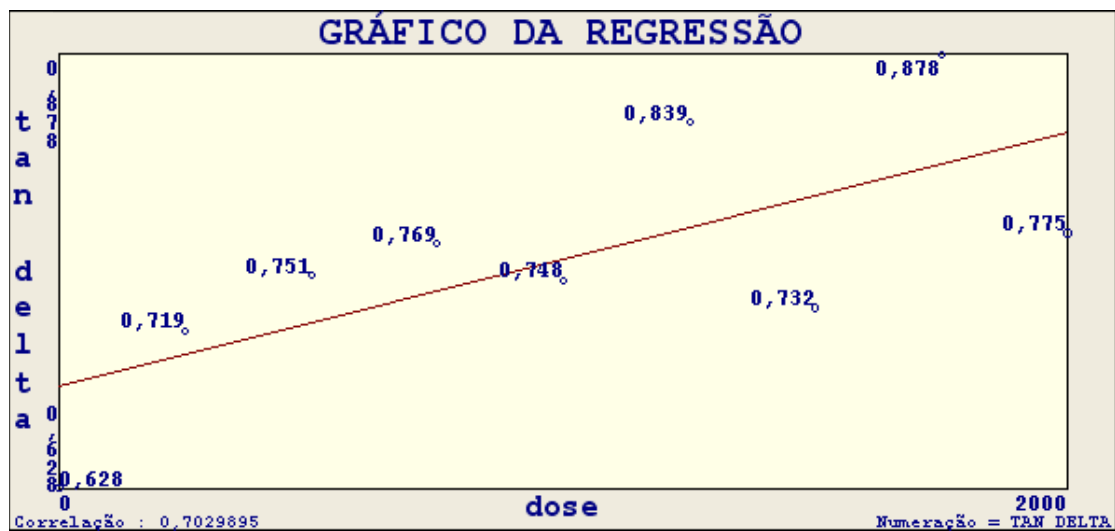


FIG. 8.4.13 – Gráfico da regressão linear simples da tan delta, obtida por DMTA.

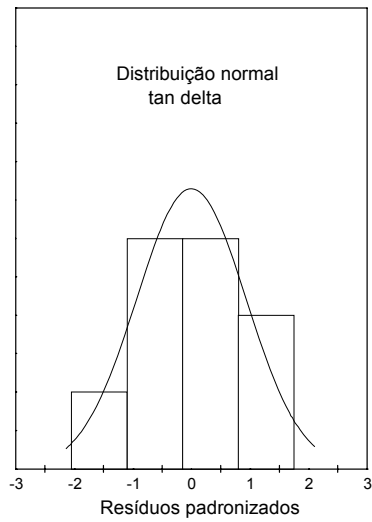


FIG. 8.4.14 – Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da tan delta, obtida por DMTA.

8.5 - APÊNDICE 5: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DO ENSAIO DE TRAÇÃO.

TAB. 8.5.1 – Resultados individuais do limite de resistência à tração e alongamento na ruptura para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

Condição		Medidas				
		CP 01	CP 02	CP 03	CP 04	CP 05
“como recebido”	Tensão (MPa)	162,00	179,67	178,90	191,50	178,04
	Alongamento (%)	8,40	3,20	3,29	3,12	2,68
250 kGy	Tensão (MPa)	180,86	191,09	184,12	190,74	184,85
	Alongamento (%)	2,83	3,06	2,81	2,98	2,64
500 kGy	Tensão (MPa)	175,55	156,03	173,04	198,90	165,74
	Alongamento (%)	2,69	2,38	2,58	2,98	2,41
750 kGy	Tensão (MPa)	185,58	195,63	174,61	200,36	181,90
	Alongamento (%)	2,77	3,16	2,74	3,07	2,88
1000 kGy	Tensão (MPa)	193,50	173,74	186,89	178,44	202,68
	Alongamento (%)	3,05	2,81	2,97	2,82	3,19
1250 kGy	Tensão (MPa)	190,31	177,95	191,49	175,63	195,93
	Alongamento (%)	3,19	2,90	3,48	2,89	3,27
1500 kGy	Tensão (MPa)	200,80	179,98	172,54	191,52	171,43
	Alongamento (%)	3,61	3,09	2,99	3,27	4,69
1750 kGy	Tensão (MPa)	191,38	189,80	194,30	181,71	196,81
	Alongamento (%)	3,58	3,33	3,72	3,21	3,53
2000 kGy	Tensão (MPa)	179,91	193,60	194,55	203,28	168,29
	Alongamento (%)	3,34	3,53	3,69	4,05	3,12

Obs : os resultados do corpo de prova nº 1 do material “como recebido” foram descartados.

TAB. 8.5.2 – Estatística descritiva do limite de resistência em tração para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

	Dose								
	"como recebido"	250 kGy	500 kGy	750 kGy	1000 kGy	1250 kGy	1500 kGy	1750 kGy	2000 kGy
Média	182,02	186,33	173,85	187,62	187,05	186,26	186,21	190,80	187,93
Mediana	179,28	184,85	173,04	185,58	186,89	190,31	185,75	191,38	193,60
Desvio padrão	6,35	4,45	15,92	10,40	11,59	8,94	12,47	5,75	13,80
CV	3,54%	2,39%	9,16%	5,54%	6,20%	4,80%	6,70%	3,01%	7,34%

TAB. 8.5.3 – Estatística descritiva do alongamento em tração para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

	Dose								
	"como recebido"	250 kGy	500 kGy	750 kGy	1000 kGy	1250 kGy	1500 kGy	1750 kGy	2000 kGy
Média	3,07	2,86	2,60	2,92	2,96	3,14	3,53	3,47	3,54
Mediana	3,16	2,83	2,58	2,88	2,97	3,19	3,27	3,53	3,53
Desvio padrão	0,270	0,162	0,243	1,184	0,160	0,252	0,690	0,203	0,353
CV	8,57%	5,76%	9,44%	6,41%	5,40%	7,91%	21,10%	5,76%	10,00%

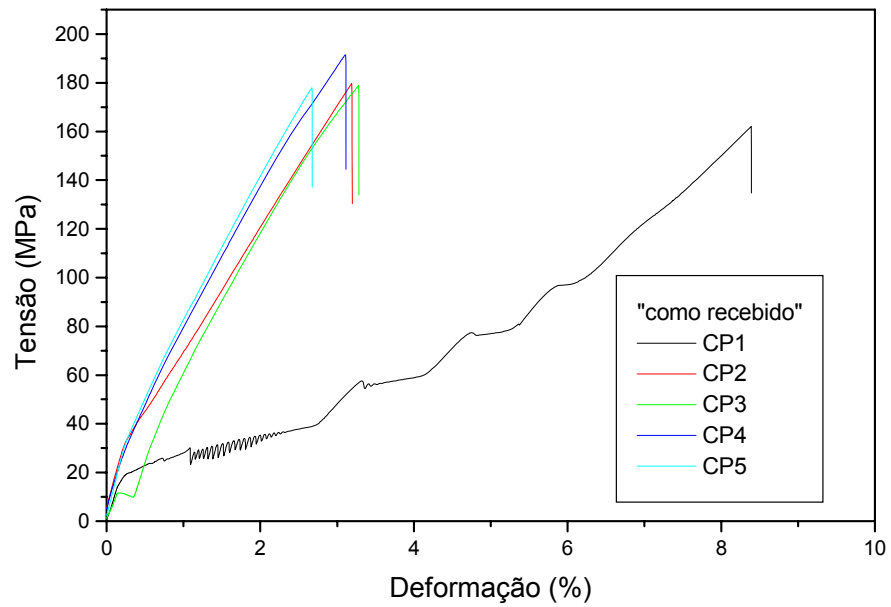


FIG. 8.5.1 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, “como recebido”.

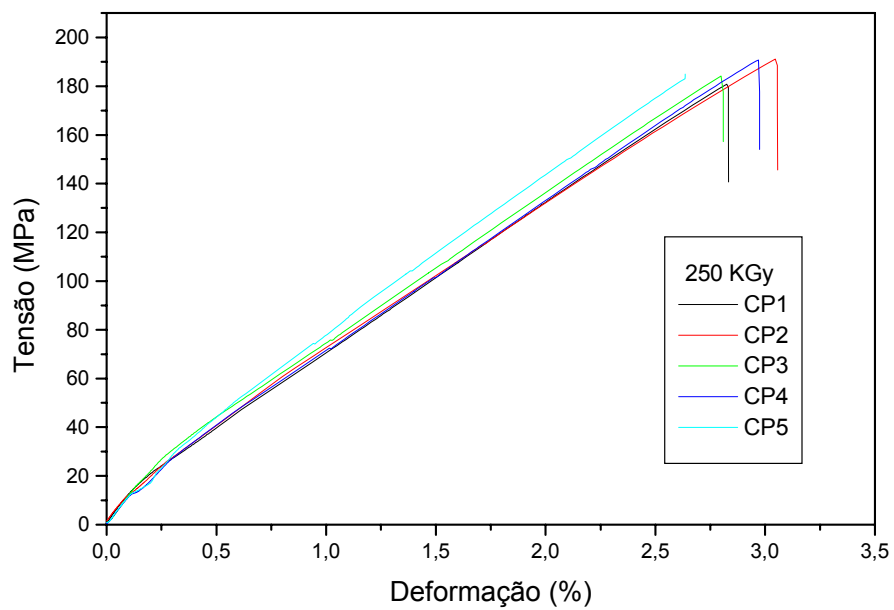


FIG. 8.5.2 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 250 kGy.

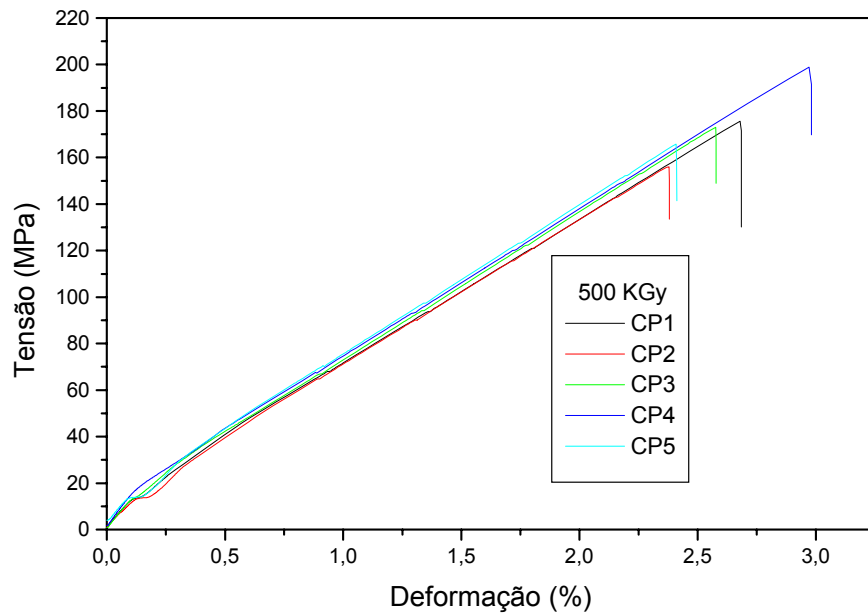


FIG. 8.5.3 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 500 kGy.

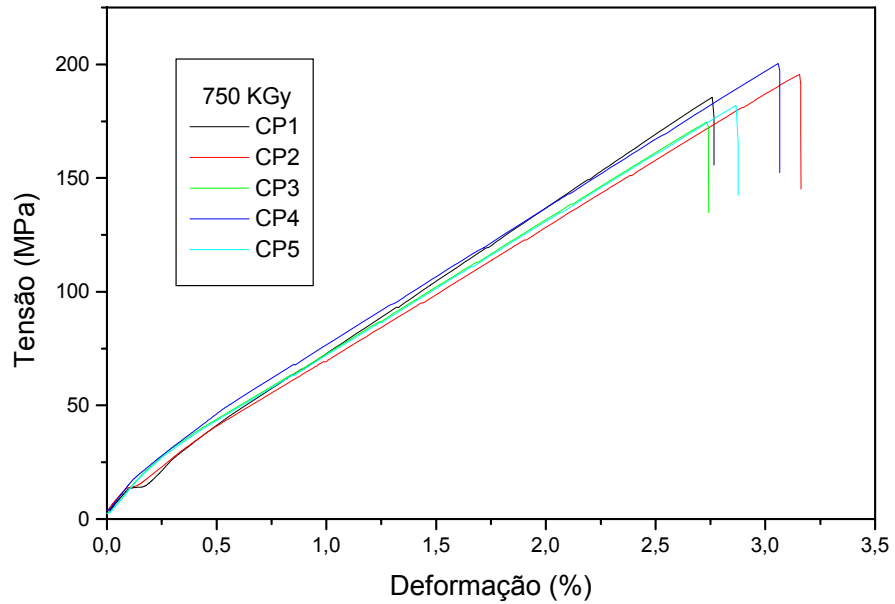


FIG. 8.5.4 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 750 kGy.

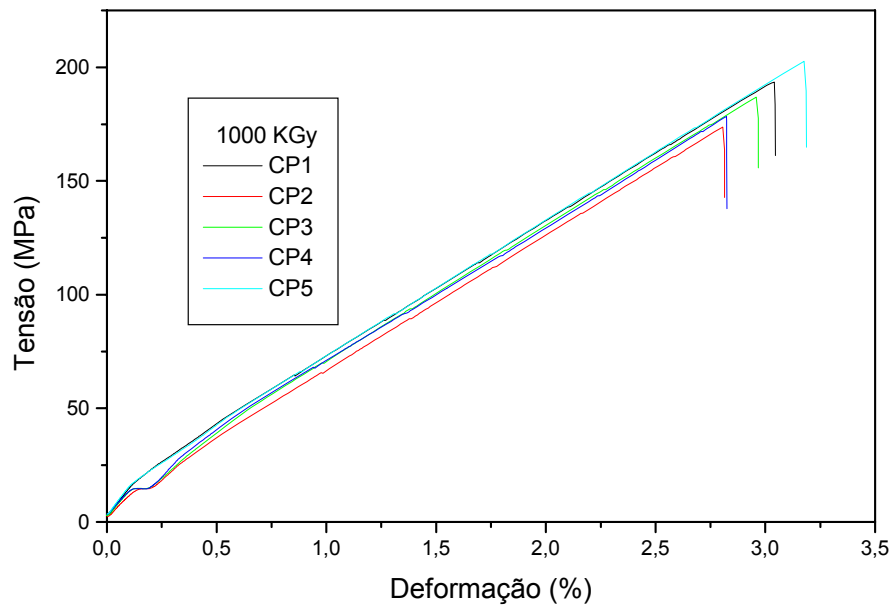


FIG. 8.5.5 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 1000 kGy.

FIG. 8.5.6 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 1250 kGy.

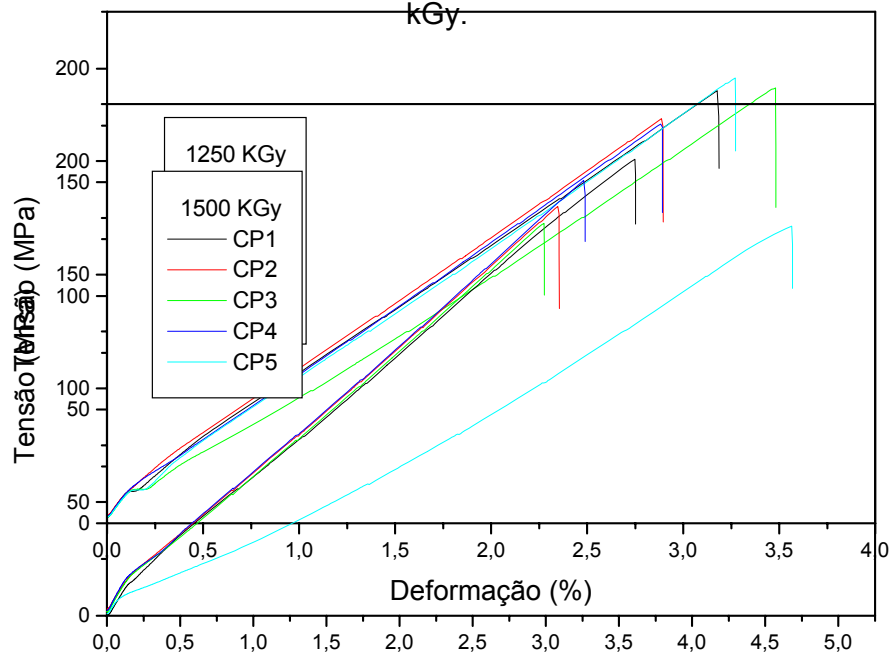


FIG. 8.5.7 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 1500 kGy.

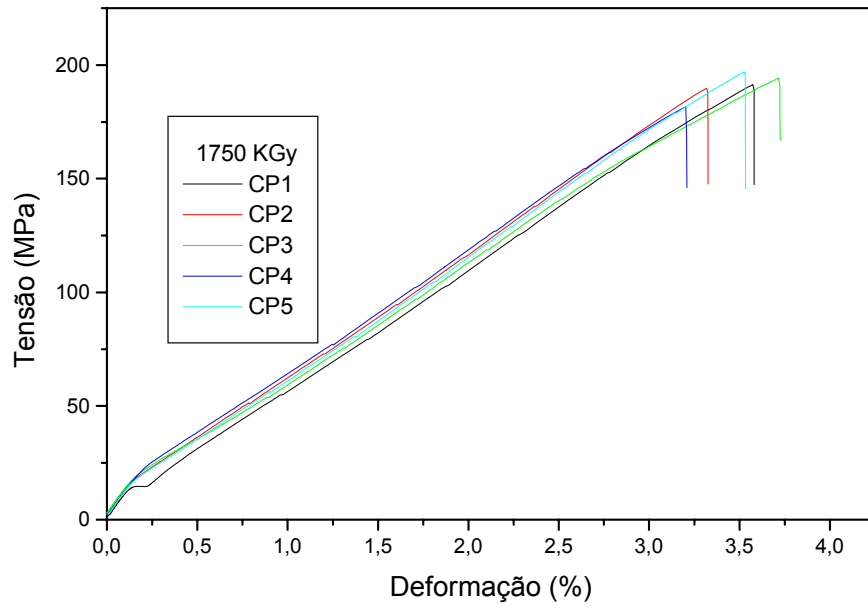


FIG. 8.5.8 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 1750 kGy.

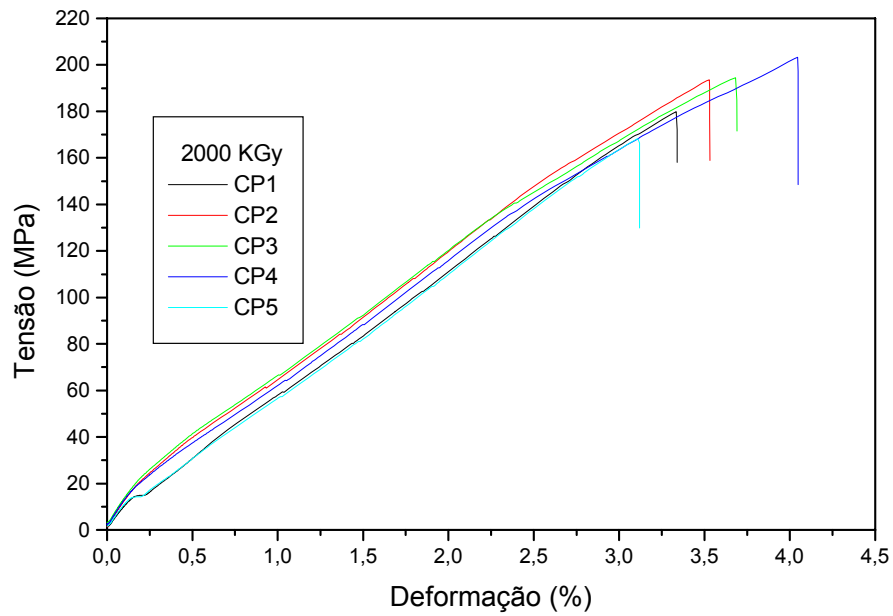


FIG. 8.5.9 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração, irradiado com 2000 kGy .

TAB. 8.5.4 – Cálculos da regressão para a tensão em tração.

Modelo da regressão	Tensão = $178,4964 + 7,134669 \times 10^{-03} \times \text{Dose}$
Erro padrão da regressão	4,286881
C.V.	$2,309355 \times 10^{-02}$
Correlação	0,7729
R2 ajustado	0,5398898
Determinação	0,5974036

TAB. 8.5.5 – TESTES DE HIPÓTESES DA REGRESSÃO PARA A TENSÃO EM TRAÇÃO.

Variável	Regressores	Erro padrão	t observado	Valor-prob.
Dose	$B1=7,134 \times 10^{-03}$	$2,213736 \times 10^{-03}$	3,222909	$7,19197 \times 10^{-03}$

TAB. 8.5.6 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA REGRESSÃO PARA A TENSÃO EM TRAÇÃO.

Natureza da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Significância do f observado	Valor de f observado
Regressão	190,8881	1	190,8881	$1,438394 \times 10^{-02}$	10,38714
Resíduo	128,6415	7	18,37735		
T o t a l	319,5296	8	-		

TAB. 8.5.7 – SUMÁRIO ESTATÍSTICO DA REGRESSÃO PARA A TENSÃO EM TRAÇÃO.

Variáveis	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
Tensão	185,6311	6,319905	173,04	193,6	20,56001
Dose	1000	684,6532	0	2000	2000

TAB. 8.5.8 – CÁLCULOS DOS RESÍDUOS DA REGRESSÃO PARA A TENSÃO EM TRAÇÃO.

Dose	Tensão original	Estimado	Resíduo	Resíduo %	Resíduo normalizado
0	179,28	178,4964	0,7835557	0,437057	0,1827799
250	184,85	180,2801	4,569896	2,472218	1,066019
500	173,04	182,0638	-9,023785	5,214855	-2,104976
750	185,58	183,8474	1,732557	0,9335904	0,4041533
1000	186,89	185,6311	1,258887	0,6735981	0,2936604
1250	190,31	187,4148	2,895218	1,521317	0,6753671
1500	185,75	189,1984	-3,448447	1,856499	-0,8044184
1750	191,38	190,9821	0,3978912	0,2079063	0,092816
2000	193,60	192,7658	0,8342251	0,4309014	0,1945995

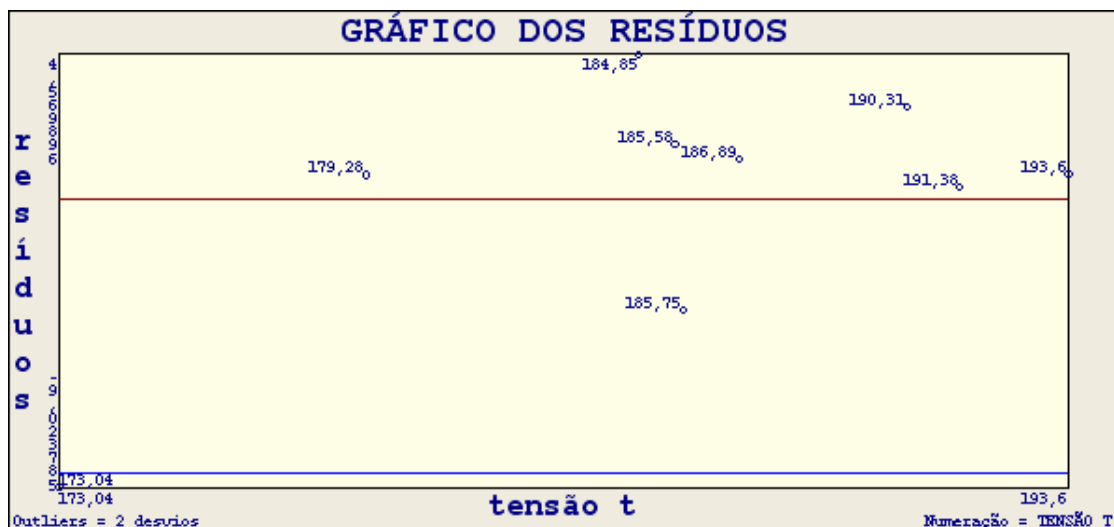


FIG. 8.5.10 – Gráfico dos resíduos da regressão do limite de resistência em tração.

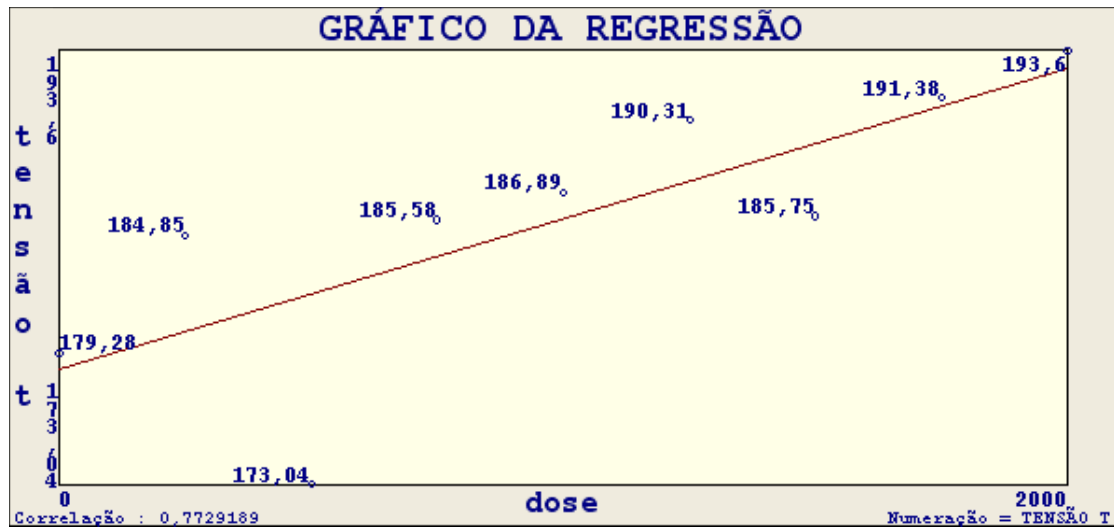


FIG. 8.5.11 – Gráfico da regressão linear simples do limite de resistência em tração.

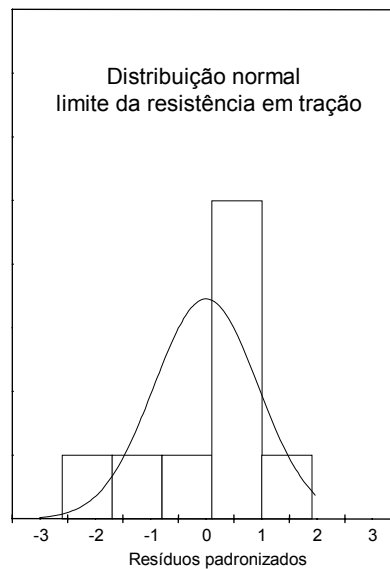


FIG. 8.5.12 – Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados do limite de resistência em tração.

TAB. 8.5.9 – Cálculos da regressão para o alongamento em tração.

Modelo da regressão	Alongamento = $2,753111 + 3,513333 \times 10^{-04} \times \text{Dose}$
Erro padrão da regressão	0,2254965
C.V.	$7,263666 \times 10^{-02}$
Correlação	0,7519
R2 ajustado	0,503202
Determinação	0,5653017

TAB. 8.5.10 – TESTES DE HIPÓTESES DA REGRESSÃO PARA O ALONGAMENTO EM TRAÇÃO.

Variável	Regressores	Erro padrão	t observado	Valor-prob.
Dose	$B1=3,513 \times 10^{-04}$	$1,164459 \times 10^{-04}$	3,017138	$9,505332 \times 10^{-03}$

TAB. 8.5.11 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA REGRESSÃO PARA O ALONGAMENTO EM TRAÇÃO.

Natureza da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Significância do f observado	Valor de f observado
Regressão	0,4628816	1	0,4628816	$1,901066 \times 10^{-02}$	9,103123
Resíduo	0,3559406	7	$5,08486 \times 10^{-02}$		
Total	0,8188223	8	-		

TAB. 8.5.12 – SUMÁRIO ESTATÍSTICO DA REGRESSÃO PARA O ALONGAMENTO EM TRAÇÃO.

Variáveis	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
Alongamento	3,104445	0,3199262	2,58	3,53	0,95
Dose	1000	684,6532	0	2000	2000

TAB. 8.5.13 – CÁLCULOS DOS RESÍDUOS DA REGRESSÃO PARA O ALONGAMENTO EM TRAÇÃO.

Dose	Alongamento original	Estimado	Resíduo	Resíduo %	Resíduo normalizado
0	3,16	2,753111	0,406889	12,87623	1,804414
250	2,83	2,840945	$-1,0944 \times 10^{-02}$	0,3867329	-0,0485353

500	2,58	2,928778	-0,3487779	13,51852	-1,546711
750	2,88	3,016611	-0,136611	4,743438	-0,6058232
1000	2,97	3,104445	-0,1344444	4,526748	-0,5962152
1250	3,19	3,192278	-2,2777x10 ⁻⁰³	7,140196x10 ⁻⁰²	-1,01009x10 ⁻⁰²
1500	3,27	3,280111	-1,0111x10 ⁻⁰²	0,3092088	-0,0448394
1750	3,53	3,367944	0,1620555	4,590808	0,7186611
2000	3,53	3,455778	7,4222x10 ⁻⁰²	2,102612	0,3291502

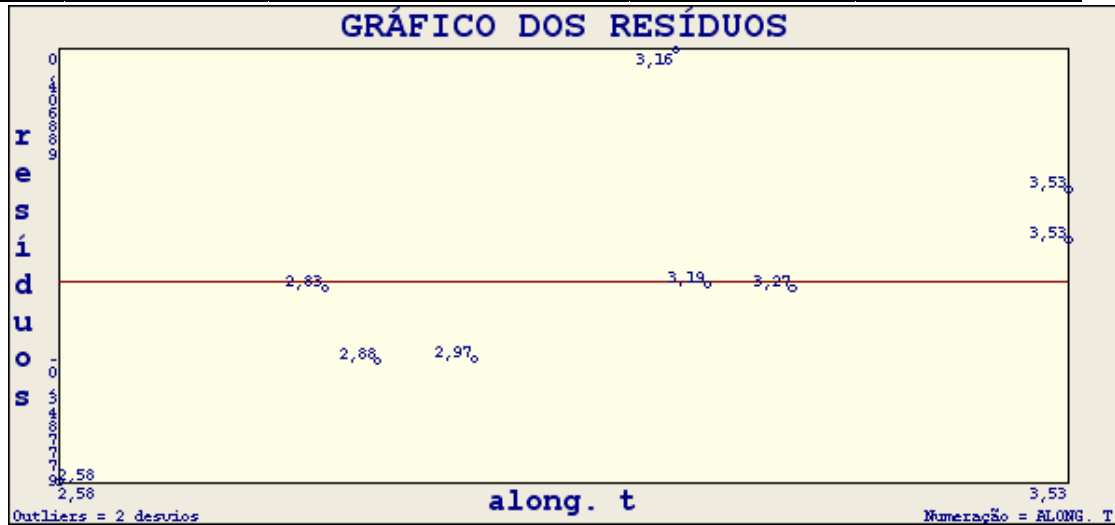


FIG. 8.5.13 – Gráfico dos resíduos da regressão do alongamento na ruptura em tração.

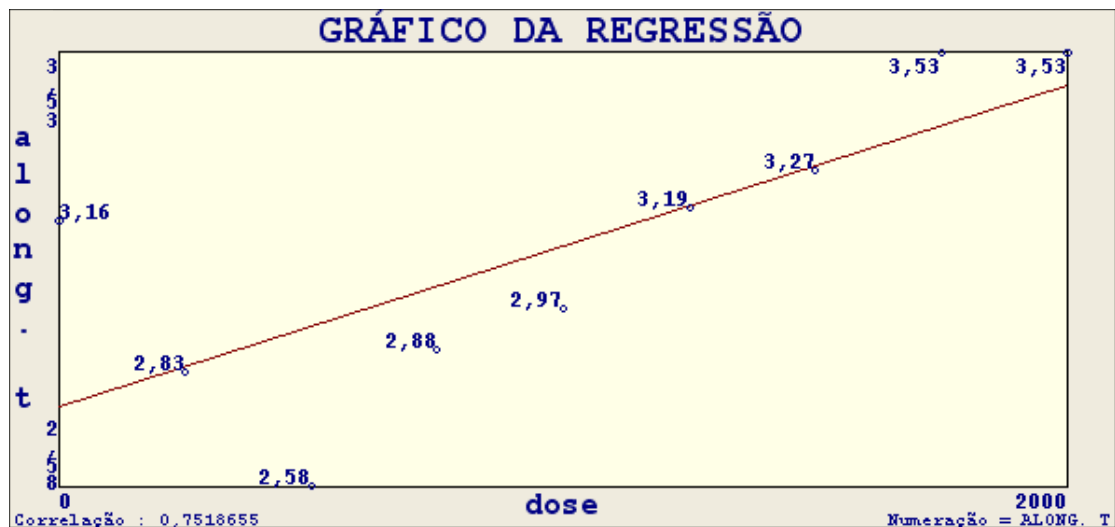


FIG. 8.5.14 – Gráfico da regressão linear simples do alongamento na ruptura em tração.

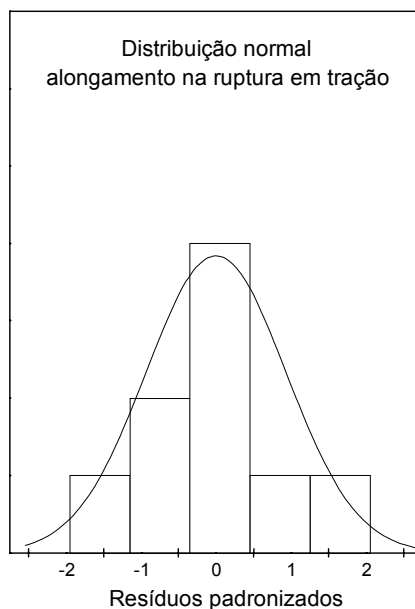


FIG. 8.5.15 – Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados do alongamento na ruptura em tração.

8.6 - APÊNDICE 6: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DO ENSAIO DE FLEXÃO EM 3 PONTOS.

TAB. 8.6.1 – Resultados individuais de resistência em flexão e alongamento na ruptura para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

Condição		Medidas					
		CP 01	CP 02	CP 03	CP 04	CP 05	CP 06
"como recebido"	Tensão (MPa)	325,58	337,31	352,25	312,26	317,36	332,06
	Alongamento (%)	2,70	2,58	2,75	2,74	2,57	2,60
250 kGy	Tensão (MPa)	334,78	370,89	368,71	327,85	354,69	350,09
	Alongamento (%)	2,46	2,66	2,67	2,64	2,81	2,73

500 kGy	Tensão (MPa)	341,58	352,94	325,21	330,98	326,07	306,83
	Alongamento (%)	2,51	2,86	2,59	2,72	2,77	2,58
750 kGy	Tensão (MPa)	312,30	331,67	342,49	367,85	316,61	335,91
	Alongamento (%)	3,07	2,51	2,78	2,69	2,81	2,73
1000 kGy	Tensão (MPa)	241,84	299,14	297,97	317,74	303,41	309,93
	Alongamento (%)	2,87	3,23	2,59	2,54	2,56	2,71
1250 kGy	Tensão (MPa)	298,16	303,59	297,52	310,38	300,27	300,87
	Alongamento (%)	2,47	2,74	2,91	3,02	2,58	2,74
1500 kGy	Tensão (MPa)	264,35	216,08	262,80	237,08	230,30	255,81
	Alongamento (%)	3,09	3,34	2,86	3,21	3,01	2,88
1750 kGy	Tensão (MPa)	220,61	212,28	198,05	210,77	220,54	224,93
	Alongamento (%)	3,07	2,96	3,32	3,01	3,13	3,02
2000 kGy	Tensão (MPa)	193,76	196,22	207,39	195,62	196,06	186,41
	Alongamento (%)	3,90	4,15	3,39	2,65	3,43	3,34

TAB. 8.6.2 – Estatística descritiva da resistência em flexão para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

	Dose								
	"como recebido"	250 kGy	500 kGy	750 kGy	1000 kGy	1250 kGy	1500 kGy	1750 kGy	2000 kGy
Média	329,47	351,17	330,60	334,47	295,01	301,80	244,41	214,53	195,91
Mediana	328,82	352,39	328,53	333,79	301,28	300,57	246,45	216,41	195,84
Desvio padrão	14,45	17,45	15,71	20,00	27,06	4,73	19,60	9,71	6,74

CV	4,39%	4,97%	4,75%	5,98%	9,17%	1,57%	8,02%	4,53%	3,44%
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

TAB. 8.6.3 – Estatística descritiva do alongamento em flexão para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

	Dose								
	"como recebido"	250 kGy	500 kGy	750 kGy	1000 kGy	1250 kGy	1500 kGy	1750 kGy	2000 kGy
Média	2,66	2,66	2,67	2,77	2,75	2,74	3,07	3,09	3,48
Mediana	2,65	2,67	2,66	2,76	2,65	2,74	3,05	3,05	3,41
Desvio padrão	0,082	0,117	0,133	0,182	0,265	0,202	0,188	0,128	0,519
CV	3,12%	4,37%	5,02%	6,64%	10,02%	7,40%	6,16%	4,23%	15,21%

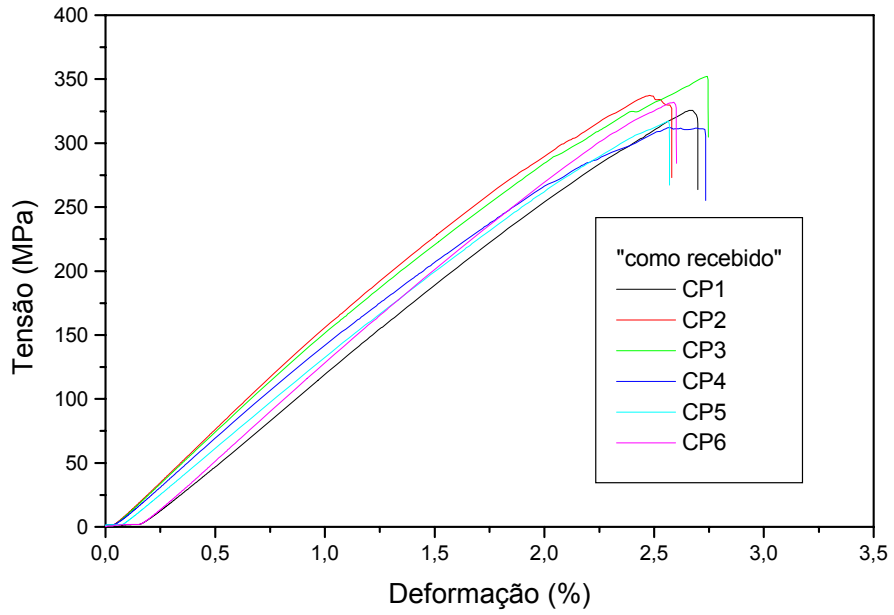


FIG. 8.6.1 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, “como recebido”.

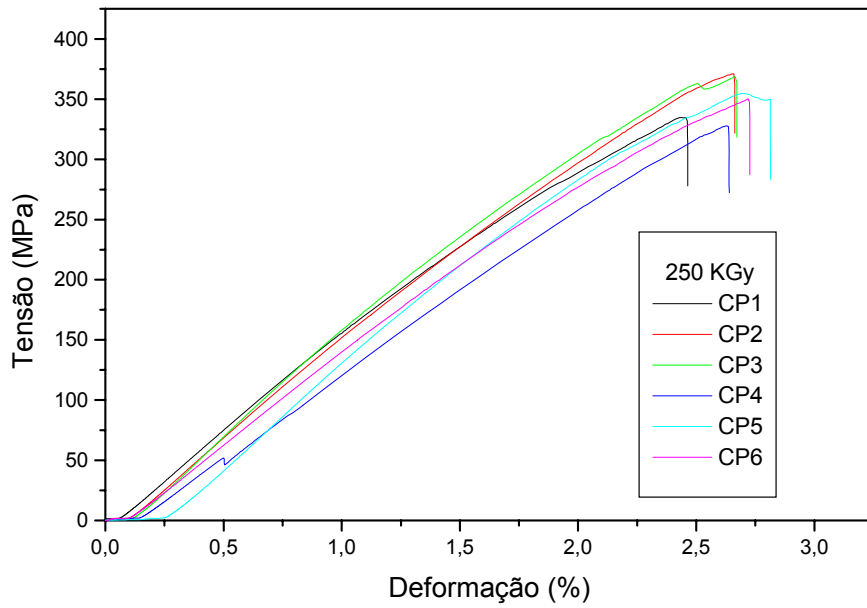


FIG. 8.6.2 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 250 kGy.

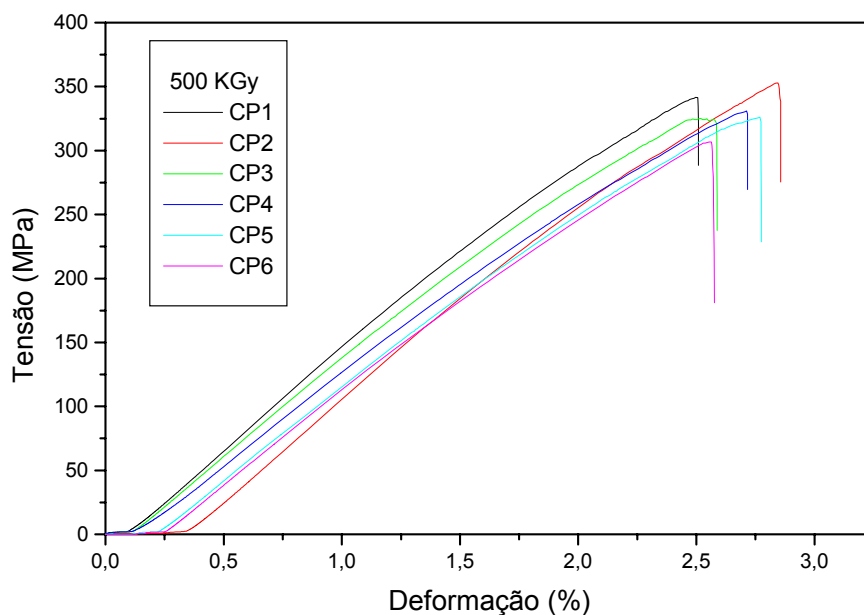


FIG. 8.6.3 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 500 kGy.

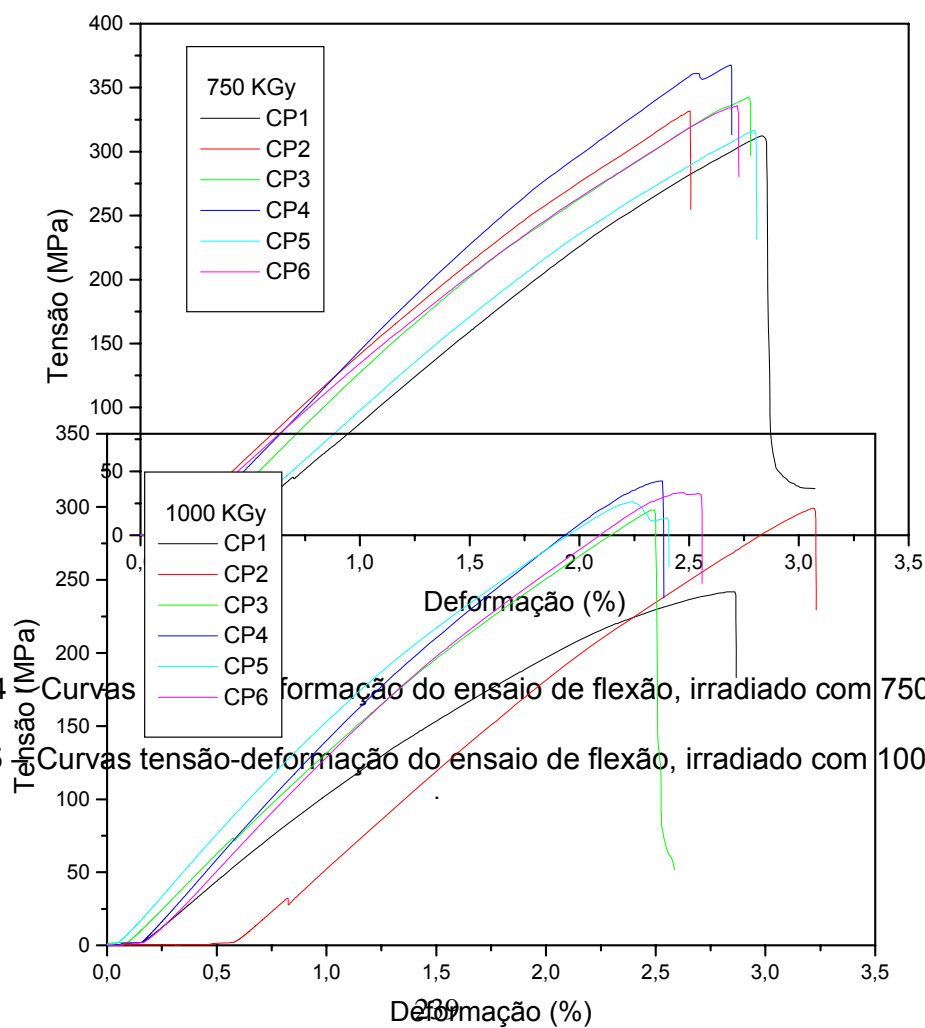


FIG. 8.6.4 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 750 kGy.

FIG. 8.6.5 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 1000 kGy

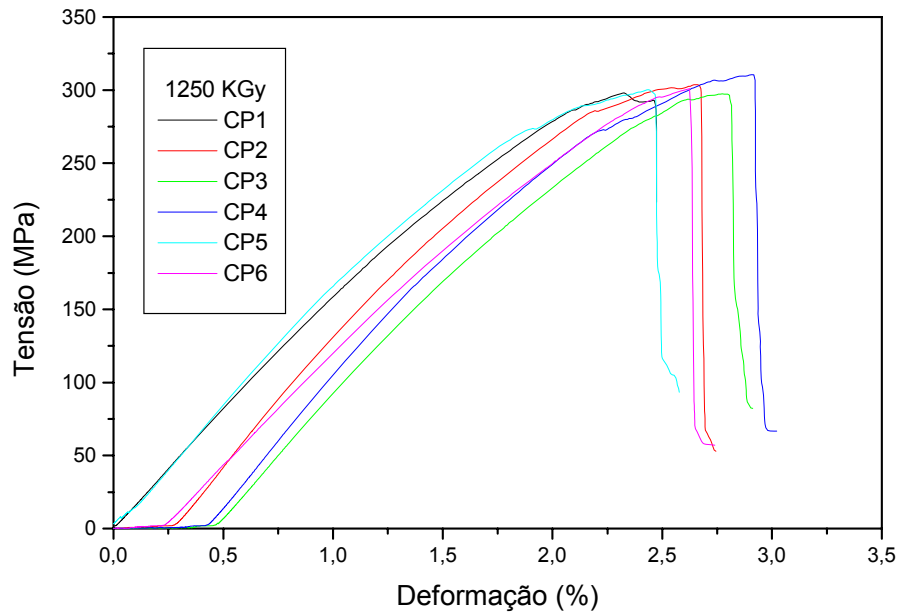


FIG. 8.6.6 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 1250 kGy

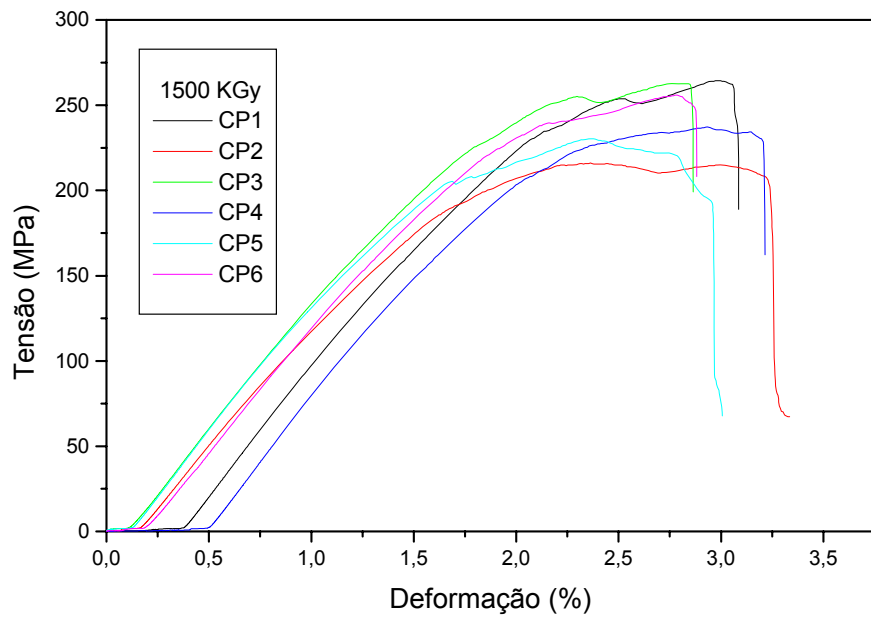


FIG. 8.6.7 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 1500 kGy.

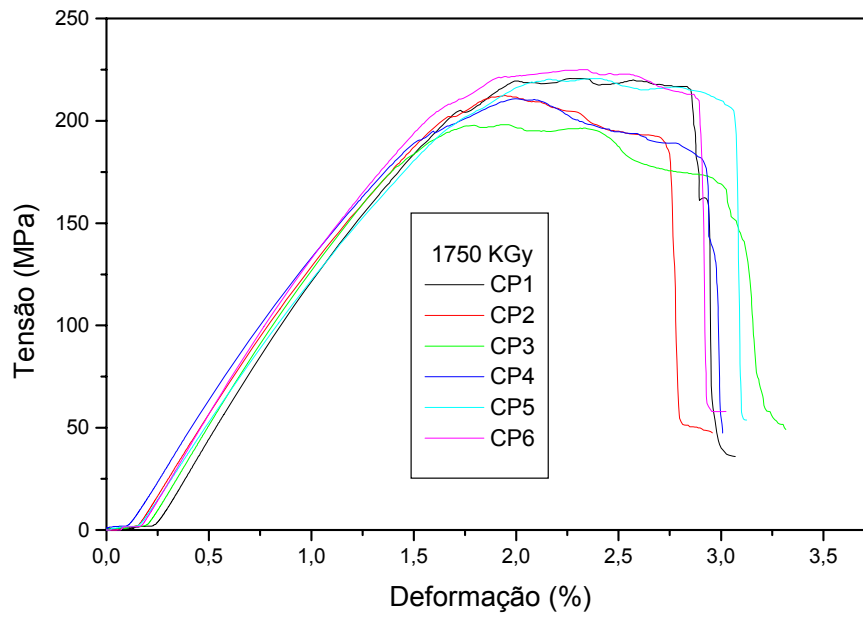


FIG. 8.6.8 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 1750 kGy

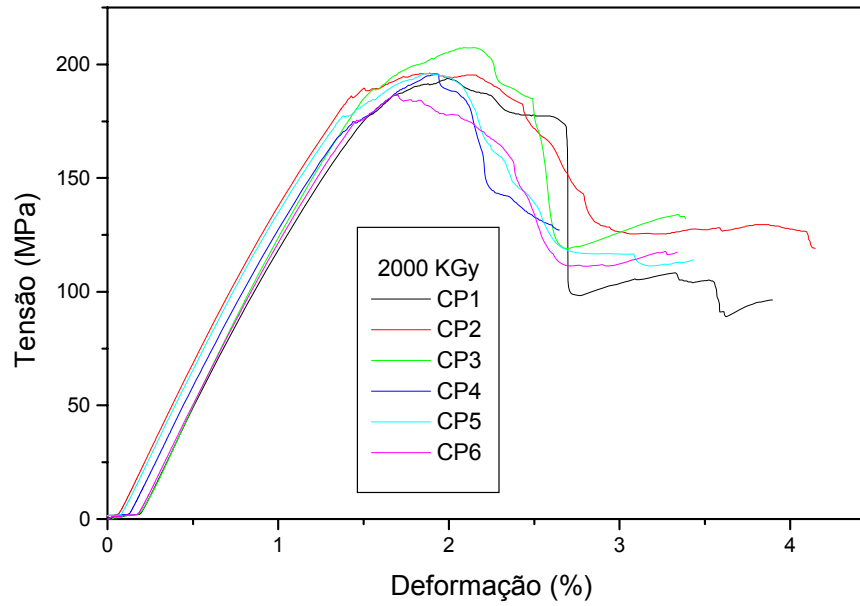


FIG. 8.6.9 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão, irradiado com 2000 kGy

TAB. 8.6.4 – Cálculos da regressão para a tensão em flexão.

Modelo da regressão	Tensão = $365,1582 - 7,581601 \times 10^{-02} \times \text{Dose}$
Erro padrão da regressão	22,86497
C.V.	$7,902397 \times 10^{-02}$
Correlação	-0,9246
R2 ajustado	0,8341276
Determinação	0,8548617

TAB. 8.6.5 – TESTES DE HIPÓTESES DA REGRESSÃO PARA A TENSÃO EM FLEXÃO.

Variável	Regressores	Erro padrão	t observado	Valor-prob.
Dose	$B1 = -7,58 \times 10^{-02}$	$1,180742 \times 10^{-02}$	-6,421047	$3,229619 \times 10^{-04}$

TAB. 8.6.6 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA REGRESSÃO PARA A TENSÃO EM FLEXÃO.

Natureza da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Significância do f observado	Valor de f observado
Regressão	21555,25	1	21555,25	$6,459239 \times 10^{-02}$	41,22985
Resíduo	3659,648	7	522,8069		
Total	25214,9	8	-		

TAB. 8.6.7 – SUMÁRIO ESTATÍSTICO DA REGRESSÃO PARA A TENSÃO EM FLEXÃO.

Variáveis	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
Tensão	289,3422	56,14145	195,84	333,79	137,95
Dose	1000	684,6532	0	2000	2000

TAB. 8.6.8 – CÁLCULOS DOS RESÍDUOS DA REGRESSÃO PARA A TENSÃO EM FLEXÃO.

Dose	Tensão original	Estimado	Resíduo	Resíduo %	Resíduo normalizada
0	328,82	365,1582	-36,33822	11,0511	-1,589253
250	352,39	346,2042	6,185785	1,75538	0,2705354
500	328,53	327,2502	1,27977	0,3895444	5,597078x10 ⁻⁰²
750	333,79	308,2962	25,49378	7,637671	1,114971
1000	301,28	289,3422	11,93777	3,962352	0,5220987
1250	300,57	270,3882	30,18178	10,04152	1,320001
1500	246,45	251,4342	-4,984226	2,022409	-0,2179852
1750	216,41	232,4802	-16,07022	7,42582	-0,7028313
2000	195,84	213,5262	-17,68622	9,030956	-0,7735074

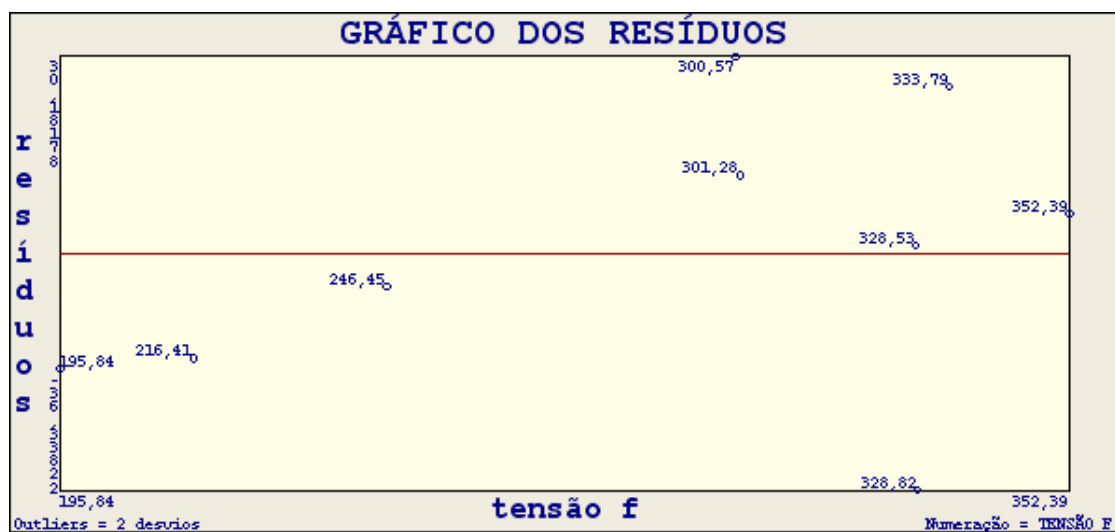


FIG. 8.6.10 – Gráfico dos resíduos da regressão da resistência em flexão.

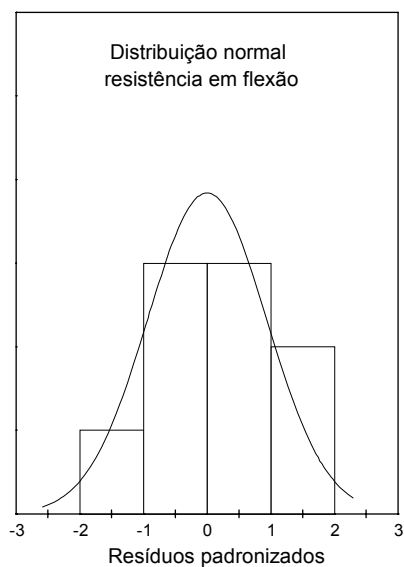


FIG. 8.6.11 – Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da resistência em flexão.

TAB. 8.6.9 – Cálculos da regressão para o alongamento em flexão.

Modelo da regressão	Alongamento = $2,519556 + 3,293333 \times 10^{-04} \times \text{Dose}$
Erro padrão da regressão	0,1490744
C.V.	$5,232721 \times 10^{-02}$
Correlação	0,8505
R2 ajustado	0,6838183
Determinação	0,723341

TAB. 8.6.10 – TESTES DE HIPÓTESES DA REGRESSÃO PARA O ALONGAMENTO EM FLEXÃO.

Variável	Regressores	Erro padrão	t observado	Valor-prob.
Dose	$B1=3,293 \times 10^{-04}$	$7,698169 \times 10^{-05}$	4,278073	$2,016885 \times 10^{-03}$

TAB. 8.6.11 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA REGRESSÃO PARA O ALONGAMENTO EM FLEXÃO.

Natureza da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Significância do f observado	Valor de f observado
Regressão	0,4067266	1	0,4067266	4,033769x10 ⁻⁰³	18,30191
Resíduo	0,1555623	7	2,22231x10 ⁻⁰²		
Total	0,5622888	8	-		

TAB. 8.6.12 – SUMÁRIO ESTATÍSTICO DA REGRESSÃO PARA O ALONGAMENTO EM FLEXÃO.

Variáveis	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
Alongamento	2,848889	0,2651153	2,65	3,41	0,76
Dose	1000	684,6532	0	2000	2000

TAB. 8.6.13 – CÁLCULOS DOS RESÍDUOS DA REGRESSÃO PARA O ALONGAMENTO EM FLEXÃO.

Dose	Alongamento original	Estimado	Resíduo	Resíduo %	Resíduo normalizado
0	2,65	2,519556	0,1304445	4,922432	0,8750292
250	2,67	2,601889	6,811111x10 ⁻⁰²	2,550978	0,4568934
500	2,66	2,684222	-0,0242222	0,9106089	-0,1624839
750	2,76	2,766556	-6,5556 x10 ⁻⁰³	0,2375223	-4,39754x10 ⁻⁰²
1000	2,65	2,848889	-0,1988888	7,505239	-1,334158
1250	2,74	2,931222	-0,1912222	6,978914	-1,28273
1500	3,05	3,013556	3,64443x10 ⁻⁰²	1,194898	0,2444711
1750	3,05	3,095889	-4,58889x10 ⁻⁰²	1,504555	-0,3078257
2000	3,41	3,178222	0,2317779	6,797005	1,55478

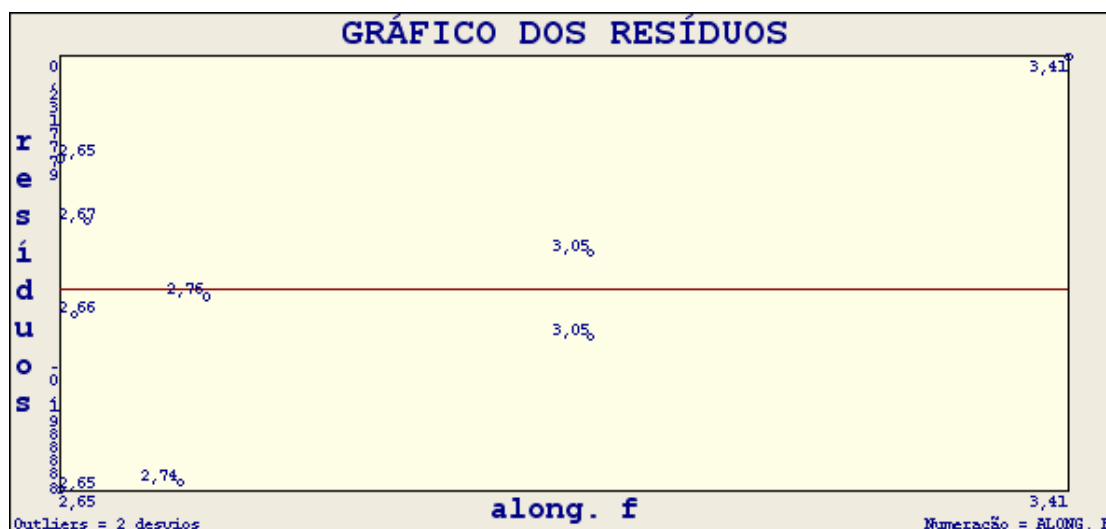


FIG. 8.6.12 – Gráfico dos resíduos da regressão do alongamento na ruptura em flexão.

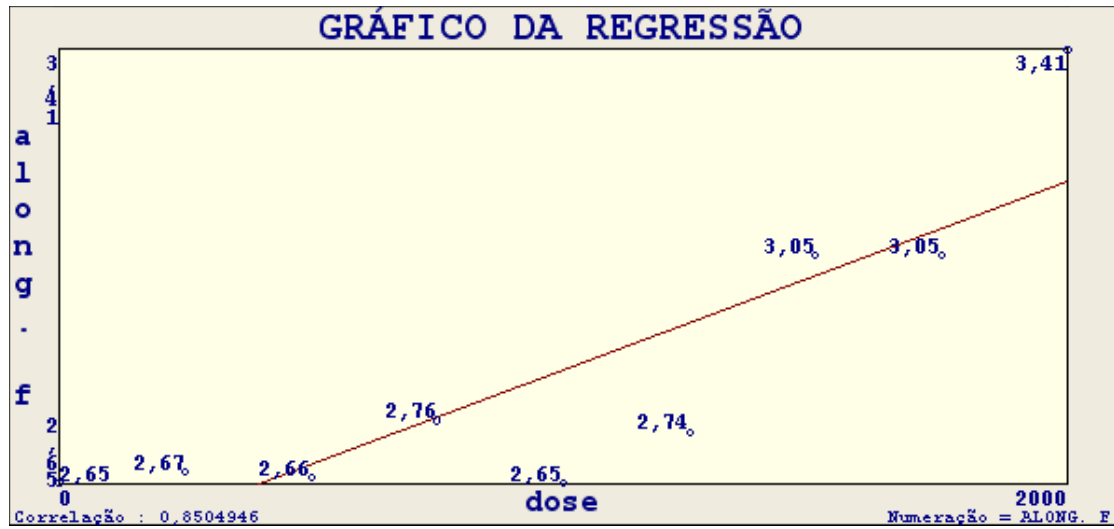


FIG. 8.6.13 – Gráfico da regressão linear simples do alongamento na ruptura em flexão.

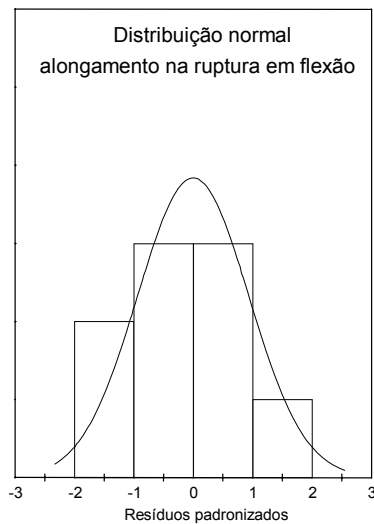


FIG. 8.6.14 – Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados do alongamento na ruptura em flexão.

8.7 - APÊNDICE 7: Resultados individuais de Energia Absorvida no Ensaio de Impacto Charpy.

TAB. 8.7.1 – Resultados individuais de energia absorvida obtidos em ensaio de impacto Charpy para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

Condição		Medidas									
		CP 01	CP 02	CP 03	CP04	CP 05	CP 06	CP 07	CP08	CP 09	CP 10
“como recebido”	Energia (J)	61,32	51,59	79,60	75,88	73,52	67,21	76,10	75,00	74,51	72,73
250 kGy	Energia (J)	73,88	70,71	71,48	76,25	73,88	83,17	73,75	73,39	83,58	80,14
500 kGy	Energia	78,00	71,64	78,52	80,27	90,94	91,24	88,29	80,27	82,14	82,83

	(J)										
750 kGy	Energia (J)	80,54	81,32	78,52	84,56	79,60	76,51	86,58	80,54	85,29	73,88
1000 kGy	Energia (J)	88,29	109,29	87,86	76,98	81,87	86,43	87,56	84,56	80,81	76,47
1250 kGy	Energia (J)	85,85	79,37	78,31	79,87	85,44	77,10	76,10	96,00	0,00	0,00
1500 kGy	Energia (J)	90,60	89,55	94,31	80,54	91,85	72,24	86,58	84,85	73,90	77,61
1750 kGy	Energia (J)	89,19	93,56	84,28	84,56	107,07	108,73	85,85	98,00	104,96	102,18
2000 kGy	Energia (J)	125,80	88,89	103,38	91,69	128,93	114,00	120,40	99,84	127,79	73,63

Obs₁: os números realçados em vermelho são os valores extremos descartados para a composição estatística.

Obs₂: os corpos de prova 09 e 10 da dose 1250 kGy extraviaram durante a remessa para irradiação.

TAB. 8.7.2 – Estatística descritiva da energia absorvida obtida por ensaio de impacto Charpy para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

	Dose								
	"como recebido"	250 kGy	500 kGy	750 kGy	1000 kGy	1250 kGy	1500 kGy	1750 kGy	2000 kGy
Média	72,03	75,74	82,65	80,86	84,29	80,99	84,43	95,67	108,97
Mediana	74,01	73,88	81,20	80,53	85,49	79,62	85,71	95,77	108,68
Desvio padrão	5,16	3,95	4,64	2,92	4,06	3,73	6,51	8,70	15,16
CV	7,17%	5,22%	5,62%	3,61%	4,82%	4,61%	7,71%	9,10%	13,92%

TAB. 8.7.3 – Cálculos da regressão para a energia absorvida.

Modelo da regressão	Energia = 70,82378 +0,014164*Dose
Erro padrão da regressão	5,768846
C.V.	6,787853 x10 ⁻⁰²
Correlação	0,8738
R2 ajustado	0,7297853
Determinação	0,7635621

TAB. 8.7.4 – TESTES DE HIPÓTESES DA REGRESSÃO PARA A ENERGIA ABSORVIDA.

Variável	Regressores	Erro padrão	t observado	Valor-prob.
Dose	B1=0,014164	2,979019x10 ⁻⁰³	4,754585	1,239644x10 ⁻⁰³

TAB. 8.7.5 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA REGRESSÃO PARA A ENERGIA ABSORVIDA.

Natureza da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Significância do f observado	Valor de f observado
Regressão	752,3209	1	752,3209	2,479288x10 ⁻⁰³	22,60608
Resíduo	232,9571	7	33,27958		
T o t a l	985,2779	8	-		

TAB. 8.7.6 – SUMÁRIO ESTATÍSTICO DA REGRESSÃO PARA A ENERGIA ABSORVIDA.

Variáveis	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
Energia	84,98778	11,09774	74,01	108,68	34,67
Dose	1000	684,6532	0	2000	2000

TAB. 8.7.7 – CÁLCULOS DOS RESÍDUOS DA REGRESSÃO PARA A ENERGIA ABSORVIDA.

Dose	Energia original	Estimado	Resíduo	Resíduo %	Resíduo normalizado
0	74,01	70,82378	3,186225	4,305128	0,5523159

250	73,88	74,36478	-0,4847797	0,6561717	-8,40340x10 ⁻⁰²
500	81,2	77,90578	3,29422	4,056921	0,5710363
750	80,53	81,44678	-0,9167781	1,138431	-0,1589188
1000	85,49	84,98778	0,502221	0,5874617	8,705745x10 ⁻⁰²
1250	79,62	88,52878	-8,908774	11,18912	-1,544291
1500	85,71	92,06978	-6,359778	7,420112	-1,102435
1750	95,77	95,61078	0,1592198	0,1662523	2,759995x10 ⁻⁰²
2000	108,68	99,15178	9,528223	8,767228	1,651669

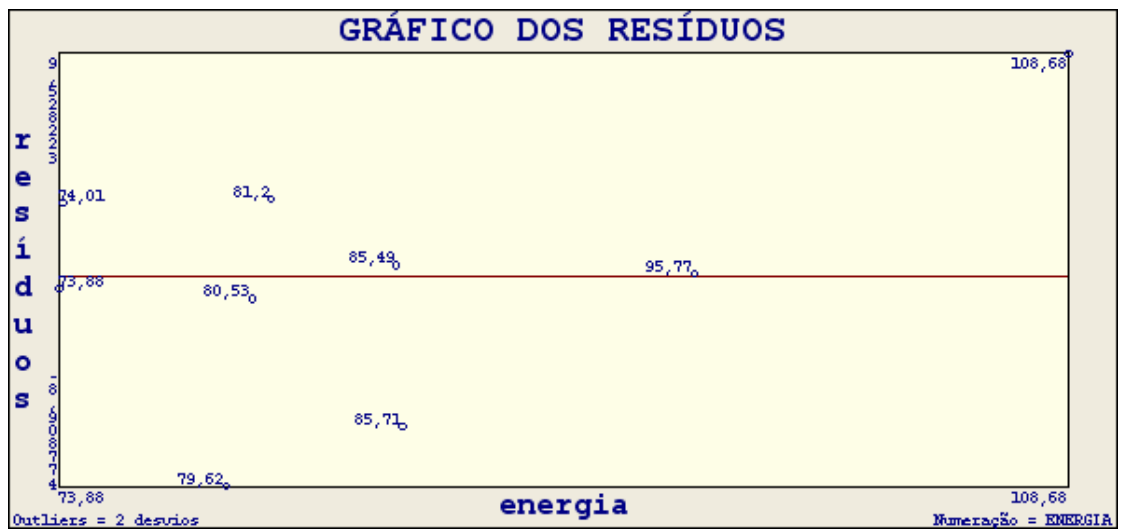


FIG. 8.7.1 – Gráfico dos resíduos da regressão da energia absorvida.

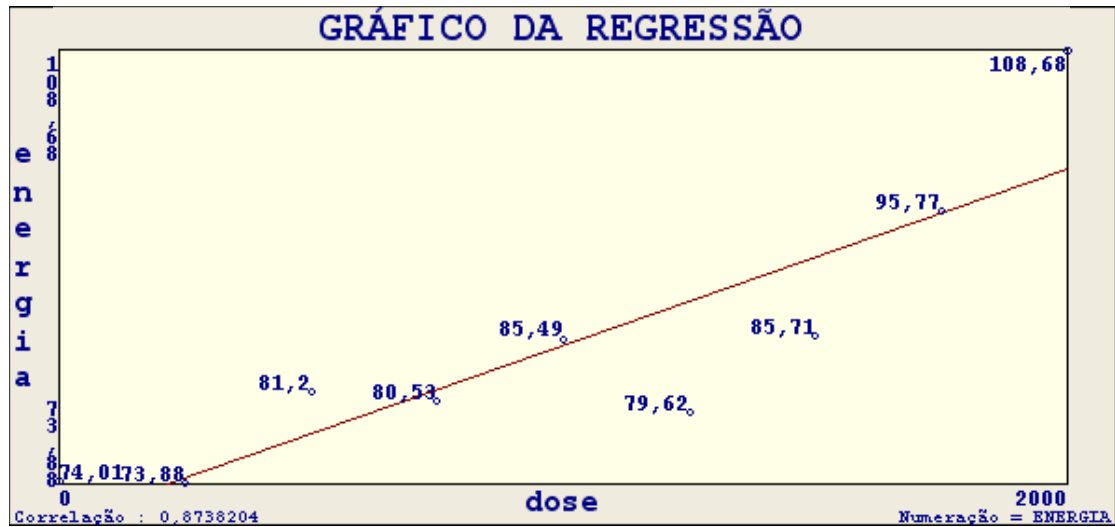


FIG. 8.7.2 – Gráfico da regressão linear simples da energia absorvida.

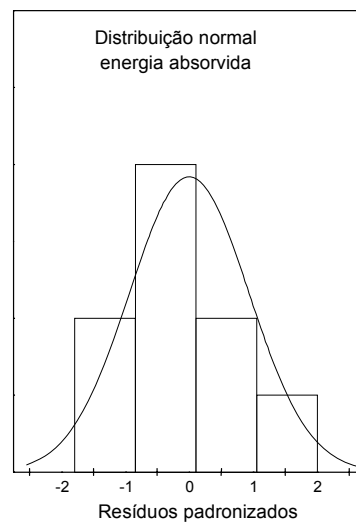


FIG. 8.7.3 – Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da energia absorvida.

8.8 - APÊNDICE 8: RESULTADOS INDIVIDUAIS DE DUREZA ROCKWELL.

TAB. 8.8.1 – Resultados individuais do ensaio de dureza Rockwell para o laminado de

Condição	Impressões				
	01	02	03	04	05
“como recebido”	81	81	81	80	81
250 kGy	79	79	78	80	80
500 kGy	78	77	79	78	77
750 kGy	74	75	74	75	76
1000 kGy	74	73	74	74	77
1250 kGy	77	78	77	78	76
1500 kGy	76	75	78	77	76
1750 kGy	79	76	79	76	78
2000 kGy	78	76	76	76	77

resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

TAB. 8.8.2 – Estatística descritiva da dureza Rockwell para o laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, antes e após irradiação.

	Dose								
	"como recebido"	250 kGy	500 kGy	750 kGy	1000 kGy	1250 kGy	1500 kGy	1750 kGy	2000 kGy
Média	80,80	79,20	77,80	74,80	74,40	77,20	76,40	77,60	76,60
Mediana	81,00	79,00	78,00	75,00	74,00	77,00	76,00	78,00	76,00
Desvio padrão	0,45	0,84	0,84	0,84	1,52	0,84	1,14	1,52	0,89
CV	0,55%	1,06%	1,08%	1,12%	2,04%	1,08%	1,49%	1,95%	1,17%

TAB. 8.8.3 – Cálculos da regressão para a dureza.

Modelo da regressão	Dureza = 78,77778 -1,666667 $\times 10^{-03} \times \text{Dose}$
Erro padrão da regressão	1,944671
C.V.	$2,521908 \times 10^{-02}$
Correlação	-0,5314
R2 ajustado	0,1798623
Determinação	0,2823795

TAB. 8.8.4 – TESTES DE HIPÓTESES DA REGRESSÃO PARA A DUREZA.

Variável	Regressores	Erro padrão	t observado	Valor-prob.
Dose	$B1 = -1,66 \times 10^{-03}$	$1,004224 \times 10^{-03}$	-1,659657	$6,945723 \times 10^{-02}$

TAB. 8.8.5 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA REGRESSÃO PARA A DUREZA.

Natureza da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Significância do f observado	Valor de f observado
Regressão	10,41667	1	10,41667	0,1389145	2,75446
Resíduo	26,47222	7	3,781746		
T o t a l	36,88889	8	-		

TAB. 8.8.6 – SUMÁRIO ESTATÍSTICO DA REGRESSÃO PARA A DUREZA.

Variáveis	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Amplitude
Dureza	77,11111	2,14735	74	81	7
Dose	1000	684,6532	0	2000	2000

TAB. 8.8.7 – CÁLCULOS DOS RESÍDUOS DA REGRESSÃO PARA A DUREZA.

Dose	Dureza original	Estimado	Resíduo	Resíduo %	Resíduo normalizado
0	81	78,77778	2,222222	2,743484	1,142724
250	79	78,36111	0,6388889	0,8087201	0,3285331
500	78	77,94444	$5,555556 \times 10^{-02}$	$7,122507 \times 10^{-02}$	0,0285681
750	75	77,52778	-2,527778	3,37037	-1,299848
1000	74	77,11111	-3,111111	4,204204	-1,599813
1250	77	76,69444	0,3055556	0,3968254	0,1571245
1500	76	76,27778	-0,2777778	0,3654971	-0,1428405
1750	78	75,86111	2,138889	2,742165	1,099872
2000	76	75,44444	0,5555556	0,7309942	0,285681

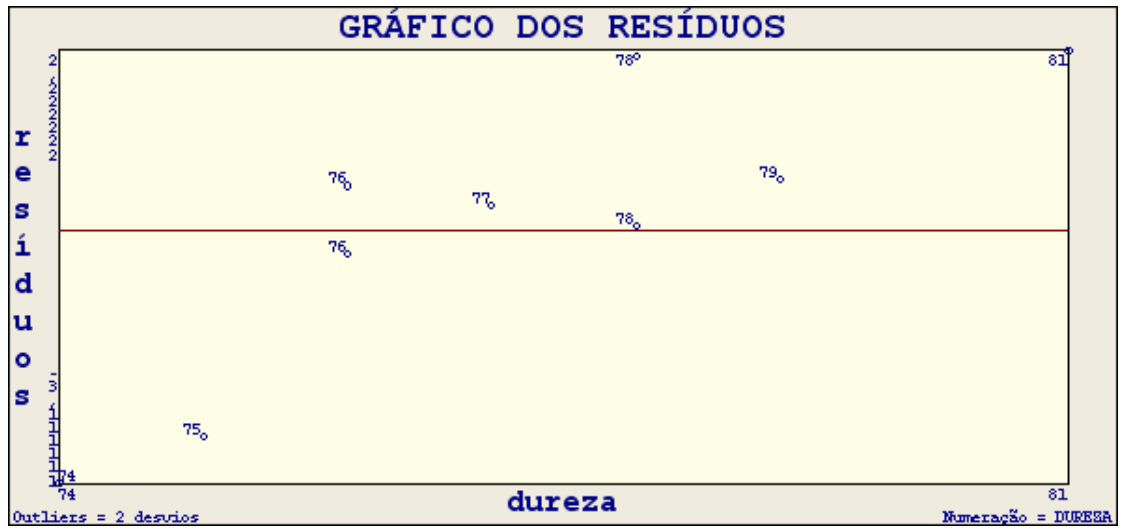


FIG. 8.8.1 – Gráfico dos resíduos da regressão da dureza.

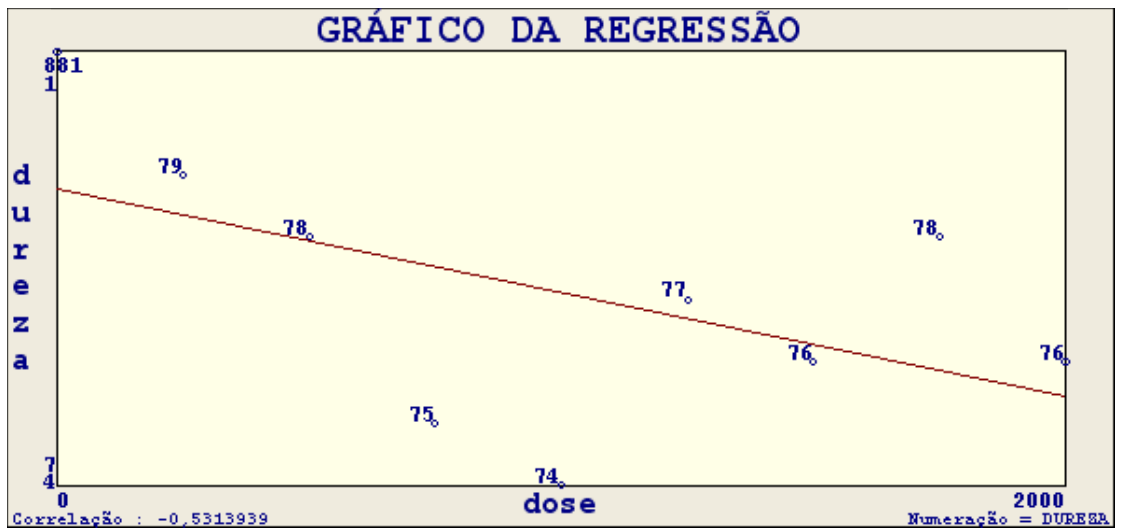


FIG. 8.8.2 – Gráfico da regressão linear simples da dureza.

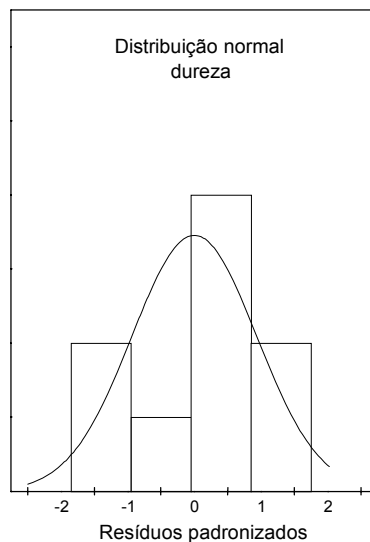


FIG. 8.8.3 – Gráfico da distribuição normal dos resíduos padronizados da dureza.

Publishers Ltda., 1982, p. 1-213. ISBN 0-85334-129-X

SPADARO, G., CALDERARO, E., SCHIFANI, R., TUTONE, R., RIZZO, G. Ageing of organic electrical insulating materials due to vacuum. **Radiation Physics Chemistry**, v. 23, n. 5, 1984, p. 613-618.

THOMASON, J. L. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 1. Sample preparation, void content and interfacial strength. **Composites**, 1995, v. 26, n. 7, p. 467-475.

THOMASON, J. L. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 2. Water absorption, voids and the interface. **Composites**, 1995, v. 26, n. 7, p. 477-485.

THOMASON, J. L. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 3. Characterization of fibre surface coatings and the interphase. **Composites**, 1995, v. 26, n. 7, p. 487-498.

VAZQUEZ, A., AMBRUSTOLO, M., MOSCHIAR, S. M., REBOREDO, M. M., GÉRARD, J. F. Interphase modification in unidirectional glass-fiber epoxy composites. **Composites Science and Technology**, 1998, v. 58, p. 549-558.

VIGNOUD, L., DAVID, L., SIXOU, B., VIGIER, G. Influence of electron irradiation on the mobility and on the mechanical properties of DGEBA/TETA epoxy resins. **Polymer**, v. 42, 2001, p. 4657-4665.

WILSKI, H. Influence of ionizing radiation on thermoset plastics. In : **Radiation effects on polymers**, 475 ACS Symposium Series, ed. American Chemical Society, 1991, p. 500-508. ISBN 0-8412-2165-0.

WONNACOTT, Thomas H., WONNACOTT, Ronald J. **Regression: A Second Course in Statistics**, ed. John Wiley e Sons, 1981, 556 p. ISBN 0-471-95974-X.

WRZESIEN, A. Improving the impact resistance of glass-fibre composites. **Composites**, julho, 1972.

ZHAO, F. M., TAKEDA, N. Effect of interfacial adhesion and statistical fiber strength on tensile strength of unidirectional glass fiber/epoxy composites. Part I: experiment results. **Composites**, abril, 2000, v. 31, p. 1203-1214.

terial está limitada à esta região e que está ocorrendo, principalmente, delaminação no compósito.

Os corpos de prova ensaiados em tração, independentemente da dose de radiação gama, não apresentaram evidência de contração lateral (estricção). As superfícies de fratura dos corpos de prova são predominantemente planas, com exceção dos irradiados com as maiores doses (1750 e 2000 kGy) que mostram pequena angulação na região de falha com delaminação localizada.

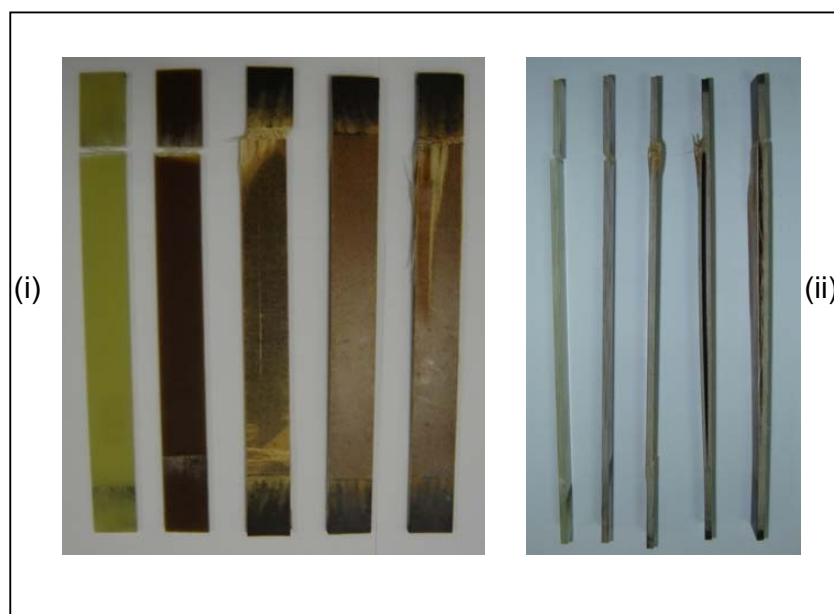


FIG. 4.24 – Aspecto típico de frente (i) e de perfil (ii) dos corpos de prova do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, ensaiados em tração, na condição: (a) “como recebido”; (b) 250kGy; (c) 1500kGy; (d) 1750kGy; (e) 2000kGy.

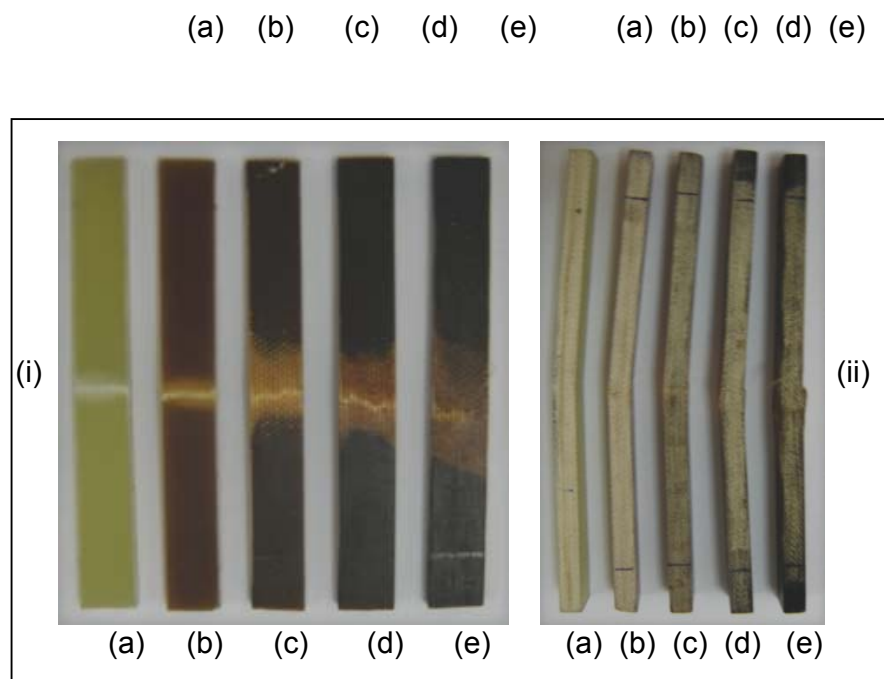
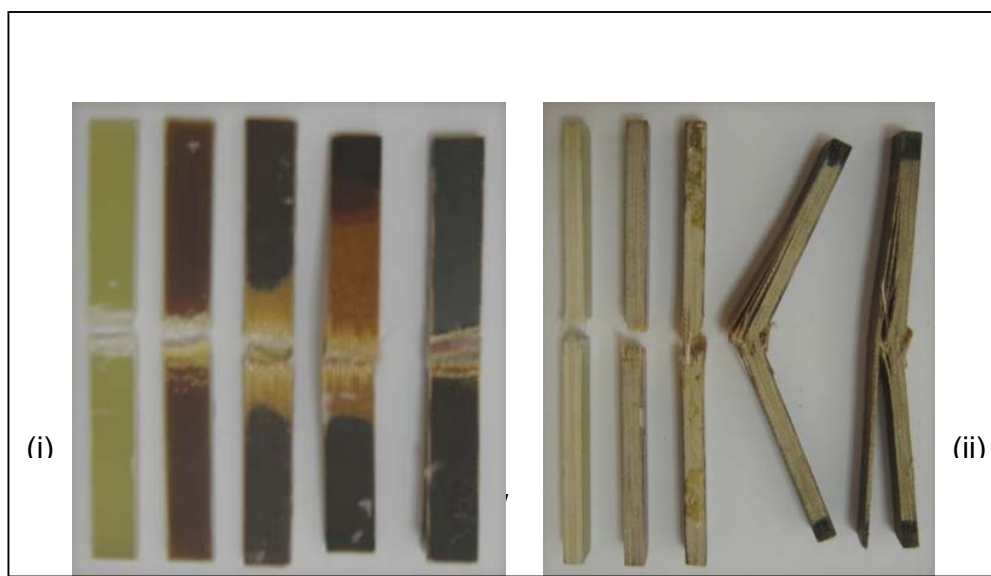


FIG. 4.25 – Aspecto típico da face tracionada (i) e de perfil (ii) dos corpos de



prova do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro, ensaiados em flexão, na condição: (a) “como recebido”; (b) 250kGy; (c) 1500kGy; (d) 1750kGy; (e) 2000kGy.

FIG. 4.26 – Aspecto típico da face oposta ao impacto (i) e de perfil (ii) dos corpos de prova do laminado de resina epoxídica reforçada com fibra de vidro ensaiados em impacto Charpy na condição: (a) “como recebido”; (b) 250 kGy; (c) 1500 kGy; (d) 1750 kGy; (e) 2000 kGy.

Verifica-se que nos corpos de prova ensaiados em flexão que a falha ocorre, predominantemente, na face em tração e que, à medida que cresce a dose de radiação, aumenta a delaminação das camadas do compósito.

O comportamento sob impacto foi modificado pela irradiação; os corpos de prova,

(a) (b) (c) (d) (e) (a) (b) (c) (d) (e)
independentemente da dose de radiação gama, apresentaram delaminação que aumenta com o valor da dose. O material irradiado com doses de até 1500 kGy rompeu no ensaio de impacto, enquanto que os corpos de prova irradiados com as maiores doses (1750 e 2000 kGy) não fraturaram por impacto. O aumento da delaminação melhora a tenacidade do compósito, pois a energia de impacto é absorvida pela propagação de trincas ao longo de suas interfaces, podendo, em consequência, não ocorrer a falha do material.