

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**“Avaliação do potencial autorregenerativo de um ionômero termoplástico  
na união de laminados compósitos de matriz de resina epóxi reforçados com  
fibras de carbono”**

Aluna: Karen Saori Morioka

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Tarpani

São Carlos

2018



KAREN SAORI MORIOKA

Avaliação do potencial autorregenerativo de um ionômero termoplástico na união de laminados compósitos de matriz de resina epóxi reforçados com fibras de carbono

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), como parte dos requisitos necessários para conclusão de curso de Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura na Universidade de São Paulo – USP.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Tarpani

São Carlos

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

M18a Morioka, Karen Saori  
Avaliação do potencial autorregenerativo de um ionômero termoplástico na união de laminados compósitos de matriz de resina epóxi reforçados com fibras de carbono / Karen Saori Morioka; orientador José Ricardo Tarpani. São Carlos, 2018.  
  
Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.  
  
1. Dano mecânico. 2. Inspeção não destrutiva. 3. Ionômero autorregenerativo. 4. Laminado híbrido. I. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

<b>Candidato:</b> Karen Saori Morioka
<b>Título do TCC:</b> Avaliação do potencial autorregenerativo de um ionômero termoplástico na união de laminados compósitos de matriz de resina epóxi reforçados com fibras de carbono
<b>Data de defesa:</b> 26/11/2018

Comissão Julgadora	Resultado
Professor Associado José Ricardo Tarpani (orientador)	APROVADA
Instituição: EESC - SMM	
Professora Doutora Márcia Cristina Branciforti	APROVADA
Instituição: - EESC - SMM	
Francisco Javier Goyo Brito	APROVADA
Instituição: - EESC - SMM	

Presidente da Banca: **Professor Associado José Ricardo Tarpani**

  
(assinatura)



## DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus avós Tadao e Neusa, que partiram deste mundo enquanto eu realizava este trabalho de pesquisa. Eles estiveram presentes a todo o momento, sempre torcendo e me enviando forças para seguir a diante e me guiando nas tomadas de decisões.



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelas oportunidades e acontecimentos em minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Ricardo Tarpani, que, com muito conhecimento e didática me orientou, confiou e se dedicou para tornar esta pesquisa possível. Me fez ter um grande interesse pelo mundo dos compósitos e sempre esteve presente para esclarecer dúvidas e me desenvolver.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração, por terem me recebido de braços abertos e com todas as condições que me proporcionaram dias de aprendizagem muito ricos.

Aos meus pais e meus irmãos, que, com muito amor, sempre me apoiaram e me incentivaram a buscar meus sonhos e a enfrentar todas as dificuldades existentes. Em especial à minha mãe, que sempre esteve presente em diversos momentos, prezando pelo meu desenvolvimento e crescimento, independente dos desafios, sendo a grande base da minha formação pessoal.

À FAPESP (Fundação de amparo à pesquisa do Estado de São Paulo) pelo suporte financeiro e institucional, que fez possível este trabalho de pesquisa.

Ao Professor Xavier Maldague e Clemente Ibarra, ambos da Universidade de Laval – Quebec, Canadá, pela oportunidade e parceria com a Universidade de São Paulo e por todo o suporte e atenção durante o programa de pesquisa no exterior (BEPE-FAPESP).

Aos técnicos do departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura EESC-USP por todo o suporte, em especial ao técnico Ricardo Gomes, pela atenção e ajuda na preparação de filmes do ionomero utilizado neste trabalho; e Douglas Bon, pela disposição e suporte na realização dos ensaios mecânicos.

Aos meus amigos e colegas de pesquisa do grupo de compósitos, por terem me ajudado a desenvolver e aprimorar este trabalho, realizando testes em conjunto e discutindo os resultados obtidos.

A todos os meus familiares e amigos que torceram por mim, durante toda a graduação e me apoiaram a seguir com a carreira que escolhi.

E, finalmente, minha imensa gratidão a todos os docentes do curso de Engenharia de Materiais e Manufatura- EESC que, durante toda a graduação, demonstraram total paixão pela área, e com muita dedicação, paciência e competência nos ensinaram conceitos essenciais do mundo

da engenharia, e, com certeza, auxiliaram em nosso desenvolvimento, tanto pessoal quanto profissional.

“Tudo o que a mente humana pode  
conceber e acreditar, ela pode conquistar.”

**Napoleon Hill**



## RESUMO

MORIOKA, K.S. **Avaliação do potencial autorregenerativo de um ionômero termoplástico na união de laminados compósitos de matriz de resina epóxi reforçados com fibras de carbono.** 2018. 52p. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia de Materiais - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Nos últimos anos tem havido um forte interesse nos polímeros termoplásticos com potencial autorregenerativo (self-healing thermoplastic polymers), os quais, após sofrerem algum tipo de dano mecanicamente induzido, se auto reparam como decorrência de mecanismos de rearranjos macromoleculares disparados pela própria energia aportada ao material no evento de sua danificação (ex., impacto, puncionamento, riscamento), ou então pela entrega, via fonte externa, de suficiente quantidade de energia ao material previamente danificado. Desta forma, seria possível estender a vida-útil de componentes e estruturas de engenharia por intermédio do emprego destes polímeros especiais, os quais poderiam ser reparados in situ, estivessem eles na forma pura (monolítica) ou então como matrizes de compósitos fibrosos. A utilização de polímeros autorregenerativos na forma de filmes, alternados em camadas com laminados de matriz de resina termorrígida reforçados com fibras de carbono de alto desempenho, é considerada particularmente atrativa na atenuação de danos por impacto em componentes e estruturas de elevado desempenho, uma vez que os filmes autorreparáveis podem, ao mesmo tempo, tenacificar o laminado compósito fibroso termorrígido (que é mecanicamente resistente e duro, porém, intrinsecamente frágil) e promover autorreparação imediata ou subsequente, de acordo com os mecanismos acima mencionados. Neste trabalho de conclusão de curso, o ionômero copolímero de Etileno/Ácido Metacrílico (E/MAA) foi empregado na forma pura (como filme adesivo) na união de laminados compósitos de matriz de resina epóxi reforçados com fibras de carbono. Os espécimes foram submetidos a carregamento em flexão monotônica quase-estática em temperatura ambiente e também, a impacto balístico em temperatura criogênica. Posteriormente, foram condicionados térmicamente, ou mesmo mantidos em condições ambientais de laboratório por relativamente longos tempos, para a ativação subsequente dos mecanismos de autorregeneração do ionômero termoplástico. A verificação da ocorrência e do grau de autorreparo do copolímero E/MAA foi realizada através da comparação

entre os resultados de ensaios de flexão (em termos de módulo de elasticidade e resistência máxima), bem como recorrendo-se à análise visual final da seção transversal do laminado, comprovando a regeneração dos espécimes ensaiados. A técnica de Termografia InfraVermelha (TIV) também foi utilizada para a inspeção não-destrutiva das amostras danificadas por impacto balístico. A meta principal do trabalho foi, portanto, buscar, via inspeção não-destrutiva, experimento mecânico e análise de falha, evidências claras e inequívocas quanto ao verdadeiro potencial regenerativo autônomo do ionômero E/MAA danificado.

**Palavras chave:** Dano mecânico; Inspeção não-destrutiva; Ionômero autorregenerativo; Laminado híbrido;



## ABSTRACT

MORIOKA, K.S. **Assessment Of Self-Healing Efficacy Of Thermoplastic Ionomer Films Interleaving Carbon-Fibre Reinforced Epoxy Matrix Laminates**. 2018. 52p. Monograph (Graduation) - Department of Materials Engineering, São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2018.

In recent years there has been a great deal of scientific community focus on thermoplastic polymers exhibiting intrinsic self-healing behavior, which, after suffering damage they repair themselves as a result of macromolecular rearrangements mechanisms triggered by the apportion of energy in the damage event (e.g., impact, punching, scratching), or via an external source supplying a sufficient amount of energy to the previously damaged material. Thus, one could envision the extended service life of engineering components and structures by employing these special polymers, which could be repaired in situ. In this research proposal the ionomer Ethylene/Methacrylic Acid (E/MAA) copolymer will be used in pure form as adhesive in overlapping joints of continuous carbon fibers reinforcing epoxy resin matrix composite laminates. The specimens will be subjected to quasi-static flexural loading at room temperature in order to be damaged without significant energy apportion along the fracture event (unlike impact ballistic tests wherein friction between the metallic projectile and the polymeric target generates high local temperatures, exceeding the melting temperature of the ionomer), and subsequently thermally and/or mechanically conditioned to activate the rejuvenation mechanisms of the thermoplastic ionomer, or else maintained in environment-laboratory normal ambient conditions for relatively long time periods (i.e., natural aging), to verify the autonomy (i.e., true independence in regard to external effects) of the self-healing process. For both the cases, autonomous and non-autonomous reparation, the confirmation of the occurrence and degree of self-healing by the copolymer E/MAA will be conducted through periodical non-destructive inspections (visual, ultrasonic and eddy current), by comparing mechanical flexural tests results (in terms of elastic modulus and ultimate strength) of pristine, simply damaged, and damaged and subsequently (thermally, mechanically and/or temporally) conditioned joints, and also by conducting the failure analysis of the tested specimens. Therefore, the main goal of this work is, via mechanical experimentation, non-destructive inspection, and failure analysis, to search for clear and unequivocal evidences about the real self-regeneration potential of the

damaged ionomer E/MAA in other than a ballistic impact event, which has never been attempted so far by the world scientific community.

**Keywords:** Ballistic impact damage; Hybrid laminate; Non-destructive inspection; Self-healing thermoplastic polymer;



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curva tensão deformação para a fibra e matriz (a). Curva tensão deformação para o compósito reforçado com as fibras alinhadas dispersas na matriz, (b) expostas a uma tensão uniaxial na direção de alinhamento (Callister, 2008) .....	28
Figura 2: Estrutura molecular do grupo epóxido (Rezende et al., 2007).....	29
Figura 3: Processo de infusão de resina a vácuo, após a infusão .....	30
Figura 4: Diagrama do EMAA neutralizado com íons Sódio, gerando Surlyn® .....	32
Figura 5: Estrutura gregária iônico-molecular denominada multiplet que define uma região de mobilidade restrita no ionômero E-AMA.(Eisenberg et al, 1990). .....	32
Figura 6: Modelo para a transição ordem-desordem de agregados iônicos em um ionômero E/MAA. (Tadano et al., 1989).....	34
Figura 7: Interface desejável de um compósito híbrido projetado para tenacificar laminados fibrosos de matriz termorrígida intrinsecamente frágil, tais como os de Carbono-Epóxi (C-EPX). .....	35
Figura 8: Princípio da termografia pulsada .....	36
Figura 9: Disposição da termografia pulsada em: (a) modo de Reflexão; (b) modo de Transmissão. ....	37
Figura 10: (a) Ionômero E-AMA na forma de pellets dispostos sobre a placa inferior de aquecimento de uma prensa hidráulica manual (uma moldura de alumínio com espessura do filme polimérico desejado é empregada para evitar vazamento do polímero fundido e dar forma e dimensional ao filme final); (b) Exemplos de filmes transparentes e com alto grau de perfeição obtidos após o processamento por prensagem a quente. ....	38
Figura 11: Modelo da geometria e tamanho dos corpos de prova dos laminados híbridos a serem avaliados neste estudo. Arquitetura 6/5 com filme ionomérico fino (0,5mm). ....	39
Figura 12: Sistema crio-balístico pertencente ao Laboratório de Materiais Compósitos Estruturais e Ensaio Não Destrutivos da EESC-USP: (a) Vista geral; (b) Detalhe da moldura em que o espécime de geometria laminar é fixado, resfriado e impactado (ponto de impacto do projétil é indicado por uma seta vermelha). ....	40
Figura 13: Três diferentes projéteis de chumbo com calibre 5.5 mm. O empregado neste estudo é indicado pelo círculo em vermelho. ....	40
Figura 14: Forno com atmosfera controlada utilizado para os condicionamentos térmicos (Heat treatment: HT) das amostras. ....	41
Figura 15: a,b) Vistas geral e detalhada do sistema de ensaios de flexão em 4 pontos com um extensômetro acoplado ao conjunto de forma a mensurar com precisão o deslocamento experimentado pelo espécime na sua linha de carregamento. ....	42
Figura 16: Configuração da Termografia pulsada, realizada no laboratório da Universidade de Laval – Québec, CAN. ....	43
Figura 17: Curvas de DSC para taxas de aquecimento/resfriamento de 30, 40 e 50°C/min, respectivamente, para: (a) Filme E-AMA virgem; (b) E-AMA impactado e autonomicamente rejuvenecido pela própria energia de ativação originada da dissipação térmica devida à fricção entre o projétil metálico e o alvo ionomérico durante o impacto balístico a temperatura ambiente. ....	44

Figura 18: (a) Gráfico de Carga x Deflexão em flexão quase-estática em 4 pontos na temperatura ambiente do CDP1 (3-54-2) para 5 diferentes condições: Virgem (cor azul claro), após impacto (cor azul marinho), após HT1 (vermelha), após HT2 (verde), após HT3 (roxa). Note-se que HT1, HT2 e HT3 são tratamentos térmicos acumulativos. (b) CDP1 (3-54-2) após submissão ao impacto balístico a baixa temperatura. ....	46
Figura 19: (a) Gráfico de Carga x Deflexão em flexão quase-estática em 4 pontos na temperatura ambiente do CDP2 (3-65-3) para 5 diferentes condições: Virgem (cor azul claro), após impacto (cor azul marinho), após HT1 (vermelha), após HT2 (verde), após HT3 (roxa). Note-se que HT1, HT2 e HT3 são tratamentos térmicos acumulativos. (b) CDP2 (3-65-3) após submissão ao impacto balístico a baixa temperatura. ....	46
Figura 20: (a) Gráfico de Carga x Deflexão em flexão quase-estática em 4 pontos na temperatura ambiente do CDP3 (1-76-2) para 5 diferentes condições: Virgem (cor azul claro), após impacto (cor azul marinho), após HT1 (vermelha), após HT2 (verde), após HT3 (roxa). Note-se que HT1, HT2 e HT3 são tratamentos térmicos acumulativos. (b) CDP3 (1-76-2) após submissão ao impacto balístico a baixa temperatura. ....	47
Figura 21: (a) Gráfico de Carga x Deflexão em flexão quase-estática em 4 pontos na temperatura ambiente do CDP4 (configuração 7/6 com aproximadamente 5,5 mm de espessura, avaliado no 1º RC de atividades) para 4 diferentes condições: após impacto (cor azul), após HT1 (vermelha), após HT2 (verde), após HT3 (roxa); (b) Vista longitudinal do CDP4. ....	49
Figura 22: (a) Termograma do CDP2 (3-65-3) após impacto balístico; (b) Termograma do CDP2 (3-65-3) após regeneração termicamente ativada do E-AMA; (c) Aspecto visual do CDP2 (3-65-3) após impacto balístico. ....	50
Figura 23: (a) Termograma do CDP3 (1-76-2) após impacto balístico; (b) Termograma do CDP3 (1-76-2) após regeneração termicamente ativada do E-AMA; (c) Aspecto visual do CDP3 (1-76-2) após impacto balístico. ....	51
Figura 24: Fotografia da evolução do potencial de regeneração do CDP5 (2-76-2) após impacto balístico a baixas temperaturas (1ª imagem superior), após HT1 (2ª imagem superior), Após HT2 (3ª imagem) e após HT3 (imagem da base inferior); ....	52
Figura 25: Imagem por estereoscópio da evolução do potencial de regeneração do CDP5 (2-76-2) após impacto balístico a baixas temperaturas (1ª imagem superior), após HT1 (2ª imagem superior), Após HT2 (3ª imagem) e após HT3 (imagem na base inferior); ....	53
Figura 26: Fotografia da evolução do potencial de regeneração do CDP6 (2-76-1) após impacto balístico a baixas temperaturas (1ª imagem superior), após HT1 (2ª imagem superior), Após HT2 (3ª imagem) e após HT3 (imagem na base inferior); ....	54
Figura 27: Imagem por estereoscópio da evolução do potencial de regeneração do CDP6 (2-76-1) após impacto balístico a baixas temperaturas (1ª imagem superior), após HT1 (2ª imagem superior), Após HT2 (3ª imagem) e após HT3 (imagem na base inferior); ....	55



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**BEPE:** Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior

**CDP:** Corpo de prova

**CFRP:** (*Carbon fiber reinforced polymer*) – Compósito de fibra de carbono em matriz polimérica

**DSC:** (*Differential Scanning Calorimetry*) - Análise por calorimetria exploratória diferencial

**E-AMA:** Ionômero copolímero avançado de Etileno/Ácido Metacrílico

**EPX-C:** Resina termorrígida epóxi reforçada com fibras de carbono

**FAPESP:** Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

**FPA:** (*Focal point analysis*) - Matrizes de plano focal

**HT:** (*Heat treatment*) – Tratamento térmico

**IRT:** (*Transmitted Infrared photography*) - Termografia Infravermelha

**ISS:** (*International Space Station*) – Estação espacial internacional

**LEO:** (*Low Earth Orbit*) – Órbita terrestre baixa

**RIFT:** (*Resin infusion under flexible tooling*) - Processo de infusão de resina a vácuo



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	26
<b>1.1 Considerações iniciais</b> .....	26
<b>1.2 Polímeros termoplásticos com potencial autorregenerativo</b> .....	26
<b>2 OBJETIVO</b> .....	27
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	28
<b>3.1. Materiais Compósitos</b> .....	28
<b>3.1.1 Matriz</b> .....	29
<b>3.2 Laminado compósito de Fibra de carbono em matriz polimérica termorrígida (CFRP)</b> ...	29
<b>3.3 Processo de infusão de resina a vácuo - RIFT</b> .....	30
<b>3.4 Ionômero copolímero avançado de Etileno/Ácido Metacrílico (E-AMA)</b> .....	31
<b>3.5 Filmes termoplásticos intercaladas com compósitos laminados de fibra de carbono e resina epóxi</b> .....	34
<b>3.6 Ensaio não destrutivos de Termografia infravermelha</b> .....	35
<b>3.6.1 Termografia pulsada</b> .....	36
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	37
<b>4.1 Filme do ionômero termoplástico E-AMA</b> .....	37
<b>4.2 Corpos de Prova</b> .....	38
<b>4.3 Impacto balístico</b> .....	39
<b>4.4 Condicionamento Térmico</b> .....	40
<b>4.4.1 Determinação da temperatura a ser utilizada através da análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)</b> .....	41
<b>4.4.2 Ciclos térmicos para autorregeneração</b> .....	41
<b>4.5 Ensaio Mecânico: Flexão quatro pontos</b> .....	41
<b>4.6 Termografia infravermelha</b> .....	42
<b>4.7 Estereoscopia</b> .....	43
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	43
<b>5.1 Determinação da temperatura a ser utilizada através da análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)</b> .....	43
<b>5.2 Ensaio de Flexão quatro pontos</b> .....	45
<b>5.3 Termografia infravermelha</b> .....	49
<b>5.4 Materialografia e Fotografia</b> .....	52
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	56
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	58



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações iniciais

Degradação, dano e falha são consequências naturais durante o uso dos materiais estruturais de engenharia. Tradicionalmente, as estratégias para melhorar a resistência e a confiabilidade dos materiais, bem como para estender sua vida-útil operacional, têm como base a prevenção de danos, em que o material é projetado e preparado de tal forma que os estágios de iniciação a de propagação do dano, em função da carga mecânica aplicada e/ou do tempo decorrido, sejam adiados o máximo possível nas condições ambientais previstas de serviço. Recentes estudos, entretanto, abordam uma estratégia alternativa que consiste na manufatura de materiais efetivamente mais estáveis e que exibem uma capacidade autorregenerativa no que concerne ao reparo dos danos sofridos durante seu uso em serviço. Por exemplo, microtrincas poderiam se formar, mas o próprio material teria a capacidade de repará-las (in situ repair, Owen, 2006) restaurando assim sua funcionalidade mecânica, e, conseqüentemente, a do componente ou estrutura com o qual ele é confeccionado. Este comportamento do material é essencialmente inspirado em sistemas biológicos em que a autorregeneração é lugar-comum, tais como o tecido da pele e as estruturas ósseas (van der Zwaag, 2014; Hager et al., 2010).

## 1.2 Polímeros termoplásticos com potencial autorregenerativo

Os materiais auto-reparáveis tem a capacidade de reestabelecer ligações com objetivo de evitar ou postergar falhas de componentes estruturais que exijam elevada confiabilidade e prevenir fadigas no estágio inicial, sendo de grande interesse para a indústria aeroespacial, uma vez que estes não podem permitir falhas em seus componentes durante o voo ou que microtrincas passem sem ser detectadas.

De acordo com os critérios atualmente adotados, os polímeros termoplásticos com potencial autorregenerativo intrínseco, podem ser divididos em duas grandes classes, a saber: os autônomos e os não-autônomos. Os não-autônomos exigem um ativador externo, como calor ou luz, e, neste caso, a energia adicional para o processo de regeneração pode ser fornecida pelas próprias condições operacionais estabelecidas em serviço, bem como por estímulos externos intencionalmente aplicados. Em contraste, os polímeros termoplásticos de autorreparação autônoma não necessitariam, em princípio, de qualquer ativador externo, sendo o próprio dano o catalisador para a regeneração. Entretanto, Yuan et al. (2008) discordam desta última afirmativa, entendendo que regeneração intrínseca autônoma rigorosamente não existe

até o presente momento em materiais criados artificialmente, sendo que neles o autorreparo de trincas e micro-trincas invariavelmente exige, em algum grau, intervenção ou estímulo externo na forma de energia, seja de origem térmica, mecânica, fotônica, dentre outras fontes.

Existem ocasiões em que, mesmo ocorrendo o impacto com a consequente geração de energia para estabelecer-se o autorreparo do material alvo, a mesma é rapidamente dissipada/difundida para o ambiente e não mais estará disponível para o autorrestauro. Este é o caso, por exemplo, de eventos de impacto ocorrendo em ambientes em temperaturas criogênicas. Seria, por exemplo, a condição enfrentada pela ISS - International Space Station operando continuamente entre 340 e 353 km da superfície da terra (dentro da chamada órbita baixa terrestre - LEO), em que temperaturas da ordem de  $-150^{\circ}\text{C}$  são alcançadas em regiões destas estruturas que não estejam momentaneamente expostas à luz solar, porém se encontram suscetíveis a danos por impacto de meteoroides. Interessante observar, entretanto, que aquela mesma região eventualmente danificada mecanicamente por choque de pequenos meteoroides sob uma condição ambiental criogênica, estaria periodicamente exposta também à ação direta do sol, atingindo, nestas circunstâncias, temperaturas da ordem de  $+100^{\circ}\text{C}$ , certamente suficientes para desencadear mecanismos de reparo em termoplásticos com potencial autorregenerativo, garantindo-se desta forma um processo de restauração ambientalmente sustentável.

Uma recente revisão da literatura no tema de materiais artificiais autorregenerativos pode ser encontrada em Aissa et al. (2012), van der Zwaag (2010), Blaiszik et al. (2010), Wool (2008, 1982), Sottos et al., (2007), Chen et al. (2002) e White et al. (2001).

## **2 OBJETIVO**

Este trabalho teve como objetivo, caracterizar o desempenho do ionômero E-AMA na forma de filmes termoplásticos, intercalados com camadas de compósito de resina epóxi- fibras de carbono EPX-C (laminados planos híbridos), após submissão a impacto balístico em baixa temperatura. Através de inspeção não-destrutiva, experimento mecânico e análise de falha, buscou-se evidências claras e inequívocas quanto ao verdadeiro potencial regenerativo, autônomo e não autônomo, do ionômero E/MAA danificado.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Materiais Compósitos

Os sólidos presentes no ao nosso redor podem ser divididos em três grupos básicos, levando em conta sua composição química e estrutura atômica (Callister Junior, 2008). Estes grupos são os materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Entretanto, um problema muito frequente na área da engenharia é a necessidade de possuir um material que necessita propriedades que não são encontradas em apenas um material, ou seja, a combinação de diferentes materiais para atingir os requisitos do projeto é necessária. Esta é a principal razão da existência de materiais compósitos.

A definição básica de compósitos é a junção de dois ou mais micro/macro constituintes, que se diferem na sua composição química e são insolúveis uns nos outros. O material resultante é composto por duas fases distintas, que apresentam interfaces bem definidas entre si: a fase contínua (matriz), geralmente dúctil e tenaz; e a fase dispersa, geralmente frágil e mecanicamente resistente (Chawla, 1998).

A combinação de diferentes classes de materiais permite a obtenção de diferentes propriedades mecânicas, pois combinam as melhores características de cada componente selecionado. A combinação das propriedades mecânicas pode ser observada na figura 1.

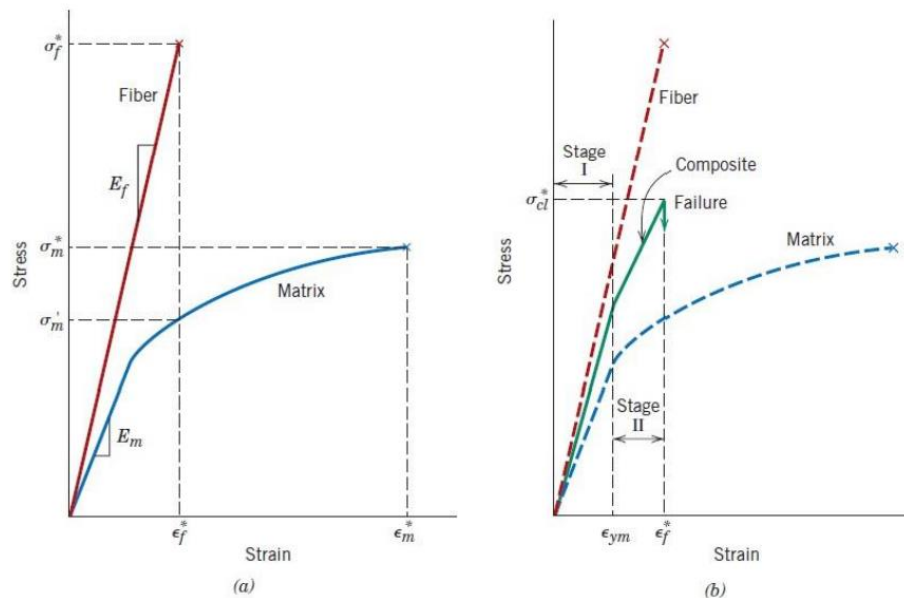


Figura 1: Curva tensão deformação para a fibra e matriz (a). Curva tensão deformação para o compósito reforçado com as fibras alinhadas dispersas na matriz, (b) expostas a uma tensão uniaxial na direção de alinhamento (Callister, 2008)

O conceito de materiais compósitos não é recente. Na natureza podemos encontrar diversos exemplos de compósitos naturais, tais como a madeira, a combinação de fibras de celulose e uma matriz de lignina, ou até o osso, uma combinação de tecido ósseo e uma matriz extracelular.

### 3.1.1 Matriz

A fase contínua, conhecida como a matriz do material compósito, pode ser constituída de materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos. Geralmente, a matriz é responsável por transferir a carga submetida ao composto, para a fase dispersa. Sendo assim, certa ductilidade é desejável na matriz e geralmente polímeros ou metais são os materiais mais utilizados para tal função. A matriz também exerce a função de proteger a fase dispersa contra danos superficiais e separar componentes de reforço mecânico uns dos outros.

A utilização de polímeros como matriz é viável, pois é barato, fácil de ser produzido e também é mais quimicamente resistente quando comparado a materiais metálicos. É importante ressaltar que a escolha do material sempre estará em função das especificações do projeto inicial.

No caso desta pesquisa, que necessita um material flexível e resistente, com uma baixa densidade e alto de desempenho com aplicações estruturais (ASM 2001), a escolha do material para a fase contínua foi a resina epóxi, também conhecida como poliepóxido.

Esta resina é um polímero termofixo que sofre o processo de cura, ou endurecimento, quando é misturado com um agente catalisador. O polímero possui em sua estrutura o grupo epóxido, que consiste em um átomo de carbono ligado a dois átomos de oxigênio. A estrutura deste grupo pode ser observada na figura 2.

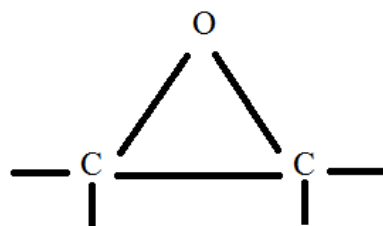


Figura 2: Estrutura molecular do grupo epóxido (Rezende et al., 2007).

## 3.2 Laminado compósito de Fibra de carbono em matriz polimérica termorrígida (CFRP)

Os laminados compósitos CFRP são racionalmente concebidos para exibir, de maneira significativa e proporcional às respectivas frações volumétricas, as características tanto da

matriz como das fases de reforço, dando origem a um produto final apresentando uma combinação otimizada de suas propriedades mecânicas (Chawla, 2013). Como as fibras contínuas apresentam desempenho máximo ao longo de seu eixo principal, o recurso mais valioso dessa classe de materiais é que o projetista tem a possibilidade de dispor fita unidirecional individual ou camadas de tecido bi / multidirecional no plano laminado para corresponder ao principal em cargas de serviço, portanto, maximizando simultaneamente o comportamento mecânico e economizando peso estrutural, levando a uma alta eficiência estrutural e enormes vantagens quando comparado a materiais estruturais mais tradicionais, notadamente as ligas metálicas (Niu, 1992). No entanto, as matrizes termorrígidas são amplamente reconhecidas por suas trincas intrínsecas e fraturas de baixa energia, especialmente a baixas temperaturas. Apesar das inúmeras tentativas de fortalecê-las, especialmente as resinas epoxídicas, ainda existe uma série de inconvenientes a serem superados, principalmente os associados à perda de força e rigidez (Bagheri et al., 2009).

### **3.3 Processo de infusão de resina a vácuo - RIFT**

O processo de infusão de resina a vácuo é um método prático de se produzir laminados de fibras e é considerada uma alternativa ao processo de “hand lay-up”, onde a resina é aplicada manualmente sobre as fibras. O processo consiste em combinar os tecidos de fibras da maneira desejada e isolar esta combinação em um sistema fechado. Neste caso, uma placa de vidro poderá ser utilizada como base, na qual deverá ser aplicada uma camada de cera, para facilitar a retirada posterior do composto; Um filme polimérico resistente deve isolar o sistema; Uma pressão negativa é realizada por uma bomba de vácuo conectada ao sistema e é responsável por arrastar a resina através das fibras; Uma manta difusora é posicionada juntamente com as fibras, para facilitar a difusão da fase matriz entre as fibras de reforço mecânico. A vantagem deste processamento é a possibilidade de ser usado em projetos onde o compósito final possui geometrias curvadas. A figura 3, ilustra o processo de infusão de resina a vácuo, realizada neste trabalho.

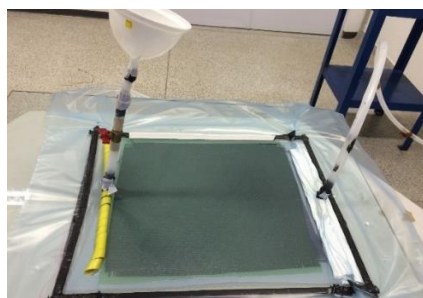


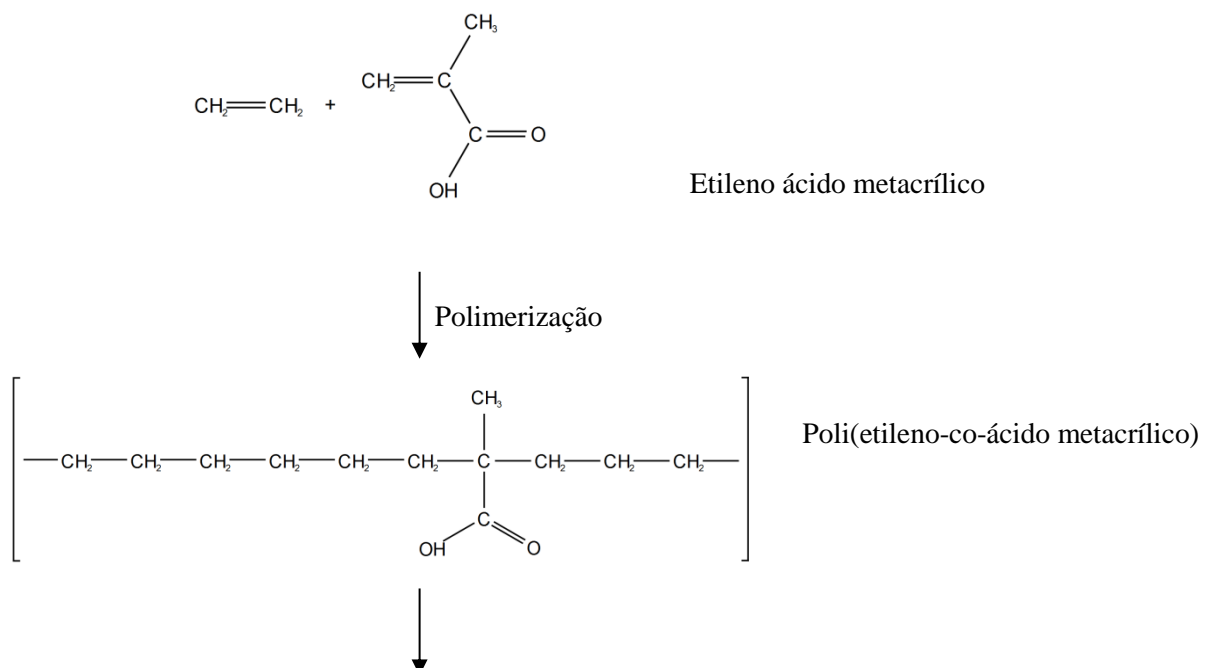
Figura 3: Processo de infusão de resina a vácuo, após a infusão

### 3.4 Ionômero copolímero avançado de Etileno/Ácido Metacrílico (E-AMA)

O ionômero copolímero avançado de Etileno/Ácido Metacrílico (E-AMA) é um polímero termoplástico produzido pela Dupont, com nome comercial de Surlyn® 8940. Os grupos de ácido MAA são parcialmente parcialmente reagidos com sais metálicos para formar ligações cruzadas iônicas entre os grupos ácidos dentro de uma cadeia, ou entre cadeias vizinhas. (Estruturas com ligações cruzadas ionicamente). O Surlyn® 8940 exibe densidade de 0,95 g/cm<sup>3</sup>, temperaturas de fusão próxima de 100 °C e de transição vítrea pouco abaixo dos -100 °C, sendo processada a temperaturas na faixa dos 185°C-285°C (Du Pont, 2003).

Muitas propriedades únicas e atrativas das resinas Surlyn® resultam especificamente de sua estrutura reticulada ionicamente e da ligação de hidrogênio, e incluem: baixa cristalinidade; resistência a baixa temperatura de impacto e resistência à flexão; abrasão e resistência a solventes; alta resistência à fusão; e boa adesão a acabamentos epóxi, metais e muitos outros materiais (Du Pont, 2003).

Os ionômeros são produzidos por um processo único de neutralização de copolímeros. São derivados de copolímeros precursores contendo grupos de repetição iônicos (aniônicos) e não-iônicos. Em muitos casos, o componente iônico consiste em grupos de ácido pendente ligados ao longo da cadeia polimérica. Este componente de ácido aniônico é então neutralizado, resultando na formação de um par iônico com um cátion metálico. Este processo de neutralização produz o ionômero com grupos iônicos como parte da estrutura do polímero, conforme ilustrado na figura 4. Isso faz com que os ionômeros possuam um caráter microestrutural muito original e interessante.



## Neutralização com íons de Sódio

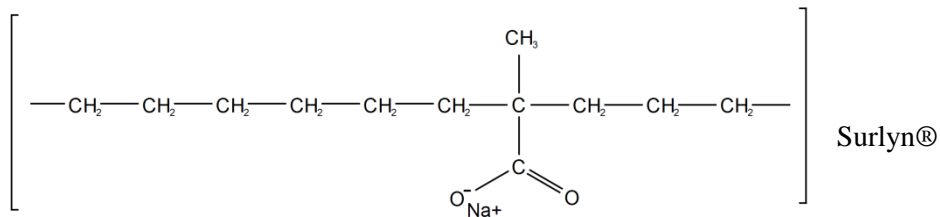


Figura 4: Diagrama do EMAA neutralizado com íons Sódio, gerando Surlyn®

Os pares iônicos são agrupados em regiões discretas conhecidas como *multiplets*. Eisenberg et al. (1990) definiu um *multiplet* como “um agregado que consiste em vários pares de íons e contém apenas material iônico (Figura 5). Além disso, de acordo com o modelo apresentado por Eisenberg et al (1990), esses pares iônicos ancoram suas cadeias poliméricas anexadas ao *multiplet*. Isto proporciona uma espécie de reticulação física na estrutura do polímero, reduzindo consideravelmente a mobilidade das cadeias poliméricas ligadas na vizinhança do *multiplet*. Esta área circundante é conhecida como a “região de mobilidade restrita” devido a esta mobilidade reduzida em comparação com a do polímero em massa. Uma representação desse conceito é dada na Figura 5, no qual o *multiplet* está no centro da imagem, circundado pelas cadeias poliméricas (região de mobilidade restrita).

estendendo-se ao círculo tracejado como mostrado. Além desse círculo pontilhado, as cadeias poliméricas retornam à mobilidade típica em massa. A partir deste modelo, é obtida uma compreensão mais clara do *multiplet*.

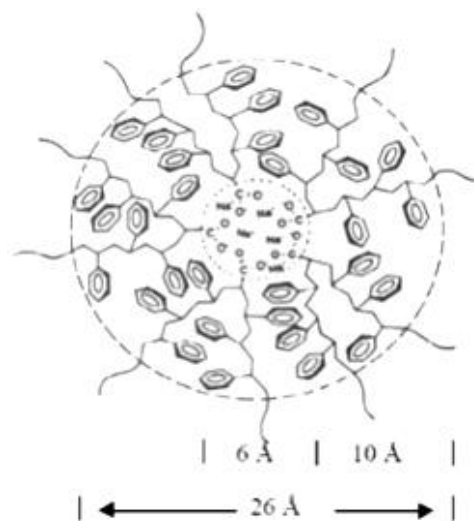


Figura 5: Estrutura gregária iônico-molecular denominada *multiplet* que define uma região de mobilidade restrita no ionômero E-AMA.(Eisenberg et al, 1990).

Um estudo recente realizado por Sundaresan *et al.* (2013) indicou que um compósito de matriz termoplástica de Surlyn 8940 reforçada com fibras contínuas de carbono pode sofrer danos por impacto de média velocidade e ser reparado a partir da própria energia do impacto, ou durante posterior aquecimento, sendo que, neste último caso, as fibras de reforço, naturalmente eletricamente condutoras, foram utilizadas como elemento resistivo para aquecimento da matriz e regeneração da mesma nos locais em que esta se encontrava danificada. Os autores creditaram o autorreparo às interações intermoleculares termicamente reversíveis que promovem a regeneração da área danificada. Fall (2001) em seu estudo pioneiro de impacto em Surlyn concluiu que a presença de uma transição ordem-desordem e o caráter iônico do polímero sejam os fatores responsáveis pela autorregeneração do mesmo após ensaios de impacto balístico. Pressupôs o pesquisador que o autorreparo de danos ocorre se uma energia suficiente é transferida para o ionômero durante a perfuração, aquecendo suficientemente o material e desordenando desta forma os agregados. Após a introdução do dano e a consequente dissipação do calor, os agregados iônicos se reorganizariam promovendo a regeneração do ionômero. Neste sentido, Tadano *et al.* (1989), trabalhando com um ionômero E/MAA neutralizado com zinco, estipularam que a transição ordem-desordem (Figura 6) indicaria o movimento dos agregados iônicos (*multiplet*) de um estado ordenado, que seria a configuração dos agregados antes de um primeiro aquecimento, para um estado desordenado, produzido pelo primeiro aquecimento (este obtido sem a aplicação de carregamento mecânico e, conseqüentemente, sem a ocorrência de dano mecânico associado). Segundo aqueles pesquisadores, o retorno ao estado ordenado (o chamado processo de reforma dos *multiplets*, que estaria diretamente vinculado ao mecanismo de autorregeneração desta classe de materiais quando mecanicamente danificados), após o resfriamento do ionômero, seria alcançado por intermédio de um processo de relaxação que se estabeleceria pela manutenção do termoplástico em temperatura ambiente por alguns dias (tipicamente de 5 a 40).

Um modelo da transição ordem-desordem é mostrado na Figura 6.

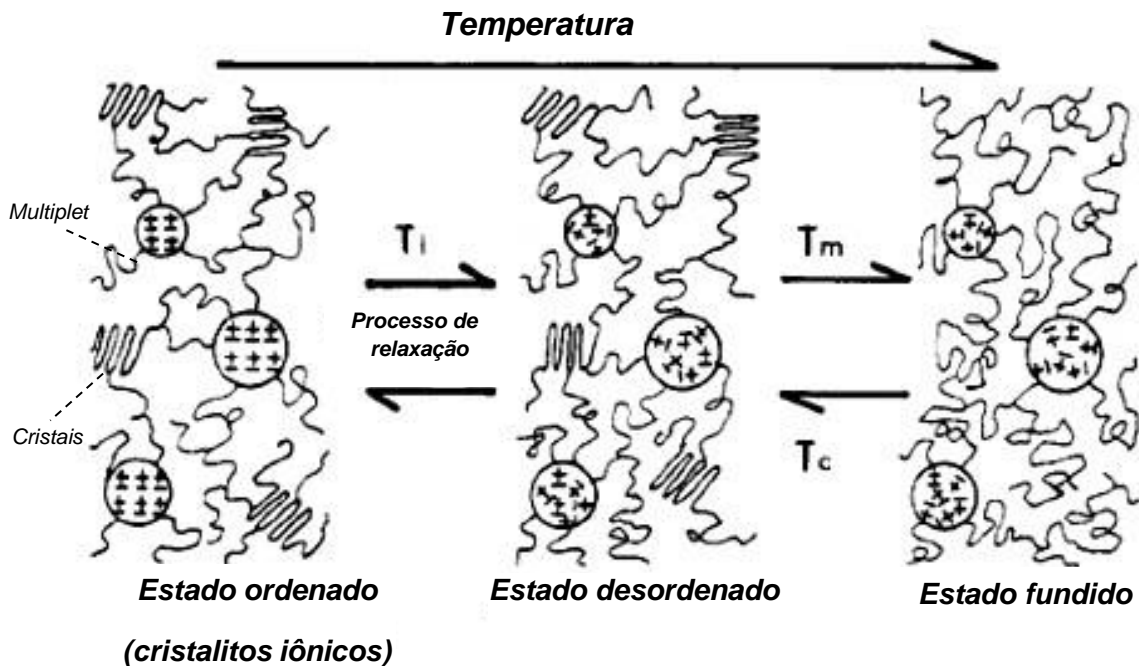


Figura 6: Modelo para a transição ordem-desordem de agregados iônicos em um ionômero E/MAA. (Tadano et al., 1989).

Tadano, et al (1989) mostraram que os aglomerados iônicos exibem uma transição de primeira ordem durante o aquecimento. À esquerda da figura 6, os grupos iônicos (delimitados pelos círculos) começam no estado ordenado. Após o aumento da temperatura, eles passam pelo  $T_i$  e pela desordem das regiões iônicas. Com aquecimento adicional, os cristalitos poliméricos fundem a  $T_m$ . Subsequentemente, após arrefecimento através da  $T_c$ , formam-se cristalitos poliméricos. Ao atingir o estado de temperatura ambiente resfriado, as regiões iônicas permanecem desordenadas apenas para reordenar através do processo de relaxamento a longo prazo descrito acima, ao mesmo tempo em que recozem à temperatura ambiente.

### 3.5 Filmes termoplásticos intercaladas com compósitos laminados de fibra de carbono e resina epóxi

O emprego de filmes de polímero termoplástico em camadas alternadas extras adicionadas em laminados compósitos de matriz polimérica termorrígida (particularmente de resina epóxi) reforçada com fibras contínuas de alto desempenho mecânico (tipicamente carbono) é uma estratégia que vem sendo estudada no sentido de obterem-se compósitos híbridos com alto desempenho mecânico (resistência à tração e rigidez) ao mesmo tempo em que exibem superior tenacidade ao impacto transversal e à fratura inter e translaminar (Grail *et al.*, 2015; Shivakumar & Panduranga, 2013). A Figura 7 mostra um esquemático da microestrutura assim pretendida/desejável na interface entre o compósito termorrígido fortalecido com fibras de

carbono e o filme termoplástico (no caso ionomérico, com Surlyn®), em que três zonas distintas são geradas.

Considerando esta metodologia bem sucedida de tenacificação, pode-se certamente pressupor que seria extremamente vantajoso que o filme termoplástico entremeado na forma de camadas alternadas no laminado C-EPX exibisse também uma capacidade autorregenerativa, de sorte que um material compósito inovador fosse assim desenvolvido, colocado à prova em ensaios de choque mecânico em ambiente criogênico, inspecionado não-destrutivamente de modo confiável e repetível, submetido ao processo de autorreparo por via térmica, e novamente avaliado de modo não-destrutivo quanto ao seu potencial de autorregeneração.

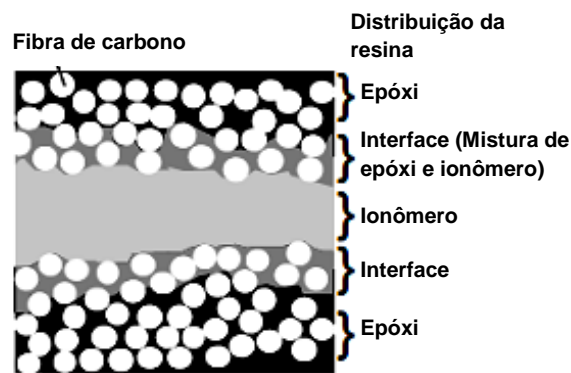


Figura 7: Interface desejável de um compósito híbrido projetado para tenacificar laminados fibrosos de matriz termorrígida intrinsecamente frágil, tais como os de Carbono-Epóxi (C-EPX).

### 3.6 Ensaios não destrutivos de Termografia infravermelha

Segundo Ibarra-Castanedo et al. (2013) a Termografia Infravermelha (IRT) é uma técnica não destrutiva de geração de imagens que permite a visualização de padrões de calor em um objeto ou cena. O equipamento básico inclui um detector de IR, um monitor para exibir imagens e um PC para gravar (e às vezes processar) dados. Existem diferentes tipos de detectores, desde sensores monoelementares até câmeras multi-elementos (matrizes de plano focal ou FPAs), com o último se tornando cada vez mais popular, uma vez que fornecem diretamente uma imagem ou um vídeo da cena sendo observada e que sua operação é relativamente instantânea. A abordagem passiva é muitas vezes qualitativa, como o diagnóstico da presença de uma determinada anormalidade ou pontos quentes/frios em relação ao entorno. A análise quantitativa também é possível, como na caracterização do ingresso de água em estruturas de aeronaves no pouso. A termografia ativa encontra um grande número de aplicações em técnicas de ensaios não destrutivos, uma vez que praticamente qualquer forma de energia pode ser usada para estimular o objeto inspecionado, desde que as propriedades termofísicas dos eventuais

defeitos sejam diferentes o suficiente para as áreas não defeituosas. produzir um contraste térmico mensurável. Além disso, o tempo de aplicação do estímulo externo pode ser sincronizado com a aquisição, proporcionando a possibilidade de desenvolver análise quantitativa de dados, por exemplo, o tempo de aparecimento de um defeito de subsuperfície é proporcional à sua profundidade.

### 3.6.1 Termografia pulsada

Diferentemente das outras técnicas nas quais o tempo de excitação é da ordem de vários segundos, minutos ou até dias, a termografia pulsada usa um pulso térmico de curta duração ( $\sim 10^{-3}$  s) que é aplicado ao material, enquanto o processo de resfriamento subsequente é monitorado usando uma câmera infravermelha.

A figura 8 mostra os princípios básicos da termografia pulsada. Nos métodos de excitação óptica, a energia térmica é fornecida a amostra - via transferência de calor por radiação - por meio de dispositivos ópticos, como flashes fotográficos (para estimulação por calor pulsado) (Ibarra-Castanedo et al., 2009). A energia absorvida pela superfície do material cria uma frente de calor que se propaga por condução dentro da amostra até encontrar defeitos internos, alterando assim a taxa de difusão de calor.

A interação entre o fluxo de calor e as irregularidades internas do corpo de prova - regiões com diferentes propriedades termofísicas - produz um comportamento irregular nos perfis térmicos durante o processo de resfriamento, observado através da câmera infravermelha (sinal de saída).

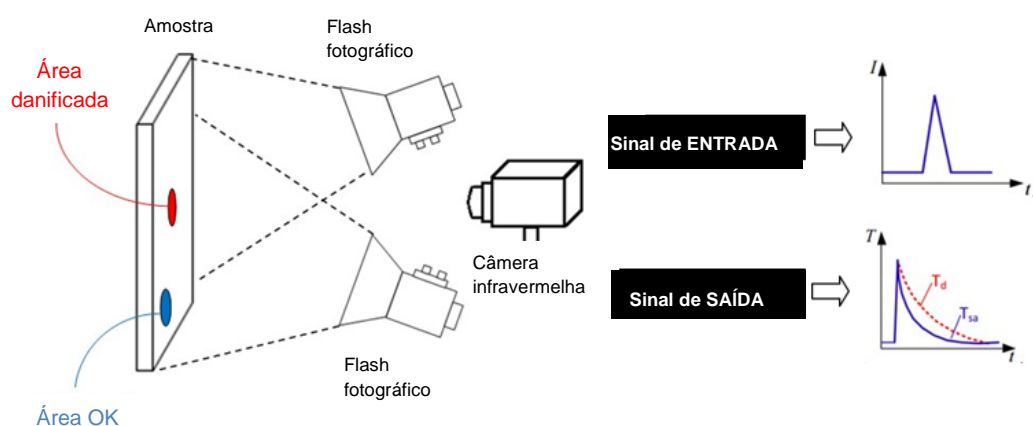


Figura 8: Princípio da termografia pulsada

A termografia pulsada também pode ser implantada usando dois modos ou métodos de observação: modo de transmissão e reflexão. No modo de transmissão, o fluxo de calor é aplicado por radiação sobre a superfície do material, de modo que a radiação infravermelha

recebida pela câmera IR é uma função da quantidade de calor que é transferida por condução de um lado do material para outro. Como ilustrado na Figura 9, a fonte de aquecimento e o detector estão localizados um de cada lado do componente inspecionado. No modo de reflexão, a frente de calor produzida pela estimulação térmica se propaga através do material até atingir zonas com diferentes propriedades térmicas que refletem parte da energia térmica aplicada. Geralmente, a abordagem de reflexão é usada para detecção de descontinuidades localizadas perto da superfície aquecida, enquanto a abordagem de transmissão permite a detecção de descontinuidades próximas à superfície traseira, devido ao efeito de propagação da frente térmica (López Rodríguez, 2014).

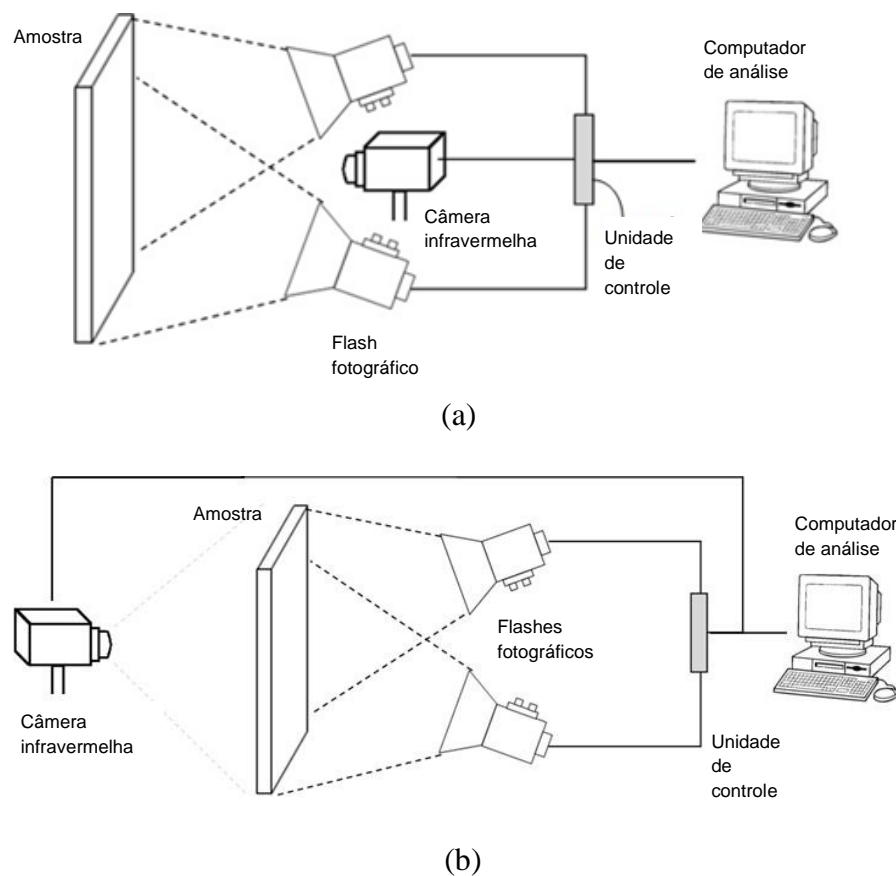


Figura 9: Disposição da termografia pulsada em: (a) modo de Reflexão; (b) modo de Transmissão.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Filme do ionômero termoplástico E-AMA

O ionômero termoplástico E-AMA na forma de *pellets* foi adquirido da DuPont Brasil em embalagem de 25 kg. Pequenas porções do material foram separadas e secadas em estufa a 80°C por um período de 12 h, e subsequentemente transformadas em filmes/lâminas com espessuras de 0,5 mm por meio de uma prensa aquecida a uma temperatura no intervalo de 140-160°C,

aplicando-se simultaneamente uma pressão da ordem de 3 MPa pelo tempo de 30 s e, posteriormente resfriando o conjunto por 60s (Sundaresan et al., 2013). O procedimento realizado é ilustrado na Figura 10 abaixo.

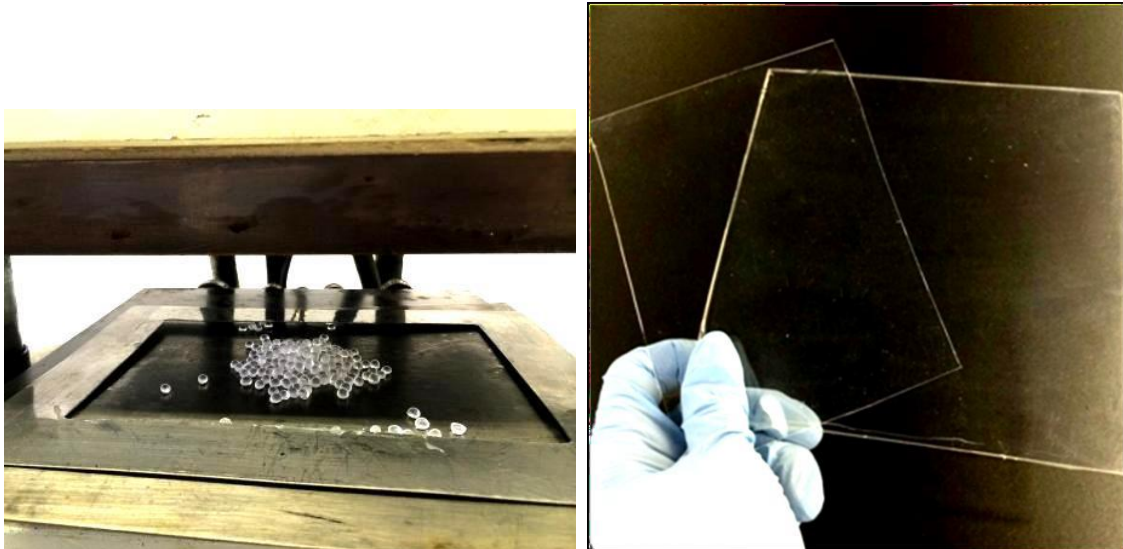


Figura 10: (a) Ionômero E-AMA na forma de pellets dispostos sobre a placa inferior de aquecimento de uma prensa hidráulica manual (uma moldura de alumínio com espessura do filme polimérico desejado é empregada para evitar vazamento do polímero fundido e dar forma e dimensional ao filme final); (b) Exemplos de filmes transparentes e com alto grau de perfeição obtidos após o processamento por prensagem a quente.

#### 4.2 Corpos de Prova

Lâminas de C-EPX de dimensões 100 x 50 mm foram extraídas por corte de um laminado monocamada curado a temperatura ambiente e obtido por infusão a vácuo a 25°C e pressão de 1 atm de resina epóxi grau aeronáutico LY5052 da Huntsman® em manta de tecido cru bidirecional [0/90°] de carbono exibindo gramatura 200g/m<sup>2</sup>.

O ionômero copolímero avançado de Etileno/Ácido Metacrílico (E/MAA), foi processado por compressão a quente na forma de filmes com espessuras de 0,5 mm (assim como descrito acima) e foi empregado como fase adesiva termoplástica dos monolaminados de C-EPX.

Os laminados híbridos foram manufacturados por intermédio da alternância de lâminas individuais do compósito EPX-C e dos filmes poliméricos de E-AMA. A consolidação da junta foi realizada em forno resistivo, aplicando-se uma carga constante de compressão de 500 g em temperatura de 140°C por um período de 1 h, o que proporcionou, além da fusão do polímero termoplástico adesivo, a pós-cura simultânea da resina epoxídica e, portanto, a sua estabilização térmica para os ensaios e condicionamentos térmicos posteriormente realizados em temperaturas muito inferiores.

Três arquiteturas de laminado híbrido foram utilizadas neste estudo: 5/4, 6/5 e 7/6. Segundo esta nomenclatura, o primeiro número corresponde à quantidade de lâminas individuais do sistema compósitos Carbono-EPóXi (C-EPX), no caso em questão 5, 6 ou 7, intercaladas com 4, 5 ou 6 filmes de termoplástico autorregenerável, respectivamente (tal indicado pelo segundo dígito).

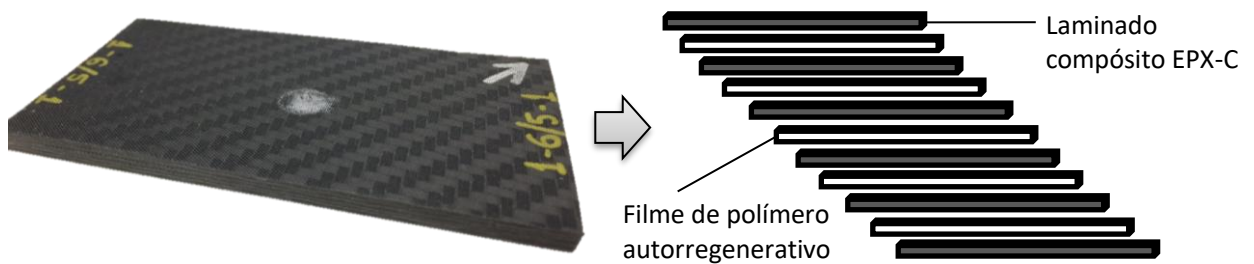


Figura 11: Modelo da geometria e tamanho dos corpos de prova dos laminados híbridos a serem avaliados neste estudo. Arquitetura 6/5 com filme ionomérico fino (0,5mm).

A tabela abaixo descreve os corpos de prova (CPs) utilizados e apresentados neste relatório.

**Tabela 01:** Identificação e descrição dos corpos de prova:

#	Referência corpo de prova	código na amostra	Nº de camadas de Laminados de C-EPX	Nº de camadas de filmes do ionômero
1	CDP1	3-54-2	5	4
2	CDP2	3-65-3	6	5
3	CDP3	1-76-2	7	6
4	CDP4	1-76-1	7	6
5	CDP5	2-76-2	7	6
6	CDP6	2-76-1	7	6

### 4.3 Impacto balístico

O sistema de impacto balístico com resfriamento do alvo por nitrogênio líquido aplicado simultaneamente nas faces frontal e posterior do espécime é mostrado em vista geral na Figura 12(a), e detalhadamente visualizado com relação ao corpo de prova severamente refrigerado na Figura 12(b).

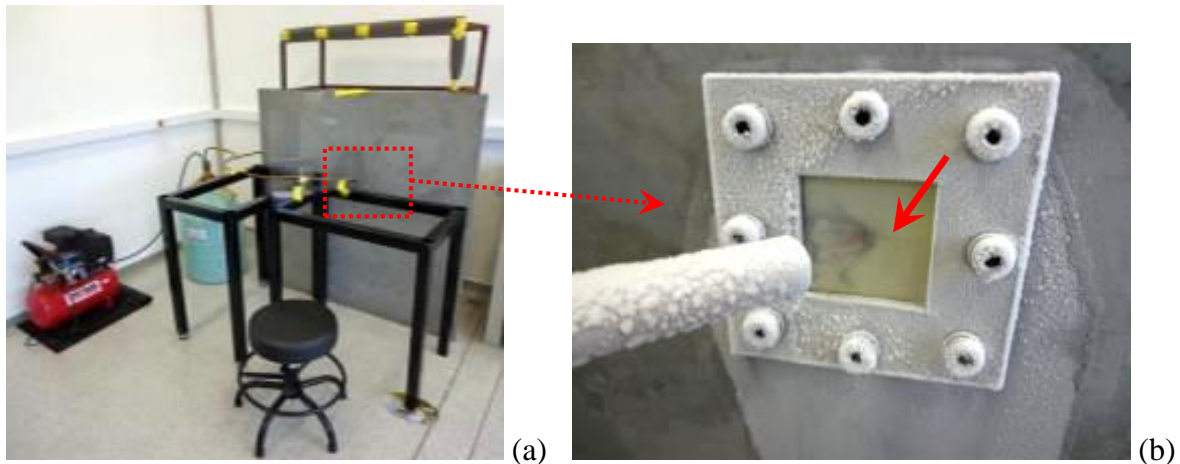


Figura 12: Sistema crio-balístico pertencente ao Laboratório de Materiais Compósitos Estruturais e Ensaio Não Destrutivos da EESC-USP: (a) Vista geral; (b) Detalhe da moldura em que o espécime de geometria laminar é fixado, resfriado e impactado (ponto de impacto do projétil é indicado por uma seta vermelha).



Figura 13: Três diferentes projéteis de chumbo com calibre 5.5 mm. O empregado neste estudo é indicado pelo círculo em vermelho.

A Figura 13 acima mostra três opções de projéteis metálicos possíveis de serem utilizados no sistema de impacto em questão.

No presente projeto, empregou-se o projétil metálico apontado na Figura 13, o qual foi acelerado por uma arma de ar comprimido até uma velocidade de impacto de 210 m/s, estando o alvo resfriado a uma temperatura de  $-70^{\circ}\text{C}$ .

Os test-coupons foram submetidos a um impacto transversal único no regime balístico (velocidades de impacto no intervalo de 230 m/s) empregando-se projéteis sólidos metálicos de alta densidade e coesão (chumbo).

#### 4.4 Condicionamento Térmico

Ciclos de condicionamento térmico também foram aplicados aos corpos de prova após o impacto balístico, em baixa temperatura nas condições especificadas anteriormente, visando a ativação de mecanismos de recuperação não-autônoma de danos do ionômero termoplástico danificado.

#### 4.4.1 Determinação da temperatura a ser utilizada através da análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A determinação das temperaturas de aquecimento para o condicionamento térmico das amostras, pós impacto balístico, foram baseada nos resultados obtidos com o a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) do filme termoplástico em questão:

Análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) de filmes E-AMA na forma virgem e impactada foram realizadas empregando-se massas de aproximadamente 5,0 mg, atmosfera de nitrogênio sob uma vazão de 50 mL min<sup>-1</sup>, sendo realizados 3 ciclos de aquecimento/resfriamento no intervalo de temperaturas de -70°C a 140°C, em taxas de aquecimento/resfriamento de, respectivamente, 30°C min<sup>-1</sup>, 40°C min<sup>-1</sup> e 50°C min<sup>-1</sup>.

#### 4.4.2 Ciclos térmicos para autorregeneração

Todos os espécimes foram submetidos a ciclos térmicos de: HT1: 75°C por 10 h; HT2: 85°C por 10h; HT3: 95°C por 10h. Entre um e outro ciclo térmico, os espécimes foram submetidos a carregamentos e descarregamentos mecânicos em flexão quatro pontos quase-estática, em temperatura ambiente, de modo a mensurar a rigidez mecânica e realizar o monitoramento do nível de danificação do filme adesivo termoplástico e do conjunto, assim como uma possível regeneração. O forno utilizado para realizar os tratamentos térmicos está ilustrado na figura 14.



Figura 14: Forno com atmosfera controlada utilizado para os condicionamentos térmicos (Heat treatment: HT) das amostras.

#### 4.5 Ensaio Mecânico: Flexão quatro pontos

O Ensaio de flexão quatro pontos foi utilizado para a determinação da rigidez mecânica (pela tangente da curva, ou seja, reta de carga mecânica aplicada vs deflexão na linha central de carregamento no regime de elasticidade linear) dos corpos de prova nos estados virgem, impactados balisticamente e condicionados termicamente (em temperaturas acima da ambiente por determinados períodos de tempo), permitindo assim tanto a determinação da eventual

criação de danos na fase termoplástica do espécime após ensaio balístico em baixa temperatura quanto, e inversamente, a verificação de efeitos de autorregeneração não-autônoma da estrutura iomérica após o aquecimento.

A Figura 15 mostra vistas geral e em detalhe do sistema de ensaios de flexão em 4 pontos empregado para a determinação da rigidez mecânica

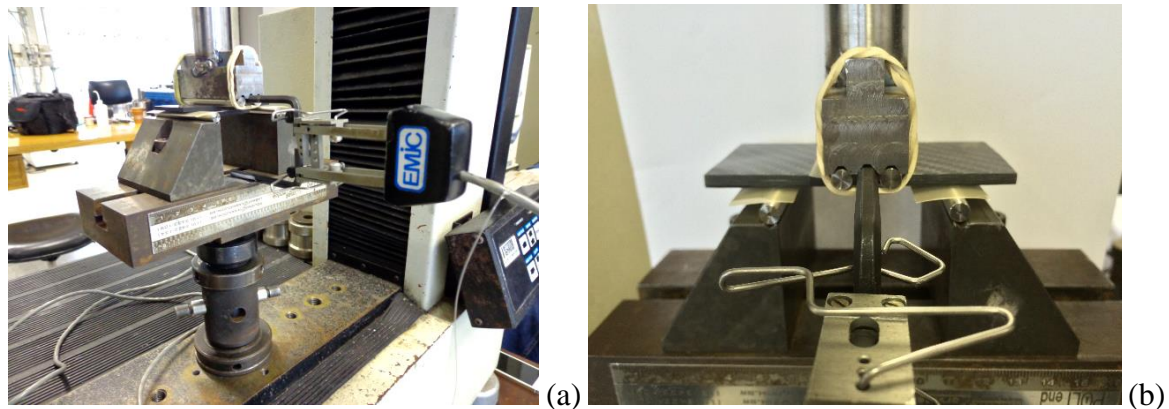


Figura 15: a,b) Vistas geral e detalhada do sistema de ensaios de flexão em 4 pontos com um extensômetro acoplado ao conjunto de forma a mensurar com precisão o deslocamento experimentado pelo espécime na sua linha de carregamento.

O ensaio é regido pela norma ASTM-D7264 (2007), destinada originalmente aos laminados planos monolíticos, ou seja, espécimes sem a presença de discontinuidades tais como aquelas presentes nas juntas sobrepostas simples de cisalhamento. A velocidade de deslocamento do trem superior de carga fletiva aplicada em 4 pontos (permitindo assim uma melhor distribuição de carga e uma menor indução de danos por contato, se comparado ao ensaio de flexão em 3 pontos) foi da ordem de 2mm/min. A carga máxima determinada para cada ensaio variou conforme a geometria, tamanho e configuração do corpo de prova.

#### 4.6 Termografia infravermelha

Foi utilizada uma câmera de infravermelho com onda média (FLIR Phoenix, InSb, 3-5  $\mu\text{m}$ , 640  $\times$  512 pixels) e frequência de 55 Hz. Dois flashes fotográficos (Balcar FX 60 com pulso de 2 ms e produção de 6,4 kJ por flash) foram usados para aquecer as amostras nos modos de reflexão e transmissão. As amostras foram posicionadas a aproximadamente 70 cm da câmera, e a 50 cm das fontes (flashes), e foram testadas de ambos os lados (Figura 16). Os espécimes foram separados em grupos e um elemento aquecedor de linha infravermelho e um forno foram usados (usando duas temperaturas: 55°C e 75°C) para aquecer as amostras e simular um tratamento térmico por 2 horas. As amostras foram tratadas 5 vezes e testadas novamente

usando as mesmas técnicas após cada tratamento térmico.

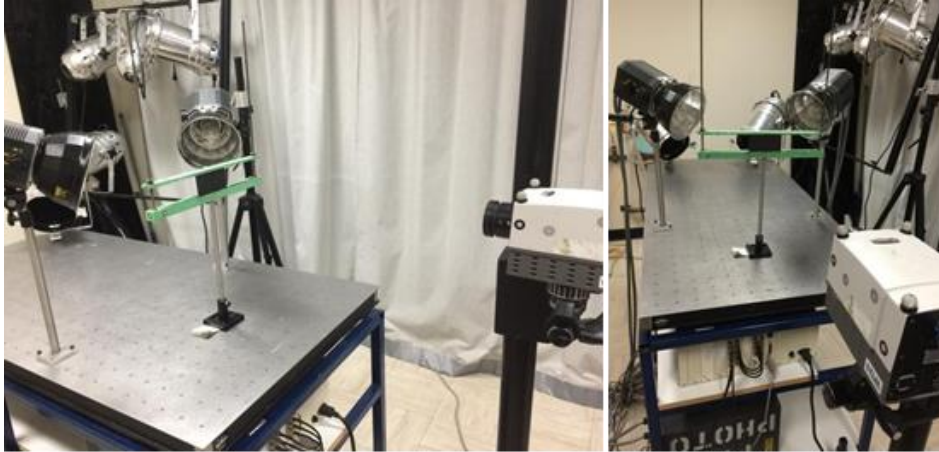


Figura 16: Configuração da Termografia pulsada, realizada no laboratório da Universidade de Laval – Québec, CAN.

#### **4.7 Estereoscopia**

A fim de se observar internamente o dano causado pelo impacto balístico, as amostras foram seccionadas na região impactada, com uma máquina de corte de precisão PRECISO CL50 e levadas para observação/imageamento utilizando o Estereocópio Carl Zeiss, além de serem fotografadas lateralmente para acompanhamento do potencial de regeneração não-autônomo, logo após cada condicionamento térmico.

### **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **5.1 Determinação da temperatura a ser utilizada através da análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As curvas de DSC dos filmes polimérico nas formas virgem e impactado, respectivamente, são apresentadas abaixo.

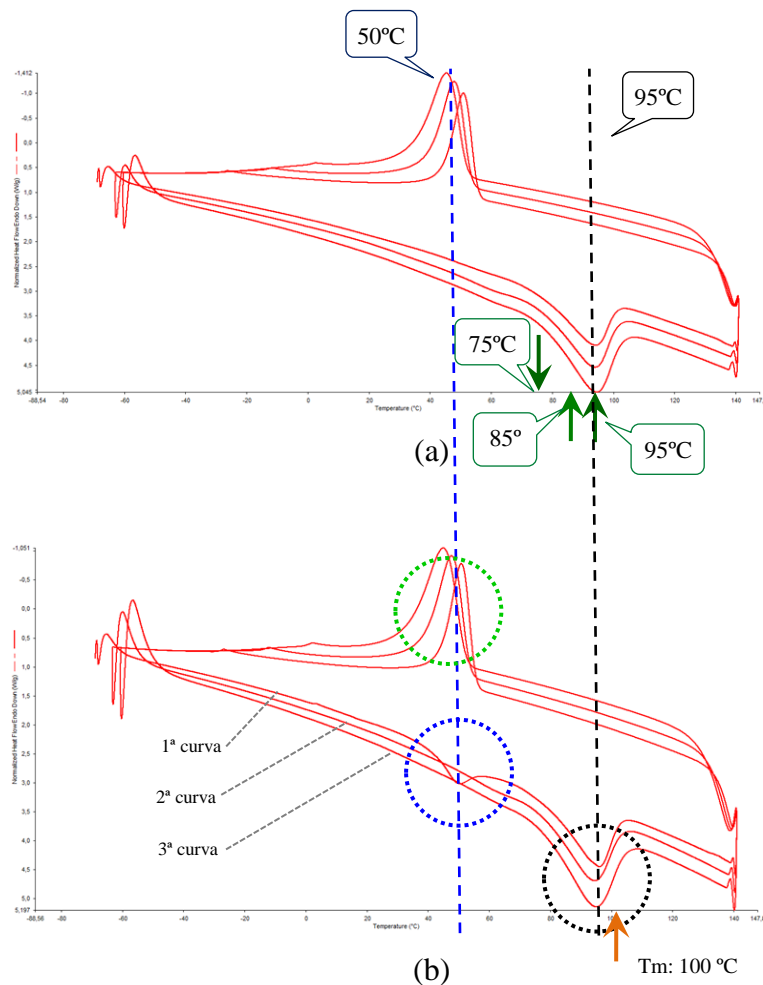


Figura 17: Curvas de DSC para taxas de aquecimento/resfriamento de 30, 40 e 50°C/min, respectivamente, para: (a) Filme E-AMA virgem; (b) E-AMA impactado e autonomamente rejuvenecido pela própria energia de ativação originada da dissipação térmica devida à fricção entre o projétil metálico e o alvo ionomérico durante o impacto balístico a temperatura ambiente.

De modo geral as principais observações e conclusões extraídas das figuras acima são:

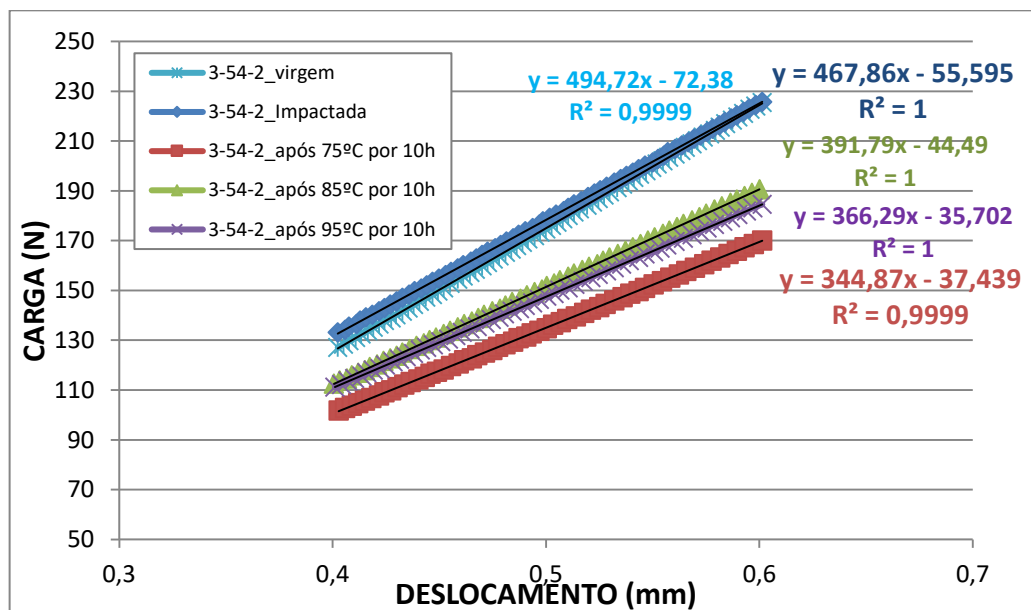
- (a) O primeiro aquecimento do material impactado (Fig.17b), realizado numa taxa de aquecimento de 30°C/min, apresentou um discreto, porém claro e bem definido pico endotérmico em uma temperatura bem abaixo do intervalo de fusão, na faixa de 50°C (círculo tracejado azul). Este evento já foi descrito em detalhes por Tadano *et al.* (1989) que o entende como resultante da reorganização de cristais destruídos durante o impacto prévio do material, sendo esta “recristalização” causada/favorecida pela estrutura gregária iônico molecular (*multiplet*) típica do E-AMA (Fig.4). A esta temperatura foi dada a denominação de temperatura de transição ordem/desordem, e não seria por acaso que ela está perfeitamente inserida no intervalo de temperaturas de recristalização no estágio de resfriamento da amostra, como indicado pelo círculo tracejado em verde na Figura 17b;
- (b) As temperaturas empregadas até o momento durante os ciclos de condicionamento térmico para regeneração autônoma do E-AMA após impacto balístico em baixa temperatura, quais sejam, HT1: 75°C, HT2: 85°C, e HT3: 95°C (indicadas por setas verdes na Fig.17a) estão

bem acima daquela de transição ordem/desordem ( $\approx 50^{\circ}\text{C}$ ), e tentativas de condicionamento térmico nesta última temperatura poderiam ser interessantes de se realizarem em busca de um autorreparo em baixas condições energéticas;

(c) A temperatura de HT3:  $95^{\circ}\text{C}$  está deveras próxima a de fusão completa do material (linha e círculo tracejados pretos na Fig. 17b), de sorte que boa parte dos cristais já foi destruída nesta condição, o que pode ser entendido até mesmo como um processo de reconsolidação dos CDPs.

## 5.2 Ensaio de Flexão quatro pontos

Nos gráficos abaixo, o ângulo de inclinação da linha azul claro (virgem) é uma medida da rigidez do correspondente CDP antes do ensaio balístico; a linha azul marinho é do correspondente CDP após o impacto, subsequentemente ensaiado em flexão sob quatro pontos na temperatura ambiente. O mesmo é válido para as linhas vermelha, verde e roxa para o comportamento em flexão no regime elástico dos CDPs após os diferentes ciclos de condicionamento térmico aplicados aos mesmos visando a regeneração do ionômero E-AMA.



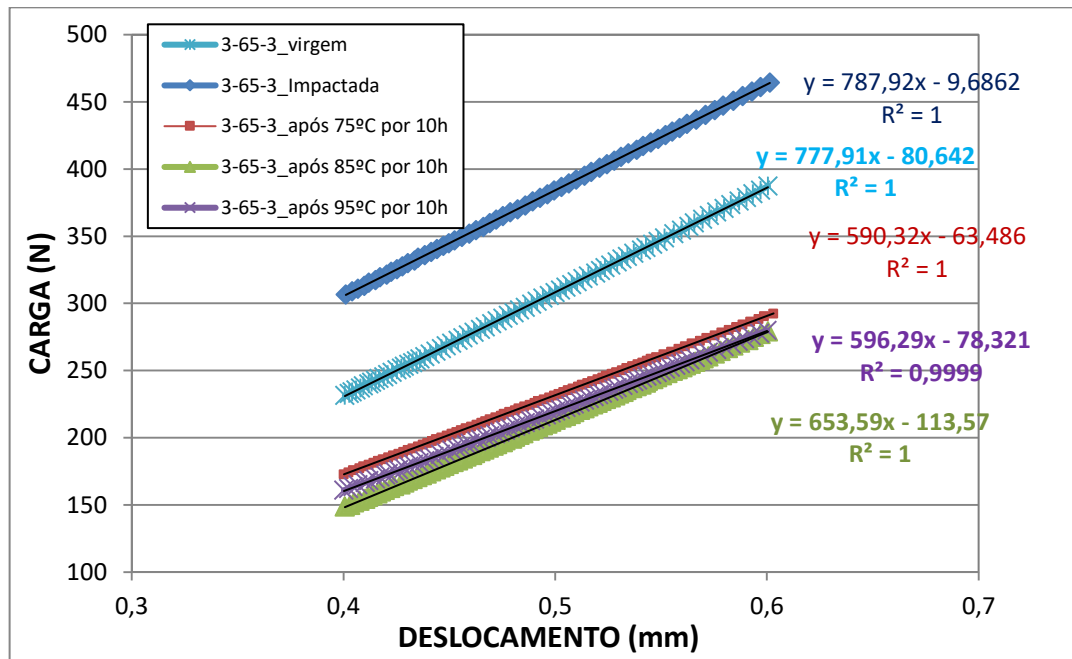
(a)



(b)

Figura 18: (a) Gráfico de Carga x Deflexão em flexão quase-estática em 4 pontos na temperatura ambiente do CDP1 (3-54-2) para 5 diferentes condições: Virgem (cor azul claro), após impacto (cor azul marinho), após HT1 (vermelha), após HT2 (verde), após HT3 (roxa). Note-se que HT1, HT2 e HT3 são tratamentos térmicos acumulativos. (b) CDP1 (3-54-2) após submissão ao impacto balístico a baixa temperatura.

Observando as curvas obtidas, pode-se concluir que os condicionamentos térmicos HT1, HT2, e HT3, mesmo considerando seus efeitos acumulativos no material, não foram suficientes ou adequados para causar qualquer incremento na rigidez mecânica da junta danificada por impacto, ou seja, não houve sinais significativos (pelo menos detectáveis via instrumentação empregada) de autorregeneração do adesivo E-AMA, exceto para o HT2 (85°C por 10h), o qual houve um pequeno incremento na rigidez do conjunto, se comparado com as outras situações e condicionamentos. Tal aumento na rigidez após o HT2 pode ser observado, também, nos demais CDPS.



(a)

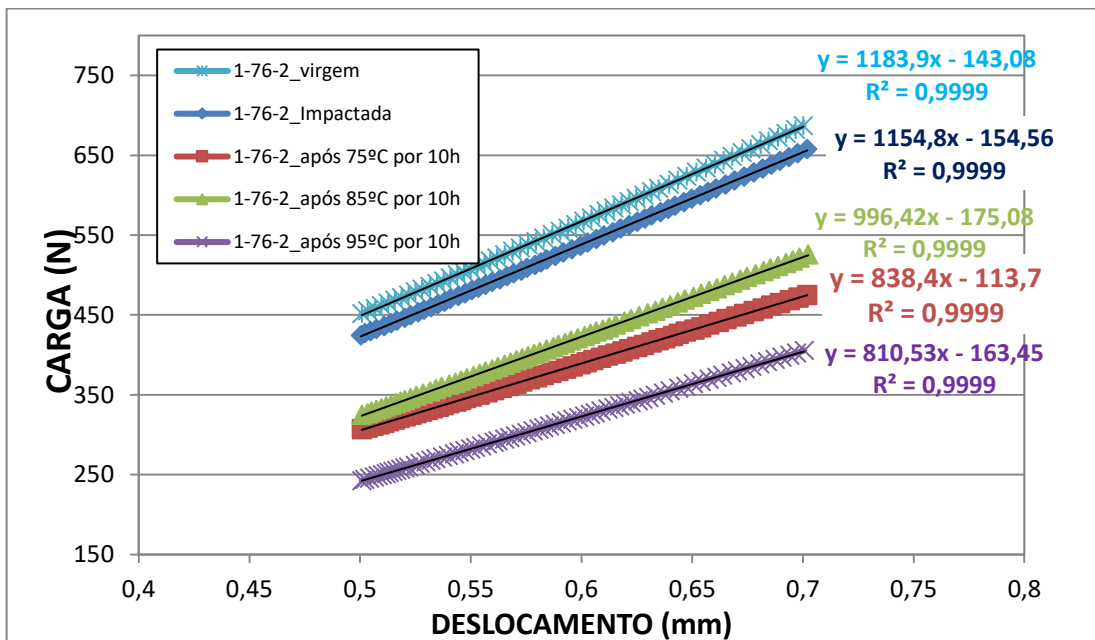


(b)

Figura 19: (a) Gráfico de Carga x Deflexão em flexão quase-estática em 4 pontos na temperatura ambiente do CDP2 (3-65-3) para 5 diferentes condições: Virgem (cor azul claro), após impacto (cor

azul marinho), após HT1 (vermelha), após HT2 (verde), após HT3 (roxa). Note-se que HT1, HT2 e HT3 são tratamentos térmicos acumulativos. (b) CDP2 (3-65-3) após submissão ao impacto balístico a baixa temperatura.

O condicionamento HT3 pode ter causado, praticamente, uma reconsolidação do laminado em função da temperatura muito próxima a de fusão dos filmes termoplásticos que foram certamente danificados no impacto balístico prévio a baixa temperatura. Ele não levou a um incremento significativo da rigidez perante o tratamento prévio HT2 (no qual houve um incremento, mesmo que pequeno, na rigidez do conjunto), que pode ser justificado pela excessiva movimentação macromolecular devida ao recozimento prolongado do adesivo e acomodação das cadeias do adesivo, diminuindo, assim, sua rigidez.



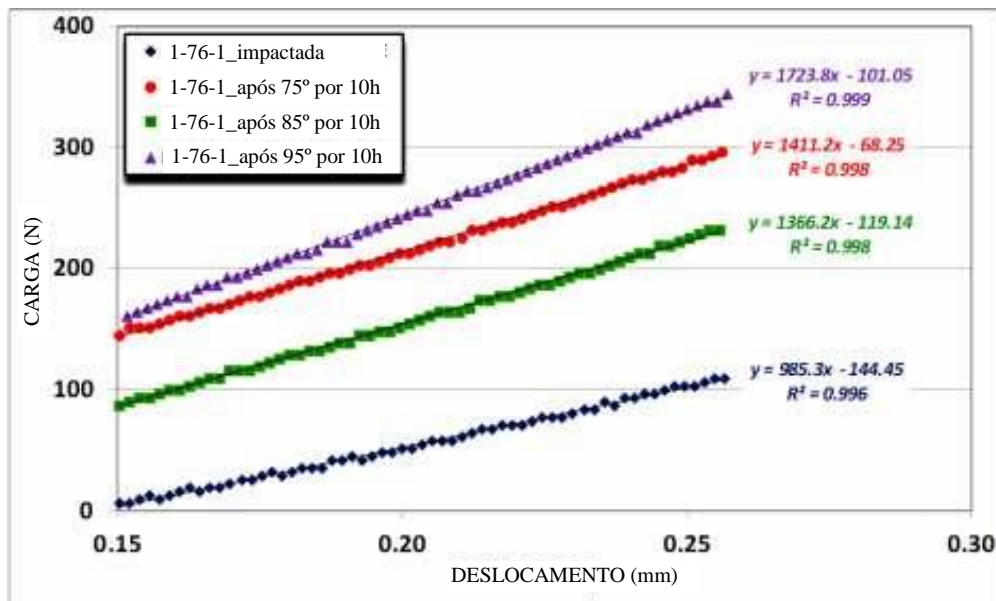
(a)



(b)

Figura 20: (a) Gráfico de Carga x Deflexão em flexão quase-estática em 4 pontos na temperatura ambiente do CDP3 (1-76-2) para 5 diferentes condições: Virgem (cor azul claro), após impacto (cor azul marinho), após HT1 (vermelha), após HT2 (verde), após HT3 (roxa). Note-se que HT1, HT2 e HT3 são tratamentos térmicos acumulativos. (b) CDP3 (1-76-2) após submissão ao impacto balístico a baixa temperatura.

Considerando as curvas obtidas, não se pode descartar a hipótese de uma autorreparação não-autônoma do E-AMA durante o HT2, apesar de uma eventual perda de rigidez dos filmes termoplásticos após o HT1 e HT3, possivelmente por intermédio de mudanças em nível molecular via, por exemplo, relaxação/alívio de tensões no HT1 e/ou fluência por excessiva movimentação macromolecular devida ao recozimento prolongado da fase ionomérica termoplástica no HT3, uma vez que os tratamentos térmicos são considerados acumulativos. Tal fato contrasta com resultados anteriormente obtidos no início das atividades desta pesquisa, os quais são ilustrados na Figura 21 e que refletem claramente efeitos bastante substanciais da autorregeneração do filme ionomérico termoplástico na recuperação da rigidez da amostra pré-impactada e subsequentemente condicionada termicamente para o comportamento em flexão no regime elástico dos CDPs após os diferentes ciclos de condicionamento térmico aplicados aos mesmos visando a regeneração do ionômero E-AMA. Neste sentido, um “detalhe” que possa ter passado despercebido pelos pesquisadores foi de que, de fato, nos estudos preliminares realizados, e que resultaram em expectativas muito promissoras no tocante ao aspecto da recuperação de desempenho mecânico devida a autorregeneração polimérica (Figura 21), um jato de ar frio foi aplicado aos espécimes laminados híbridos tão logo eram retirados do forno, procedimento este que, infelizmente, por falha de procedimento, não foi adotado no segundo semestre de atividades (Figuras 18-20). De qualquer modo, este “*recalling*” será devidamente apreciado nas pesquisas que continuarão a serem conduzidas pelo grupo de compósitos do departamento de materiais e manufatura da EESC-USP. O desafio será, portanto, verificar e explicar as razões pelas quais um rápido resfriamento após o aquecimento autorregenerativo da fase ionomérica conduz/garante um ganho substancial da rigidez do laminado compósito híbrido.



(a)



(b)

Figura 21: (a) Gráfico de Carga x Deflexão em flexão quase-estática em 4 pontos na temperatura ambiente do CDP4 (configuração 7/6 com aproximadamente 5,5 mm de espessura, avaliado no 1º RC de atividades) para 4 diferentes condições: após impacto (cor azul), após HT1 (vermelha), após HT2 (verde), após HT3 (roxa); (b) Vista longitudinal do CDP4.

Não obstante os resultados mais recentes das Figuras 18-20 não apontem a desejável recuperação da rigidez do laminado termicamente ciclado para autorreparo do E-AMA, o efeito de autorregeneração do filme termoplástico pode ser comprovado por outros meios, tais como são descritos nas sessões subsequentes.

### 5.3 Termografia infravermelha

As Figuras 22 e 23 exibem os termogramas de fase obtidos após o impacto balístico em baixa temperatura e após o condicionamento térmico para autorregeneração do E-AMA do CDP2 (3-6/5-3) e CDP3 (1-7/6-2), cujos resultados de ensaios mecânicos foram prévia e respectivamente exibidos nas Figuras 19 e 20.

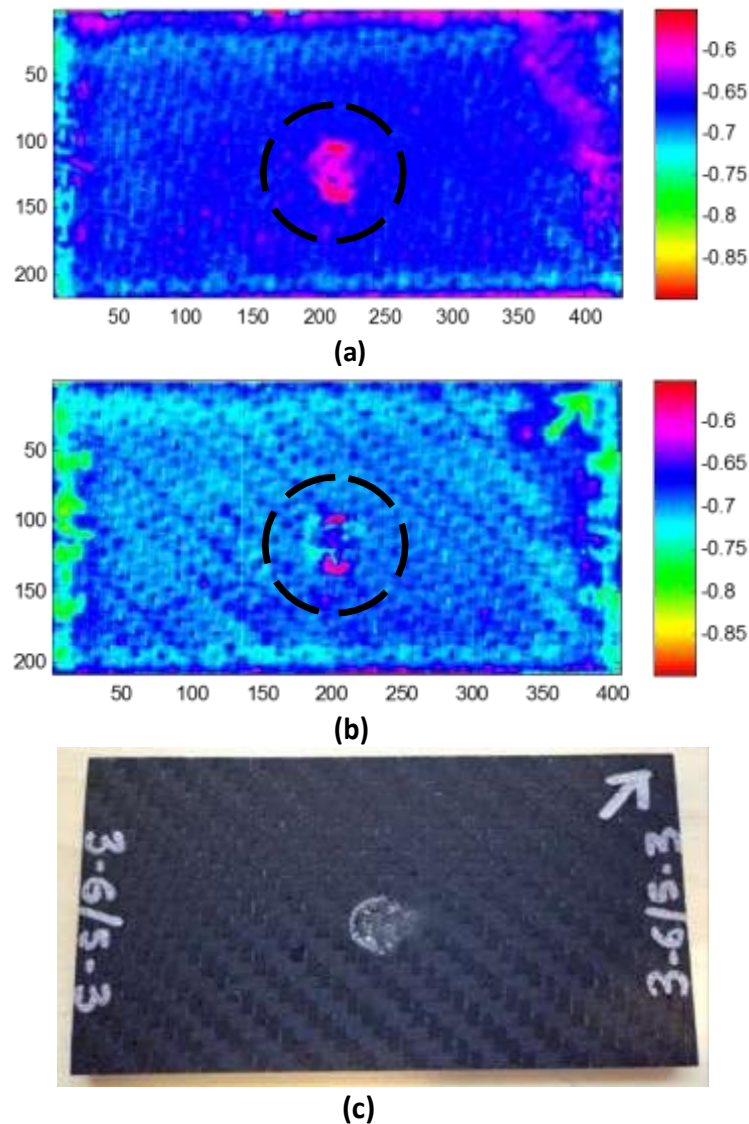


Figura 22: (a) Termograma do CDP2 (3-65-3) após impacto balístico; (b) Termograma do CDP2 (3-65-3) após regeneração termicamente ativada do E-AMA; (c) Aspecto visual do CDP2 (3-65-3) após impacto balístico.

Fica evidente, nas figuras 22 e 23, a modificação estrutural causada pelo condicionamento térmico especialmente na região danificada por impacto (círculo tracejado). Visto que durante a confecção dos espécimes as temperaturas de processamento (120-140°C) foram muito superiores às estabelecidas nos condicionamentos térmicos, postula-se com elevado grau de certeza que estas modificações não estão associadas à resina epoxídica das lâminas de EPX-C (a qual sofreu processo efetivo de pós-cura na faixa de temperaturas acima mencionada), e sim e somente ao filme termoplástico iomérico de E-AMA, tal como altamente desejável.

A área periférica do CDP2, da Figura 22a, muito provavelmente corresponde a delaminação,

como também é o caso na região central do cupom de teste submetido ao único impacto balístico sub-zero. Pontos centrais vermelhos podem se referir à primeira camada E-MAA, exposta ao ambiente externo devido a carga de impacto. Após a cura térmica a 70°C (Fig. 22b), há uma significativa diminuição das áreas delaminadas, enquanto as regiões correspondentes ao filme E-MAA (exposto) ainda persistem até certo ponto, confirmando as suposições anteriores.

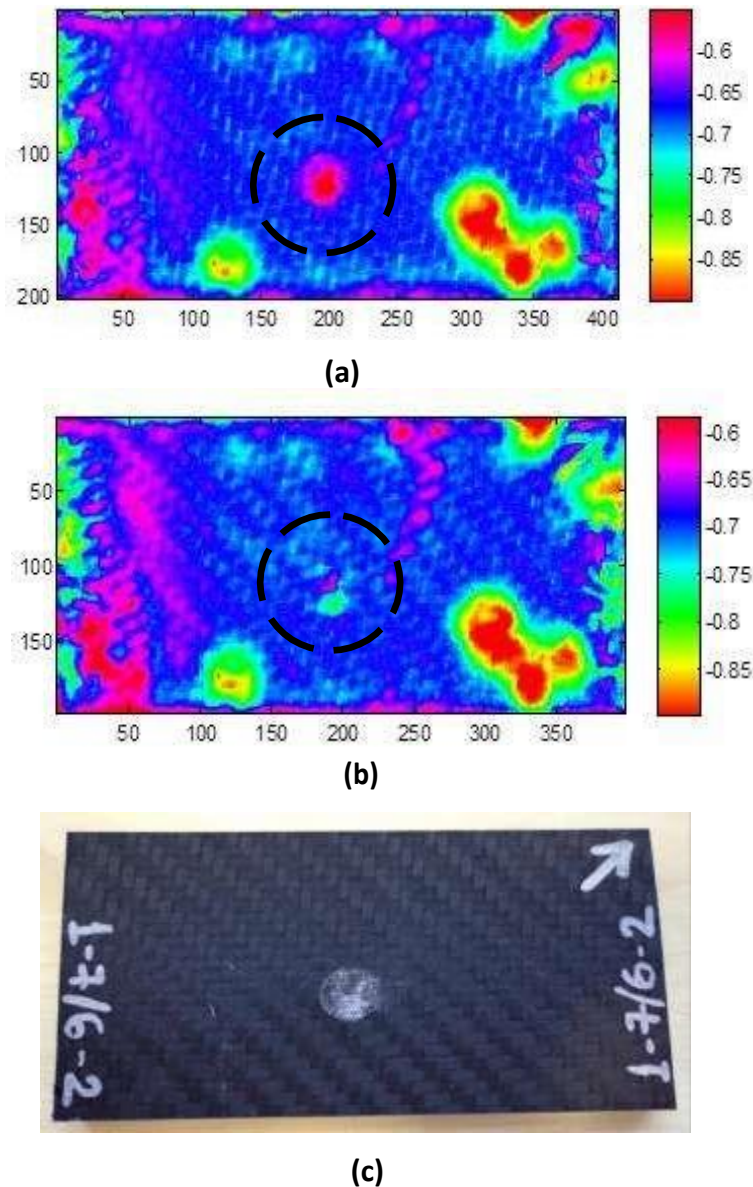


Figura 23: (a) Termograma do CDP3 (1-76-2) após impacto balístico; (b) Termograma do CDP3 (1-76-2) após regeneração termicamente ativada do E-AMA; (c) Aspecto visual do CDP3 (1-76-2) após impacto balístico.

O CDP3 acima (Figura 23), também apresenta área periférica com provável delaminação, assim como região central que estava diretamente sujeita ao contato de impacto com o metal do projétil. Na região central, após o tratamento térmico, houve uma redução notável das áreas delaminadas, enquanto que as regiões correspondentes ao filme E-MAA descoberto ainda

permanecem como pequenas manchas verdes e vermelhas remanescentes, confirmando assim a premissa do potencial de auto-rejuvenescimento do laminado híbrido. Curiosamente, algumas regiões do CDP3 não mudaram com o tratamento térmico, como por exemplo nas regiões de coloração avermelhada / amarelada / esverdeada (5 horas da área de impacto) e na região verde com pequenas manchas vermelhas a esquerda (7 horas da área de impacto). A esse respeito, pode-se inferir que elas são áreas pós-curadas ( $> 150^{\circ}\text{C}$ ), ricas em resina epóxi.

#### 5.4 Materialografia e Fotografia

Os CDPs foram imageados após impacto balístico e logo após cada condicionamento térmico realizado em diferentes temperaturas por um mesmo e determinado tempo. Os resultados são exibidos nas Figuras 24-27, em que se podem observar diferenças (reduções) significativas no nível de danificação das camadas correspondentes ao filme de E-AMA dos espécimes na medida em que o rigor dos condicionamentos é incrementado.



Figura 24: Fotografia da evolução do potencial de regeneração do CDP5 (2-76-2) após impacto balístico a baixas temperaturas (1ª imagem superior), após HT1 (2ª imagem superior), Após HT2 (3ª imagem) e após HT3 (imagem da base inferior);

Não se observa nítida diferença após o primeiro condicionamento térmico, provavelmente devido à baixa temperatura aplicada ( $75^{\circ}\text{C}$ ), que está praticamente fora do intervalo de temperaturas de fusão do ionômero termoplástico, confirmando que, nesta temperatura de condicionamento, a destruição de cristais não é um mecanismo que vigora e que possa levar à restauração de danos no ionômero termoplástico previamente danificado em impacto a baixa temperatura. Todavia, mudanças significativas são obtidas após tratamentos térmicos acima de  $85^{\circ}\text{C}$ , e após 10h a  $95^{\circ}\text{C}$ , os danos internos do conjunto são muito pouco visíveis comparados aos iniciais.

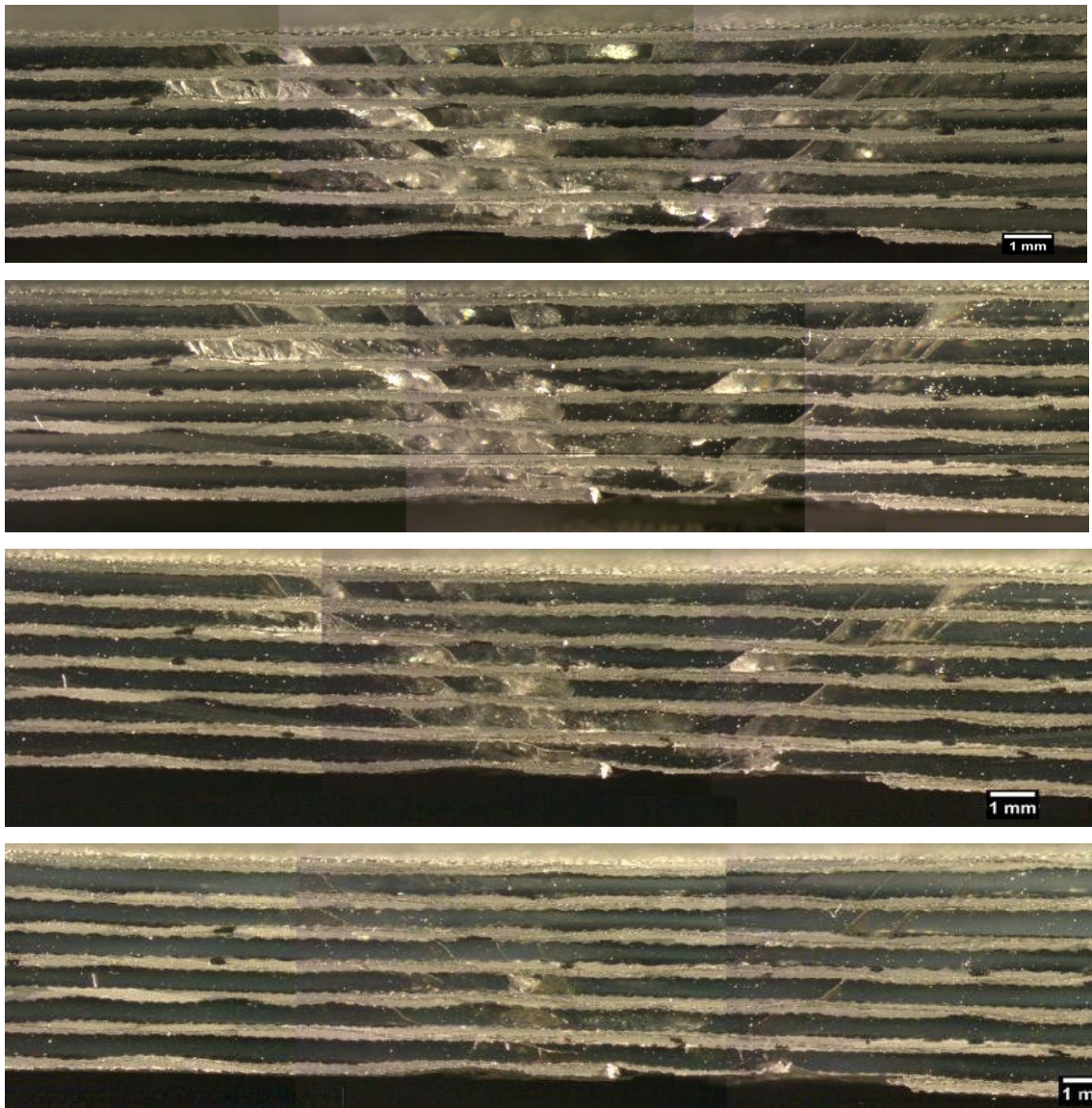


Figura 25: Imagem por estereoscópio da evolução do potencial de regeneração do CDP5 (2-76-2) após impacto balístico a baixas temperaturas (1ª imagem superior), após HT1 (2ª imagem superior), Após HT2 (3ª imagem) e após HT3 (imagem na base inferior);

A sequência de imagens obtidas acima (figura 25) foi tirada no estereoscópio e corresponde ao mesmo CDP das fotografias acima (figura 24). Nota-se que o dano visível do impacto muda significativamente conforme o avanço dos condicionamentos térmicos a diferentes temperaturas e a um determinado período de tempo.

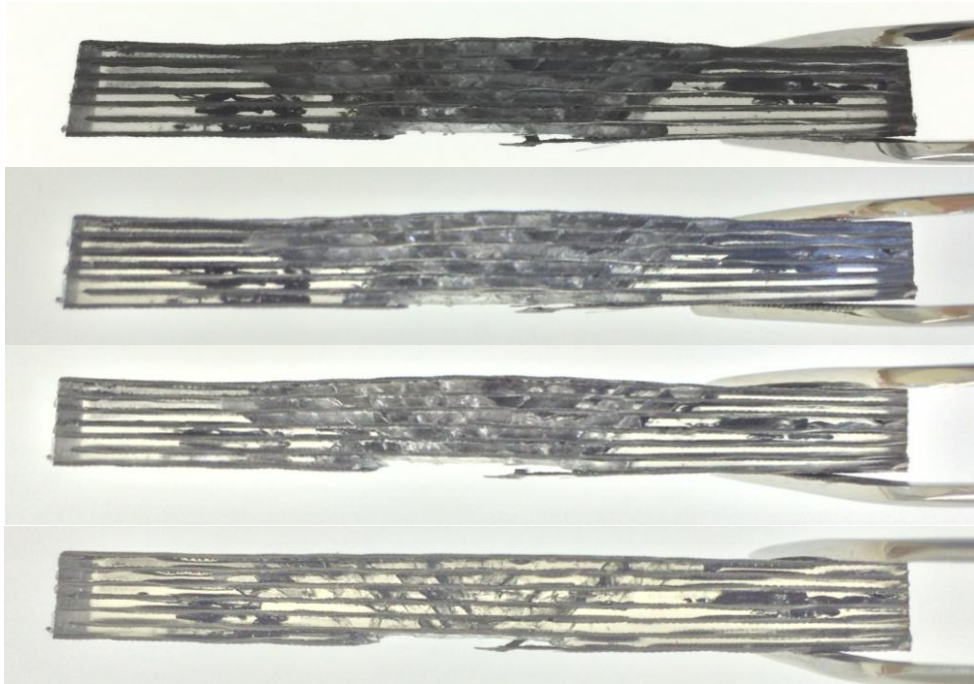


Figura 26: Fotografia da evolução do potencial de regeneração do CDP6 (2-76-1) após impacto balístico a baixas temperaturas (1ª imagem superior), após HT1 (2ª imagem superior), Após HT2 (3ª imagem) e após HT3 (imagem na base inferior);

Analisando a sequência de fotografias acima (figura 26), nota-se que a regeneração não-autônoma é mais expressiva após o HT3, quando a temperatura de aquecimento se aproxima da de fusão do ionômero, possibilitando a conjugação do efeito estrutural e das interações eletrostáticas da região de mobilidade restrita no ionômero, que pode resultar em sua regeneração.

O mesmo é evidenciado na figura 27, com o estereoscópio, uma vez que houve uma diminuição das trincas superficiais aparentes no laminado híbrido, pelo aquecimento acima da temperatura ambiente, acionando o potencial regenerativo do adesivo no conjunto.

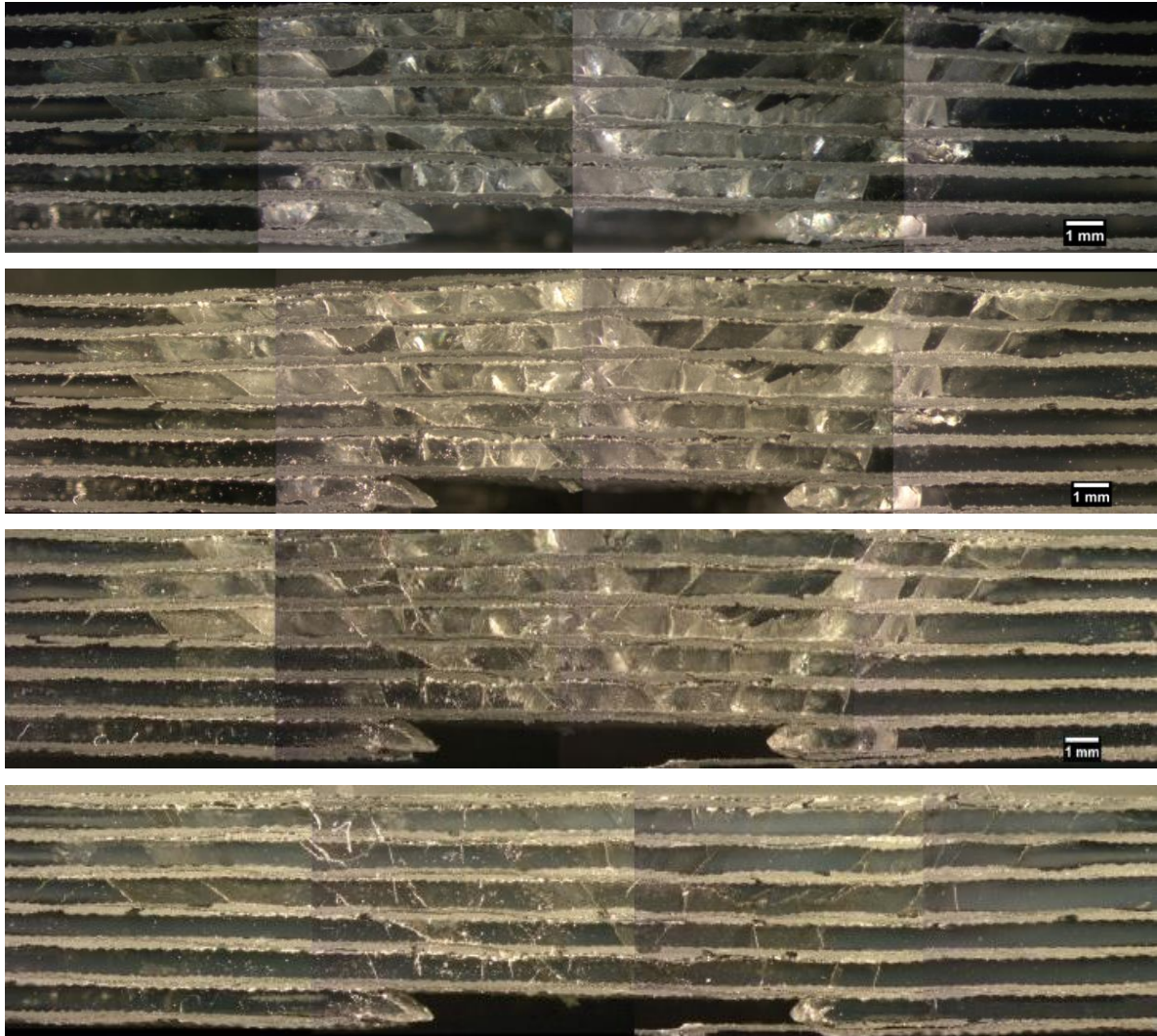


Figura 27: Imagem por estereoscópio da evolução do potencial de regeneração do CDP6 (2-76-1) após impacto balístico a baixas temperaturas (1ª imagem superior), após HT1 (2ª imagem superior), Após HT2 (3ª imagem) e após HT3 (imagem na base inferior);

Sendo assim, pode-se afirmar que, de maneira nítida, há regeneração não-autônoma do ionômero, quando aquecido a uma temperatura acima de 75°C. Todavia, tal regeneração não resulta, necessariamente, no aumento/recuperação da rigidez mecânica do conjunto, uma vez que a inclinação das curvas dos gráficos de Carga *versus* Deflexão (Ensaio de flexão quatro pontos) diminui conforme o acúmulo dos tratamentos térmicos.

## 6. CONCLUSÃO

Foram obtidos por intermédio de análise materialográfica e de inspeção não-destrutiva, resultados claros e consistentes relativamente ao potencial de autorregeneração não-autônoma de danos para o ionômero E-AMA na forma de filmes compondo laminados híbridos com lâminas de compósitos EPX-C. Todavia, tal regeneração não refletiu em uma melhoria e/ou aumento total da rigidez mecânica do laminado híbrido, mas sim em um decréscimo. Um pequeno aumento na inclinação da curva Carga vs deflexão foi obtida, em todos os CDPS estudados, após o HT3 (85°C por 10h), o que pode indicar uma particularidade da temperatura aplicada. A temperatura de 75° C se encontra bem abaixo da temperatura de fusão do material (cerca de 100° C) e não apresentou efeito de recuperação de propriedades do E-AMA, sendo necessárias temperaturas superiores para que o termo autorregeneração não-autônoma seja devidamente empregado; Já a 95°C, a proximidade da temperatura de fusão pode ter causado uma reconsolidação do laminado, que pode ser evidenciado pelas imagens das secções transversais durante a análise dos danos.

O seccionamento dos CDPS para análise materialográfica possibilitou um estudo minucioso do dano causado pelo impacto balístico e a evolução do potencial regenerativo do adesivo termoplástico, complementando o estudo do projeto BEPE (2015/14702-2) de análise das imagens dos danos balísticos via técnica de termografia infravermelha, que demonstrou ser um método de ensaio não-destrutivo simples, robusto e confiável para a detecção de danos por impacto.

Sendo assim, pode-se afirmar que a regeneração do ionômero estudado nesta pesquisa existe e pode ser vista a olho nu. Todavia, sua relação com as propriedades mecânicas do laminado híbrido (rigidez) não são proporcionais e requer um estudo a fim de se desvendar os reais fatores presentes no conjunto que geraram tais resultados.



## 7. REFERÊNCIAS

ANON (2007) *Standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials*, Designation **ASTM D7264 / D7264M**, American Society for Testing and Materials (ASTM International), West Conshohocken, PA, 18p.

AMERICAN SOCIETY FOR MATERIALS INTERNATIONAL. **ASM handbook** v.21: Composites. Ohio, 2001

BI - BIXBY INTERNATIONAL CORPORATION, one preble road newburyport MA 01950- Product Datasheet, Junho2016.

BLAISZIK B.J., KRAMER S.L.B., Olugebefola S.C., Moore J.S., Sottos N.R., White S.R. (2010) *Self healing polymers and composites*, Annual Review on Materials Research, v.40, p.179-211.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed.: LTC, 2008.

CHAWLA K.K., **Composite Materials** - Science and Engineering, Springer-Verlag, N. York, 1998

CHEN X., DAM M.A., ONO K., MAL A., SHEN H., NUTT S.R., Sheran K., Wudl F. (2002) *A thermally re-mendable cross-linked polymeric material*, Science, v.295, p.1698-1702.

DUBÉ M., HUBERT P., YOUSEFPOUR A., DENAULT J. (2009) *Fatigue failure characterisation of resistance-welded thermoplastic composites skin/stringer joints*, International Journal of Fatigue, v.31, p.719-725.

DUPONT, **Technical information: Surlyn®**, E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc. Doc. Ref. SUR020429\_1, v.2, December 2003

HAGER M.D., GREIL P., LEYENS C., VAN DER ZWAAG S., SCHUBERT U.S. (2010) *Self healing materials*, Advanced Materials, v.22, p.5424-5430.

IBARRA-CASTANEDO C., TARPANI J.R., MALDAGUE X.P.V. (2013) *Nondestructive testing with thermography*, European Journal of Physics, v.34, p.S91-S109.

REZENDE, MIRABEL C.. **Fractografia de Compósitos Estruturais**. Polímeros. 2007, vol.17, n.3, pp. E4-E11. ISSN 0104-1428.

SHIVAKUMAR K., PANDURANGA R. (2013) *Interleaved polymer matrix composites – a review*, Proceedings of the 54th Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, Boston, Massachusetts, 13p.

SOTTOS N.R., WHITE S.R., Bond I. (2007) *Introduction: self healing polymers and composites*, Journal of the Royal Society Interface, v.4, p.347-348.

SUNDARESAN V.B., MORGAN A., CASTELLUCCI M. (2013) *Self healing of ionomeric polymers with carbon fibers from medium-velocity impact and resistive heating*, Smart Materials Research, v.201, Article ID 271546, 12p.

TADANO K., HIRASAWA E., YAMAMOTO H., YANO S. (1989) *Order-disorder transition of ionic clusters in ionomers*, Macromolecules, v.22, p.226-233.

TARPANI J.R., CANTO R.B., SARACURA R.G.M., IBARRA-CASTANEDO C., MALDAGUE X.P.V. (2014) *Compression after impact and fatigue of reconsolidated fiber-reinforced thermoplastic matrix solid composite laminate*, Procedia Materials Science, v.3, p.485-492.

VAN DER ZWAAG S. (2010) *Routes and mechanisms towards self healing behaviour in engineering materials*, **Bulletin of the Polish Academy of Sciences – Technical Sciences**, v.58, p.227.236.

WOOL R.P. (2008) *Self healing materials: a review*, Soft Matter, v.4, p.400-418.

YUAN Y.C., YIN T., RONG M.Z., ZHANG. M Q. (2008) *Self healing in polymers and polymer composites. concepts, realization and outlook: a review*, express Polymer Letters, v.2, p.238-250.