

Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos

Natália P. Lorandi⁺, Maria Odila H. Cioffi⁺⁺, Heitor Ornaghi Jr.^{+,*}

Resumo

Materiais compósitos poliméricos vem sendo estudados nas mais diversas áreas da ciência dos materiais com o objetivo de substituir outros tipos de matérias-primas e melhorar o desempenho na sua aplicação. Dentre as diversas técnicas existentes, a análise dinâmico-mecânica (DMA) tem-se mostrado uma boa alternativa para avaliar as propriedades destes compósitos, em especial os parâmetros viscoelásticos em função do tempo, temperatura ou frequência. Propriedades importantes como como módulos de armazenamento e perda, e temperaturas de transição podem ser obtidas através desta técnica. O presente artigo traz uma revisão a respeito da técnica de DMA, suas vantagens em relação a outras análises térmicas e mecânicas, o comportamento de materiais compósitos poliméricos durante a análise e os parâmetros que podem ser estudados por ela. A importância da análise no estudo de materiais de engenharia também é relatado, em especial em aplicações aeroespaciais.

Palavras-chave

Compósitos poliméricos; análise dinâmico-mecânica (DMA); materiais de engenharia; compósitos estruturais.

Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of Polymeric Composite Materials

Abstract

Polymeric composite materials have been studied in many fields in materials science, with the aim of replacing other materials and reaching better performance when applied. Among the existing techniques, a great alternative to evaluate composites properties is dynamic mechanical analysis (DMA), especially when viscoelastic parameters need to be studied as a function of time, temperature or frequency. Important properties, such as storage modulus, loss modulus and transitions temperatures can be determined by this technique. The present paper brings a review about DMA, the advantages of this technique compared to others thermal and mechanical analysis, the behavior of polymeric composite materials during the tests and the properties which can be determined by DMA. The importance of DMA in the study of engineering materials is also presented, especially when applied in aircraft structures.

Keywords

Polymeric composites; dynamic mechanical analysis (DMA); engineering materials; structural composites.

I. INTRODUÇÃO

Compósitos e nanocompósitos vem sendo estudados e desenvolvidos com o principal objetivo de melhoria de desempenho, seja por diminuir o peso final do produto, como melhorar propriedades específicas em aplicações estruturais, por exemplo, aeronaves, embarcações e construção civil. Após a descoberta da fibra de carbono pela Royal Aircraft, do Reino Unido, em 1964, a sua utilização em materiais compósitos cresceu de forma significativa, em especial na área de compósitos poliméricos, os quais surgiram da demanda em substituição por outros materiais, por exemplo, ligas de alumínio e titânio. Inicialmente, o

interesse principal era o desenvolvimento de materiais mais leves e resistentes para uso militar. Porém, com as vantagens verificadas até então, partiu-se para a aplicação desses compósitos em outros meios, como transportes de carga (aeronaves, embarcações, entre outros) [1-3].

A utilização de fibras em compósitos apresenta melhoria em diferentes propriedades do material, por exemplo, no desempenho quanto à resistência à tração e à fratura, além de vantagens como excelente integridade e conformabilidade. Dentre as diversas cargas que podem ser adicionadas à matriz polimérica para a obtenção de compósitos, as fibras estão entre as mais utilizadas, desde as sintéticas (por exemplo, fibra de vidro e de carbono) às

⁺Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais (PGMAT) – Universidade de Caxias do Sul; ⁺⁺ Universidade Estadual Paulista (UNESP)

E-mails: nplorand@ucs.br, ornaghijr.heitor@gmail.com

Data de envio: 20/03/2016

Data de aceite: 06/03/2016

<http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss1p48>

vegetais (por exemplo, fibra de juta, coco e de sisal) [2, 4].

As fibras vegetais são materiais lignocelulósicos formados principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, muito utilizados como reforço em compósitos poliméricos devido às suas vantagens como baixa densidade e custo, e facilidade de processamento. Além disso, as fibras vegetais possuem altas propriedades específicas – resistência e módulo. Dentre as desvantagens, pode citar a baixa resistência térmica e degradação mecânica em processamentos com alto grau de cisalhamento, por exemplo, extrusão e injeção. A principal aplicação das fibras vegetais é na indústria têxtil, na produção de papel e como combustível [4, 5].

Fibras sintéticas, geralmente a base de sílica ou de resinas derivadas de petróleo, foram desenvolvidas com o objetivo de melhorar as propriedades proporcionadas pelas fibras vegetais e ampliar sua variedade de aplicação. Essas fibras possuem maior resistência mecânica e maior módulo, porém seu custo também é mais elevado. É importante ressaltar que, para terem utilidade estrutural, as fibras devem ser unidas por uma matriz [5].

A escolha do tipo de fibra depende da aplicação do compósito. Por exemplo, em utilizações militares, módulo, resistência à tração e à fratura elevados são as propriedades mais desejáveis, assim como redução de peso. No caso de resistência à fratura, a presença das fibras neste compósito faz com que o caminho da trinca seja maior, diminuindo o risco de falha, diferente de materiais metálicos, onde a energia é dissipada na região da trinca de forma não-elástica, provocando a falha praticamente imediata. Isso, porém, depende da força de ligação/interação entre a fibra e a matriz [1]. Já para aplicações estruturais, uma das propriedades mais importantes que deve ser avaliada é a dependência do módulo elástico com a temperatura, especialmente de materiais rígidos. Este é o caso da resina epóxi curada, que usualmente serve como matriz em compósitos, ou como adesivo em reforços estruturais, e é utilizada em diversas condições de temperatura [6].

Através da técnica da análise dinâmico mecânica (DMA), é possível determinar as propriedades termomecânicas de materiais de forma rápida e eficiente. O DMA mede tais propriedades, como o módulo elástico e módulo viscoso, em função da temperatura, frequência ou tempo, usando uma quantidade relativamente pequena de amostra [6, 7].

O objetivo deste artigo é fazer uma revisão sobre a técnica de DMA, o comportamento de compósitos poliméricos nessa análise, e a importância do estudo das propriedades tempo-temperatura dependentes destes materiais.

II. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

A análise dinâmico-mecânica (DMA), também conhecida por análise termodinâmico-mecânica (DMTA), é uma técnica que estuda propriedades de materiais em função da temperatura, do tempo, da frequência, de uma deformação, e/ou a combinação destes parâmetros [7, 8]. Um dos principais objetivos desta técnica é relacionar as propriedades macroscópicas, como as propriedades termomecânicas, com relaxações moleculares, as quais podem ser ocasionadas por mudanças conformacionais e/ou deformações microscópicas geradas pela movimentação

molecular (devida a variação de temperatura, frequência ou tempo) [4, 9].

No DMA é possível a determinação dos módulos mecânicos de um material em função do tempo, da temperatura ou de uma frequência. É um método bastante comum utilizado para caracterização de materiais, em especial polímeros, devido a sua característica viscoelástica [10-12]. Uma tensão oscilante é aplicada na amostra para criar uma série curvas tensão-deformação em uma determinada frequência, durante um determinado tempo (Figura 1). O deslocamento (deformação) e a amplitude resultante desta força aplicada são medidos para que se possa, após, calcular os módulos elástico e viscoso do material [13, 14].

Os dados obtidos por DMA são utilizados para conhecer não só o comportamento mecânico de materiais (em especial os poliméricos), como também sua estrutura, morfologia e comportamento viscoelástico. No caso de materiais poliméricos, as principais informações fornecidas por essa análise referem-se ao comportamento viscoelástico do mesmo. O comportamento elástico é definido pelo módulo de armazenamento, calculado em cada ciclo a partir da força (tensão) necessária para resultar no deslocamento ou deformação (amplitude); enquanto que a região viscosa é dada pelo módulo de perda, calculado a partir da diferença de fase entre a tensão e a deformação resultante [6, 11, 13, 15].

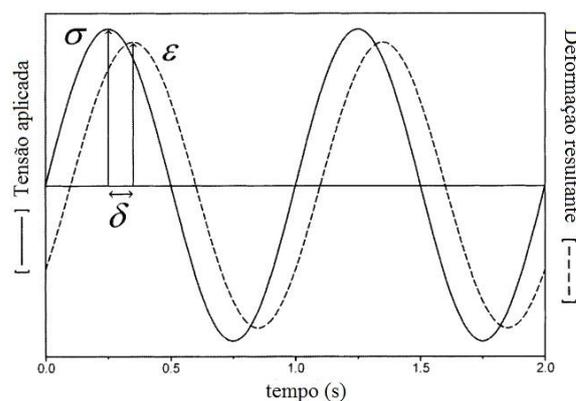


Figura 1 – Tensão (σ), deformação (ϵ) e ângulo de defasagem (δ) de uma análise dinâmico-mecânica (adaptado de [14]).

No DMA, como a força é aplicada de forma senoidal, o módulo pode ser expresso como componente em fase, módulo de armazenamento, e componente fora de fase, módulo de perda. A razão entre o módulo de perda pelo de armazenamento resulta na $\tan \delta$ (*damping*), a qual mede a energia de dissipação do material [7].

A) O que pode ser determinado por DMA

Por se tratar de um método de caracterização de materiais, diversas propriedades podem ser determinadas por meio do DMA. Entre as principais estão os parâmetros viscoelásticos, relacionados ao desempenho do material, como o módulo de armazenamento, o módulo de perda e o fator de perda. Além disso, também é possível verificar transições de relaxação primárias, secundárias e terciárias, como a transição vítrea, e outros movimentos segmentais.

Ensaio de fluência, relaxação de tensão, e tração de filmes também podem ser feitos com DMA [15, 16].

Algumas definições são importantes ao estudar a análise de DMA. A seguir são apresentadas as terminologias utilizadas neste artigo, de acordo com a norma ASTM D4092 – *Standard Terminology for Plastics: Dynamic Mechanical Properties* [8]:

- Módulo complexo, E^* , K^* ou G^* – é a razão da tensão sobre a deformação, onde cada módulo é um vetor, podendo ser representado por um número complexo. O módulo pode ser medido em termos de tensão ou flexão (E^*), compressão (K^*) e cisalhamento (G^*).

A relação entre o módulo complexo e seus componentes é dada por uma razão trigonométrica (Figura 2), conforme Equação 1:

$$M^* = M' + iM'' \quad (1)$$

Onde M^* é o módulo complexo, M' é o módulo de armazenamento, M'' é o módulo de perda, e $i = \sqrt{-1}$; e ainda, M pode ser substituído por E (módulo medido em tensão ou flexão), K (compressão) ou G (cisalhamento) [11, 14, 17].

- Módulo de armazenamento, M' – é a parte real do módulo complexo, e é calculado para a determinação da quantidade de energia armazenada e retida durante o ciclo da aplicação da carga.
- Módulo de perda, M'' – é a parte imaginária do módulo complexo e refere-se a energia dissipada durante o ciclo.
- Fator de perda, tangente de perda, $\tan \delta$ ou $\tan \delta$ – é a razão entre o módulo de perda pelo módulo de armazenamento:

$$\tan \delta = \frac{M''}{M'} \quad (2)$$

Onde δ é o ângulo de defasagem entre a tensão aplicada e a deformação resultante.

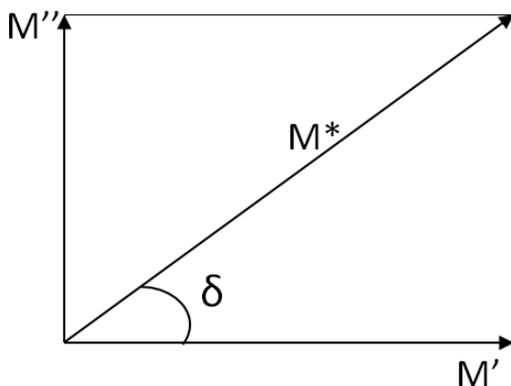


Figura 2 – Representação da relação trigonométrica entre o módulo complexo M^* , de armazenamento M' e de perda M'' , com o ângulo δ .

Todos os módulos utilizados e mencionados nos próximos tópicos serão em termos de tensão ou flexão, ou seja, E .

- *Damping* ou “amortecimento” – é a perda de energia resultante de uma carga ou deslocamento oscilatório de um material, dissipada na forma de

calor, ou seja, mostra o quão bom um material pode ser em absorver energia.

- Transição vítrea e Temperatura de transição vítrea, T_g – a transição vítrea é a transição que um material amorfo ou semicristalino sofre ao sair de sua condição viscosa (elástica) para uma condição vítrea (rígida e dura) ou vice versa. A transição vítrea não é uma mudança de fase, e sim uma transição de segunda ordem, onde ocorrem diversas alterações em algumas propriedades características (coeficiente de expansão térmica e calor específico, por exemplo). Já a temperatura de transição vítrea, T_g , é a temperatura (ou faixa de temperatura) média em que ocorre essa transição.

Uma das vantagens em utilizar o DMA para determinação dos módulos E' e E'' é a quantidade de material. Os ensaios mecânicos mais comumente utilizados para determinar módulo requerem uma grande quantidade de material. Já no DMA, o tamanho da amostra é bem reduzido, com dimensões de aproximadamente $50 \text{ mm} \times 9,4 \text{ mm} \times 0,75 \text{ mm}$, conforme a norma ASTM D4065, podendo variar de acordo com o tipo de material analisado (por exemplo, materiais com baixo módulo requerem amostras mais espessas, enquanto que o contrário ocorre para materiais de módulo mais elevado) [18].

a. Módulo de Armazenamento, E'

O módulo de armazenamento é definido como a tensão em fase com a deformação dividido pela deformação, podendo ser determinado em função do tempo ($E'(t)$) ou da frequência aplicada ($E'(\omega)$). É uma medida da energia absorvida (armazenada) e recuperada em cada ciclo de carga ou frequência, em uma mesma amplitude de tensão. O módulo de armazenamento é uma medida reversível e corresponde a resposta elástica do material [8, 17, 19]. A Equação 3 apresenta a forma em que pode-se calcular o E' , a partir da razão trigonométrica da Equação 1.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta = E^* \cos \delta \quad (3)$$

Onde σ_0 é a amplitude da tensão aplicada, ε_0 é a amplitude da deformação resultante, e δ é o ângulo de defasagem entre essas amplitudes, e E^* é o módulo complexo, dado pela razão trigonométrica (Figura 2) [10, 14, 20].

É importante destacar a diferença entre o módulo de armazenamento determinado no DMA e o módulo de Young de um material. O módulo de Young é calculado a partir da inclinação inicial da curva tensão-deformação, gerada a partir de um ensaio estático e destrutivo, onde a tensão ou deformação é aplicada a taxa constante e o objetivo é determinar as propriedades limites do material. O módulo de armazenamento determinado no DMA, como o nome já diz, é dinâmico, e a tensão ou deformação mecânica aplicada é oscilatória, a qual resulta na deformação sofrida ou tensão resultante em função da frequência ou da temperatura [7, 9].

b. Módulo de Perda, E''

O módulo de perda em função do tempo ou da frequência ($E''(t)$ ou $E''(\omega)$, respectivamente) é definido como sendo a tensão 90° fora de fase com a deformação

dividido por essa deformação. E'' mede a energia dissipada ou perdida na forma de calor, também em cada ciclo de uma frequência aplicada. Ao contrário de E' , E'' é uma medida irreversível e corresponde a resposta viscosa [17, 19], e é dado pela Equação 4:

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \text{sen } \delta = E^* \text{sen } \delta \quad (4)$$

c. Fator de Perda, $\tan \delta$

Também conhecido por tangente de perda, ou simplesmente $\tan \delta$, o fator de perda é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (5)$$

O ângulo δ é a diferença de fase entre a tensão dinâmica aplicada e a deformação dinâmica resultante no material viscoelástico submetido a uma oscilação senoidal [21]. A $\tan \delta$ permite avaliar a diferença entre as componentes elástica e viscosa do material em estudo. Quando maior for a intensidade do pico da $\tan \delta$, maior será essa diferença, indicando um material onde a resposta viscosa predomina à elástica.

d. Temperaturas de transições características (transição vítrea, reação de cura, entre outras)

Com o ajuste dos dados de E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura, é possível identificar as regiões de transição dos materiais, através dos picos característicos verificados. A Figura 3 bem representa uma curva típica resultante dos dados obtidos na técnica de DMA. Observa-se que com o aumento da temperatura, o material passa de um estado vítreo para um estado elástico (elastomérico). As primeiras transições observadas são chamadas de transição γ e transição β [21, 22]. Após, observa-se uma rápida queda nos valores de E' e um pico na curva de E'' e de $\tan \delta$. A essa transição dá-se o nome de transição α ou transição vítrea [7, 21, 22]. As temperaturas nas quais ocorrem essas transições podem ser melhor visualizadas na Figura 4.

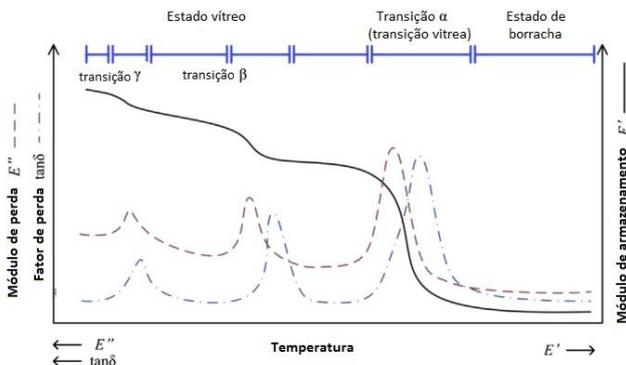


Figura 3 – Curva típica das propriedades dinâmico-mecânicas (E' , E'' e $\tan \delta$) de um polímero em função da temperatura, obtida com os resultados da técnica de DMA (adaptado de [21]).

A determinação da T_g de um material viscoelástico por DMA é uma das práticas mais realizadas, devido a sua alta sensibilidade a transições e confiabilidade dos dados, principalmente quando se trata de misturas de materiais, por exemplo, compósitos. Assim como existe diferença entre o módulo de Young e o módulo determinado por DMA, pode haver diferença na T_g encontrada pela análise de DSC e de DMA [23]. O DSC determina a T_g a partir de mudanças no C_p (capacidade calorífica) do material. É um método bastante utilizado, porém a sensibilidade da análise é baixa, em especial para materiais não puros, como é o caso de misturas de polímeros e compósitos, entre outros. No caso do DMA, a quantidade de material a ser utilizada no ensaio é maior que no DSC, por exemplo. Isso permite que o material seja analisado de forma mais uniforme [4, 22].

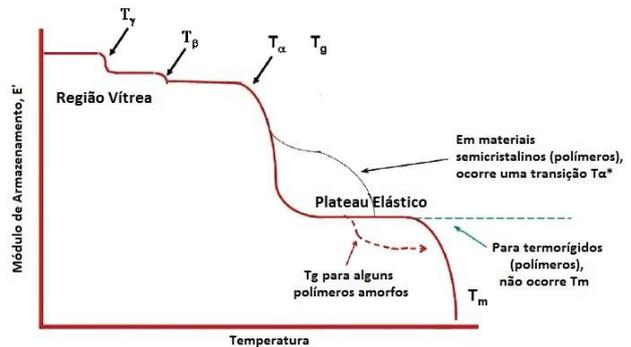


Figura 4 – Curva típica para materiais poliméricos do módulo de armazenamento versus temperatura (adaptado de [7] e [22]).

Como pode ser observado na Figura 4, algumas transições características aparecem nas curvas de DMA dos módulos em função da temperatura. No caso do módulo de armazenamento, E' (Figura 4), com o aumento da temperatura na região vítrea, as primeiras transições observadas são chamadas de transição γ e transição β , e estão relacionadas a relaxações de ramificações e grupos laterais das cadeias poliméricas (β) e movimentações de outros pequenos segmentos que envolvem pelo menos quatro átomos de carbono (γ) [21, 22]. Ao mesmo tempo em que ocorre a diminuição nos valores de E' , um pico aparece na curva de E'' e de $\tan \delta$, ambos eventos relacionados a transição vítrea ou transição α (Figura 3). A transição vítrea é exclusiva de polímeros amorfos e semicristalinos, ou seja, para materiais cristalinos puros, a T_g não ocorre [7].

De acordo com a norma D4762 [24], a qual cita diversos testes a serem realizados com compósitos, existem algumas normas padrão que regem a análise de DMA, onde cada uma referencia um método de observação e cálculo para determinar os parâmetros de um material, por exemplo, o ponto da T_g e a temperatura e região de cura. No caso da T_g , existem três normas que são referenciadas para o estudo e a determinação da transição vítrea. A Norma ASTM E1640 é uma padronização geral para a determinação da T_g , a partir do DMA, de polímeros termorrígidos e termoplásticos, além de outros materiais semicristalinos que são estáveis na região da transição vítrea [23, 25]. Já a Norma ASTM D7028 dita especificações para a determinação da T_g de compósitos poliméricos por DMA utilizando o método de flexão. Nesta metodologia, a orientação das fibras deve ser no sentido do comprimento do corpo de prova e a T_g é determinada pela

curva do módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura. Como durante a transição vítrea o E' reduz significativamente, a T_g é determinada pela intersecção de duas linhas tangentes da curva de E' [7, 26, 27].

Outra norma utilizada para a T_g de resinas poliméricas é a ASTM D4065, a qual dita um padrão de análise de DMA para a determinação de temperaturas de transição, módulo elástico (de armazenamento) e módulo de perda de materiais plásticos em geral. Essa norma, porém, não é indicada para análise de resinas reforçadas (compósitos), pois são materiais com características diferenciadas e específicas [3, 18].

Na maioria dos estudos ([4, 15, 19, 28]), a T_g é determinada na temperatura onde o valor de $\tan \delta$ é máximo, porém também é possível defini-la como a temperatura onde o valor de E'' é máximo [3, 4, 29], ou ainda na temperatura onde ocorre a maior mudança no módulo E' (*onset*). Por se tratarem de picos nas curvas, esses valores podem ter diferença entre si. O máximo da $\tan \delta$ ocorre em temperaturas mais elevadas, pois o pico aparece no fim da região de transição vítrea, enquanto que o máximo de E'' aparece no ponto médio desta transição [15]. O ponto de intersecção das curvas de E' e E'' também pode ser utilizado para estimar a T_g desses tipos de materiais [30].

A análise de DMA também é utilizada com frequência para o estudo da cura de materiais [10, 29, 31, 32], devido essa transição apresentar um aumento significativo nos valores de módulo, e por isso é bem observada no ensaio [7]. Com disso, também é possível obter informações sobre o comportamento mecânico de resinas termorrígidas durante o ciclo de cura, onde o material sofre uma reação de ligação cruzada (*cross-linking*) e passa de um material com comportamento de líquido viscoso para um material com comportamento de sólido rígido [32].

Para a determinação da temperatura de cura e/ou o estudo do comportamento durante a cura de um material por DMA, podem ser utilizadas as normas ASTM D4473 [33] e ASTM D7750 [34]. A diferença entre cada uma está basicamente no tipo de material a ser analisado, no método utilizado e na propriedade a ser determinada. A norma ASTM D4473 é um padrão geral para a análise do comportamento da cura de resinas termorrígidas (reforçadas ou não) por DMA, enquanto que a ASTM D7750 é utilizada para análise de cura de resinas termorrígidas, utilizando reômetro com amostra encapsulada, via DMA.

e. Fluência e tempo de relaxação

Em casos onde a temperatura de serviço é longe da temperatura de transição vítrea, se torna de extrema importância a quantificação da estabilidade dimensional de longa-duração, assim como sua resistência de longa-duração. A ruptura por fluência em materiais poliméricos é um resultado de eventos combinados como deformação viscoelástica, ruptura de ligação primária e secundária, deslizamento de cadeia, entre outros. Em materiais compósitos, parâmetros como resistência interfacial fibra/matriz ou partícula/matriz afetam a resistência à fluência. Temperatura, tensão e tempo também são fatores cruciais para a resposta viscoelástica dos materiais poliméricos. O comportamento viscoelástico da matriz e sua função no mecanismo de descolamento em compósitos reforçados por fibras vêm sendo estudados a muito tempo. Por isto, uma série de procedimentos experimentais e

teóricos vêm sendo desenvolvidos para descrever e prever a resposta à fluência e à falha na fratura dos mais diferentes tipos de compósitos. Dois dos mais usados modelos viscoelásticos para descrever o comportamento de fluência dos materiais compósitos são o modelo de Findley e o modelo de Burger [35, 36].

O modelo de Findley é descrito pela Equação 6:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + At^n \tag{6}$$

Onde $\varepsilon(t)$ é a deformação por fluência com o tempo; ε_0 é a deformação instantânea elástica, A é a amplitude da deformação transiente e n é uma constante. Já o modelo de Burger é mais complexo, pois envolve quatro parâmetros. Este modelo consiste de um modelo de Maxwell em série com um modelo de Kelvin (Figura 5). A deformação como função do tempo, calculada para uma dada tensão segue a expressão (Equação 7):

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_M} + \frac{\sigma_0}{E_K} \left(1 - e^{-\frac{E_K t}{\eta_K}} \right) + \frac{\sigma_0}{\eta_M} t \tag{7}$$

Onde σ_0 é a tensão inicial aplicada, E_M e η_M são o módulo e a viscosidade de Maxwell (mola e pistão), respectivamente; E_K e η_K são o módulo e a viscosidade de Kelvin (mola e pistão), respectivamente; e o termo E_K/η_K é o tempo de retardação levado para produzir $(1 - e^{-1})$ da deformação total na unidade de Kelvin. O primeiro termo da equação é constante e descreve a deformação elástica instantânea, relacionado com a rigidez elástica dos materiais; o segundo termo é referente à elasticidade retardante e é relacionado com a rigidez das cadeias poliméricas amorfas; já o terceiro termo diz respeito ao fluxo viscoso linear após um longo período de tempo de carga [35].

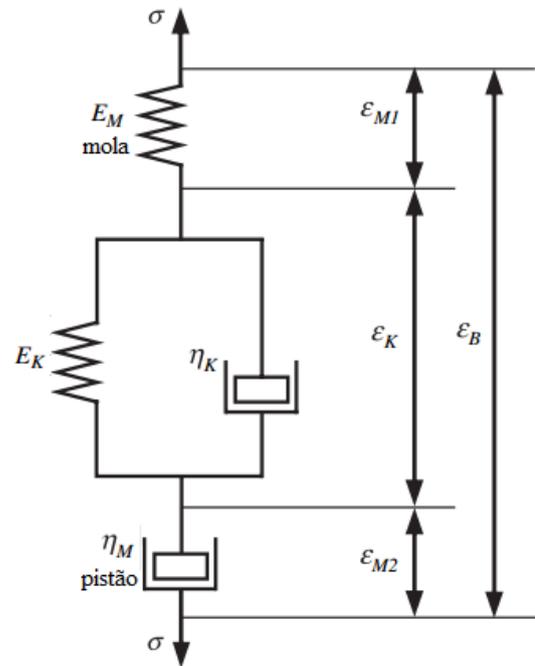


Figura 5 – Diagrama representativo do modelo de Burger (adaptado de [35]).

Ainda, a taxa de deformação por fluência do modelo de Burger é dada pela seguinte equação (Equação 8):

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma_0}{\eta_M} + \frac{\sigma_0}{\eta_K} e^{-\frac{E_K t}{\eta_K}} \quad (8)$$

Com as propriedades determinadas no DMA, é possível determinar os parâmetros dos modelos de Findley e de Burger, para avaliar e prever o comportamento do material em longos períodos de tempo.

Uma outra utilização da técnica de DMA é em substituição a espectroscopia, para identificação de polímeros. A variação da $\tan \delta$ em função da temperatura proporciona informações sobre o material derivadas de processos moleculares internos, os quais indicam a estrutura do polímero. Com o aumento da temperatura, a mobilidade das cadeias aumenta, levando a diminuições no tempo de relaxação das moléculas, e assim caracterizando o material. A principal vantagem em usar DMA para identificação de polímeros é a facilidade em realizar a análise e o custo benefício. Porém existe uma desvantagem: cada material tem uma curva específica, o que exige um conhecimento prévio do que está sendo analisado, assim como um alto conhecimento e medição das curvas [37].

B) Como é realizada a análise de DMA

Na análise de DMA, uma força oscilante é aplicada em determinada frequência à amostra, enquanto mudanças na rigidez e no amortecimento (*damping*) são reportadas. Estes dados são os usados para se obter informações sobre o módulo do material. A deformação que o material sofrerá durante a análise está diretamente relacionada a sua rigidez [7].

Os corpos de prova, com dimensões de aproximadamente 50 mm × 9,4 mm × 0,75 mm [18], são submetidos a uma tensão ou deformação controlada, onde geralmente mantém-se constante a deformação, porém também é possível realizar a técnica mantendo a tensão constante [7]. Uma frequência de oscilação senoidal é aplicada enquanto que força, deformação e mudança de fase são monitoradas em função da temperatura de ensaio.

O equipamento utilizado para a análise de DMA constitui em um forno com controle de temperatura, o qual dispõe de cabeçotes móveis e removíveis que podem ser trocados para diferentes tipos de ensaio, dependendo da amostra a ser analisada. A amostra é colocada em uma câmara com temperatura controlada por nitrogênio líquido para resfriamento, e resistências para aquecimento. O calor é transferido via condução do ar dentro da câmara. A temperatura do ar é medida por um termopar próximo a amostra, enquanto a frequência de oscilação é aplicada [10-12].

a. Tipos de ensaio

Geralmente, a capacidade de carga utilizada nos equipamentos de DMA é baixa, de 0,2 a 20 N. Por isso, deve-se ter um cuidado especial na escolha da geometria de fixação a ser utilizada na técnica, a fim de obter-se resultados coerentes e adequados de acordo com o tipo de polímero analisado [13]. Diferentes dispositivos podem ser utilizados para a fixação da amostra no equipamento de DMA, de acordo com o tipo de ensaio a ser realizado: tração, compressão, torção, cisalhamento sanduíche (para

sólidos macios), flexão em três pontos (*three-point bending*), flexão fixa em dois pontos (*double cantilever*) e flexão fixa em um ponto (*single cantilever*) [6, 10, 38].

Cada método de ensaio analisa o material de forma diferente, por isso é muito importante definir corretamente o tipo de dispositivo a ser utilizado, assim como os parâmetros de ensaio, como a amplitude e a carga de tensão, para que não haja erro nos resultados. Deng et al. (2007) apresentaram um estudo que mostra a discrepância dos valores de E' quando essas variáveis são alteradas [6]. A Figura 6 mostra as curvas de módulo de armazenamento e $\tan \delta$ medidas por DMA com três diferentes dispositivos de carga (*three-point bending*, *double cantilever* e *single cantilever*), para uma resina epóxi. Observa-se uma grande diferença no valor absoluto de E' , embora os valores da T_g , pelas curvas de $\tan \delta$, ficaram bem próximos.

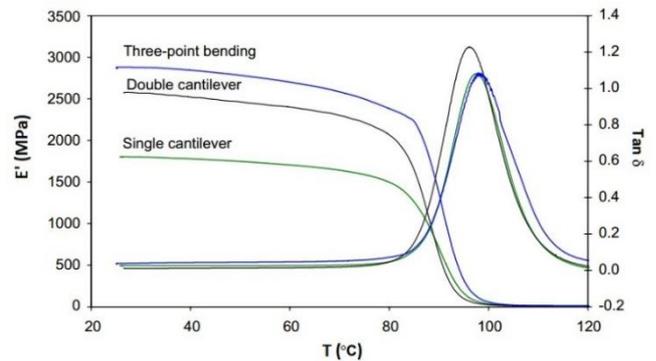


Figura 6 – Módulo de armazenamento da resina epóxi Araldite-F medida por DMA com três diferentes métodos de fixação (*three-point bending*, *double cantilever* e *single cantilever*) (adaptado de [6]).

Conforme o mesmo estudo [6], a variação da amplitude de oscilação aplicada também interfere nos resultados de E' . A Figura 7 apresenta as curvas de E' versus temperatura, utilizando o mesmo dispositivo de fixação (*three-point bending*) e variando a amplitude (20, 40 e 60 μm). Observa-se alteração na região elástica do material, com variação no valor absoluto de E' . A partir da região de transição vítrea, porém, não houve alteração.

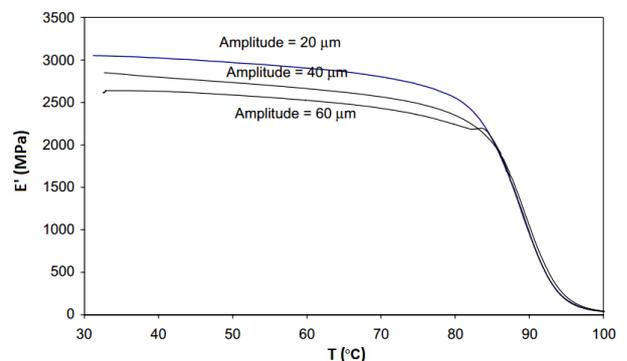


Figura 7 – Módulo de armazenamento da resina epóxi Araldite-F medida por DMA com três diferentes amplitudes de oscilação (20, 40 e 60 μm) (adaptado de [6]).

Para saber qual o resultado mais confiável, recomenda-se buscar a literatura e comparação com outros métodos de análise, por exemplo, o módulo elástico medido por ensaios mecânicos [6, 38].

Como fora apresentado anteriormente, a T_g de um material, quando medida por análise térmica diferencial (DSC ou DTA), pode apresentar diferentes valores em relação ao medido por DMA. É comum encontrar na literatura a definição que $T_{g, DMA} > T_{g, DTA/DSC}$. Um estudo feito por Rieger (2001) [39] mostra que existem exceções, de acordo com o tipo de material e o método de ensaio utilizado. De acordo com este estudo, utilizando pêndulo de torção na análise de DMA, a $T_{g, DMA}$ de um filme a base de acrilato e de uma blenda PEAK/PES foram muito semelhantes a T_g destes mesmos materiais analisadas por DTA. A comparação feita entre $T_{g, G''}$ e $T_{g, DTA}$ mostrou poucos Kelvins de diferença, enquanto que a comparação feita entre $T_{g, \tan \delta}$ e $T_{g, DTA}$ foi maior, porém com variação de ± 10 K [39].

III. CURVAS CARACTERÍSTICAS

Os resultados da técnica de DMA são expressos, em sua grande maioria, na forma de curvas módulo *versus* temperatura ou tempo. Tais curvas tem comportamento característico, o qual está diretamente relacionado a estrutura molecular do material ensaiado. As principais curvas obtidas no DMA são do módulo de armazenamento, E' , módulo de perda, E'' , e a $\tan \delta$ (calculada) [22].

A) Curvas características para polímeros

A partir das curvas de DMA, é possível o estudo das características macroscópicas de materiais viscoelásticos. No entanto, como os resultados são relacionados diretamente com a estrutura molecular, também é possível estudar propriedades a nível microscópico, relacionadas a cristalinidade, massa molecular e ligações cruzadas, especialmente em polímeros. Por exemplo, a organização molecular é maior nas regiões cristalinas, afetando diretamente na mobilidade das cadeias. Essa resposta pode ser visualizada nas curvas de E' e de $\tan \delta$, na faixa de temperatura da transição vítrea. O aumento do grau de cristalinidade aumenta a faixa de temperatura da transição vítrea, assim como diminui a intensidade do valor da $\tan \delta$. Já a variação da massa molecular é facilmente visualizada após a região de transição vítrea. O *plateau* elastomérico na curva de E' *versus* temperatura é maior para materiais com maior massa molecular, devido ao aumento do entrelaçamento das moléculas [40]. Por apresentarem comportamento viscoelástico, os polímeros são a classe de materiais que mais se utiliza o DMA para o estudo de suas propriedades. Na sequência deste artigo, serão apresentados alguns trabalhos e estudos que utilizaram a técnica de DMA, para a melhor visualização das curvas resultantes e suas diferenças, de acordo com o tipo de material ensaiado.

Em um estudo realizando por Bosze et al. (2006) sobre do efeito da temperatura na resistência à tração e correlação entre a resistência à tração e o módulo de armazenamento, medido por DMA, a T_g foi determinada pelo pico da curva de $\tan \delta$. Também por DMA foi verificado a cura completa da resina [41]. Neste estudo, verifica-se a presença de duas reações de polimerização da amostra 1, conforme indicado na Figura 8. A partir da técnica de DMA, obteve-se a curva de $\tan \delta$, e nessas curvas foram observados dois picos de transições características dentro da faixa de temperatura de trabalho, os quais indicam, assim, as duas reações distintas.

Ainda, no caso de mistura de polímeros, é possível verificar a miscibilidade e interação dos materiais a partir das curvas de DMA. Por exemplo, em sistemas monofásicos ocorre a mistura perfeita entre os polímeros e a curva de $\tan \delta$ apresentará apenas um pico de transição vítrea, o qual irá se deslocar de acordo com a concentração de cada componente na mistura (Figura 9a). A variação na altura do pico está relacionada ao movimentos rotacionais da fase amorfa de cada polímero. Já no caso de sistemas polifásicos, onde a fase amorfa de cada material é imiscível ou parcialmente miscível, o que se observa na curva de DMA são picos distintos, cada um referente a transição vítrea de um material, e apenas a diminuição da intensidade da curva da $\tan \delta$, de acordo com a composição da mistura, como pode-se observar na Figura 9b [22].

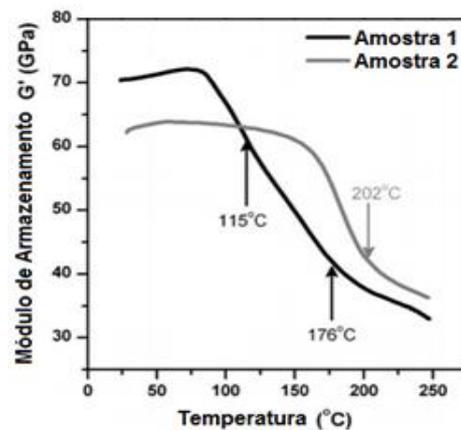


Figura 8 –Módulo de armazenamento para duas amostras de resina epóxi. Os pontos indicados referem-se a T_g determinada pela $\tan \delta$ (adaptado de [41]).

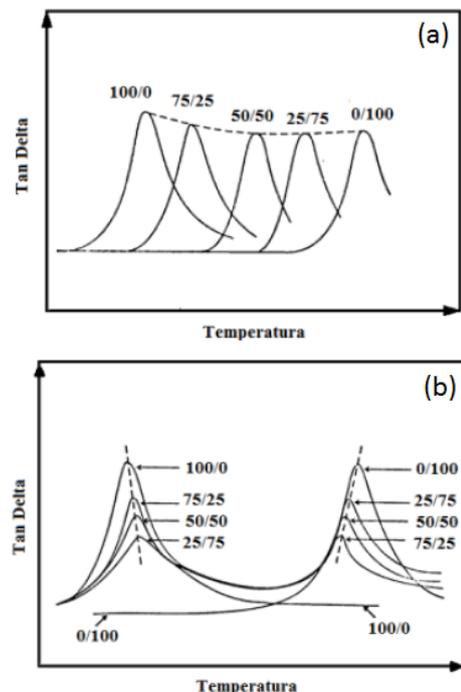


Figura 9 – Curva de DMA para $\tan \delta$ em função da temperatura para um sistema (a) monofásico e (b) polifásico (adaptado de [22]).

B) Curvas características para compósitos

No estudo de compósitos, o tipo de matriz, o tipo de reforço (fibra), seu tamanho e dispersão, e a adesão fibra/matriz são os fatores que governam as características dinâmico-mecânicas dessas matérias. Diferentes polímeros e reforços resultam em curvas com comportamento característico no DMA, assim como o tipo de ensaio utilizado. A seguir serão apresentados alguns estudos realizados em compósitos, e seus respectivos resultados obtidos a partir do DMA.

Feng e Guo (2016) utilizaram o DMA para propor um modelo que descreve as propriedades termodinâmico-mecânicas de resina epóxi e compósito epóxi/fibra de vidro, utilizando duas diferentes orientações dos laminados. A partir desse estudo, é possível verificar a alteração nas curvas comparando a resina pura e os compósitos, e conseqüentemente a influência do reforço no material, conforme Figura 10. Observa-se claramente o aumento no valor de E' (Figura 10a) e a diferença entre as orientações das fibras no resultado. O valor da T_g não apresentou diferença significativa, fato observado nas curvas de E' e de $\tan \delta$ [21].

Compósitos feitos com resina epóxi de origem vegetal reforçados com fibra de juta e com fibra de carbono foram estudados por Niedermann et al. (2015) utilizando diferentes agentes de cura. Os autores verificaram que o tipo de agente de cura interferiu diretamente no E' , tanto para os compósitos reforçados com fibra de juta como para os reforçados com fibra de carbono. Pode-se observar pela Figura 11 que o comportamento dos módulos antes da T_g foi oposto: utilizando o agente de cura DETDA (tipo amina) nos compósitos com fibra de juta, E' foi maior para a resina base vegetal (GFTE, Figura 11a), enquanto que nos compósitos com fibra de carbono, o valor de E' foi maior para a resina base vegetal em relação a base petróleo (DGEBA) usando o

agente de cura AR917 (tipo anidrido, Figura 11d) [28].

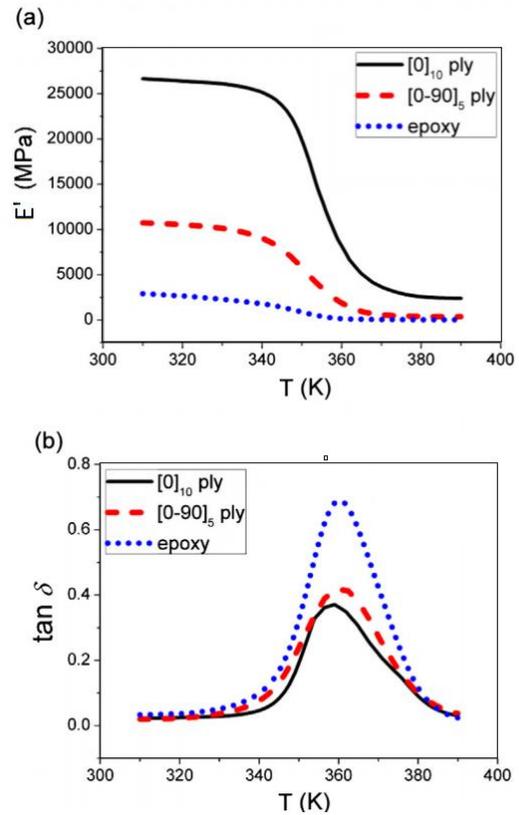


Figura 10 – Propriedades dinâmico-mecânicas de resina epóxi e compósitos epóxi/fibra de vidro com diferentes orientações das fibras (adaptado de [21]).

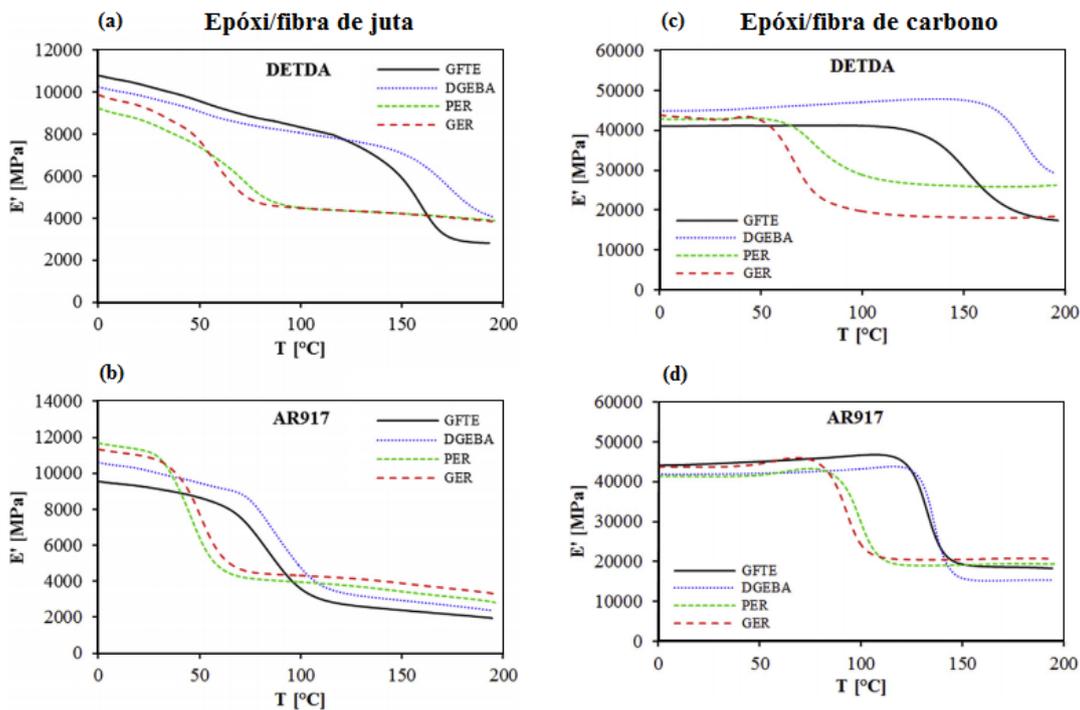


Figura 11—Módulo de armazenamento para compósitos epóxi/fibra de juta e epóxi/ fibra de carbono com diferentes agentes de cura (DETDA e AR917) (adaptado de [28]).

Não somente o tipo de reforço, como também o tamanho da partícula interfere nas propriedades viscoelásticas de compósitos. Rezaei et al. (2009) estudaram a adição de 10% em peso de fibras de carbono de diferentes comprimentos (10, 5, 2, 1 e 0,5 mm) em polipropileno. Em polímero semicristalinos, a presença de regiões amorfas e cristalinas faz com que a resposta às tensões aplicadas no DMA apresentem formas diferentes com a variação da temperatura. Ainda, a presença das fibras tende a modificar o grau de cristalinidade do compósito, onde o aumento na cristalinidade leva a um maior E' . Neste estudo, foi observado que o E' aumentou com a adição da fibra e que maiores fibras tendem a aumentar o valor de E' , porém a diferença não foi significativa. A adição das fibras também diminuiu a viscosidade do compósito, e com isso, E'' aumentou. Observou-se que a T_g apresentou diferença somente nos compósitos com fibras de 5 e 10 mm, onde maiores temperaturas foram encontradas (Figura 12) [19].

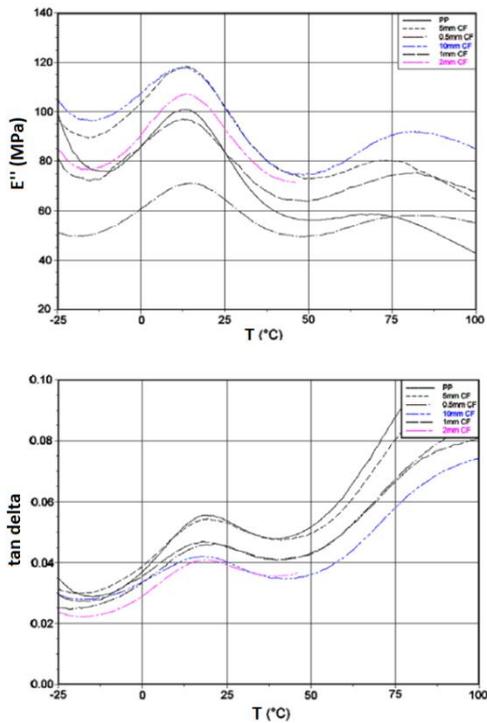


Figura 12 – E'' e $\tan \delta$ para compósitos de PP com fibra de carbono de diferentes comprimentos (adaptado de [19]).

Compósitos híbridos também tem sido estudados para aplicação estrutural onde um dos objetivos é a diminuição do peso do material. Murugan et al. (2014) estudaram o comportamento viscoelástico de compósitos epóxi/fibra de vidro, epóxi/fibra de carbono e híbridos epóxi/fibra de vidro e carbono. Cada compósito foi fabricado com 4 mantas de fibra, sendo somente laminados de fibra de vidro (4G), somente laminados de fibra de carbono (4C) e híbridos com duas diferentes seqüências: H1, com as duas de carbono como no meio e duas de vidro como envelope (vidro-carbono-carbono-vidro, GCCG), e H2 o inverso (CGGC) [3]. Os autores verificaram que tanto o E' quanto o E'' aumentaram com a adição da fibra de carbono e para ambos módulos, os maiores valores obtidos foram para o compósito H2, inclusive em relação ao compósito 4C. Esse resultado foi atribuído ao efeito positivo da interação no compósito híbrido (no mesmo estudo também verificado por ensaios mecânicos de flexão e interface), em especial controlado

pelo laminado que fica por fora na ordem das camadas. Em relação à T_g , os compósitos híbridos deslocaram a T_g para temperaturas maiores em relação ao compósito 4G, devido à presença das fibras de carbono. A Tabela 1 apresenta os resultados deste estudo [3].

Tabela 1 – Resultados obtidos por Murugan et al. [3], no estudo de materiais compósitos híbridos de epóxi/fibra de vidro e de carbono, a partir do DMA.

Compósito	$E'_{\text{máx}}$ (GPa)	$E''_{\text{máx}}$ (GPa)	$T_{g, \tan \delta}$ (°C)	$T_{g, E''}$ (°C)
4G	12.684	1.665	90	85
4C	18.849	1.250	100	95
H1 (GCCG)	13.033	1.771	95	90
H2 (CGGC)	21.601	3.150	95	90

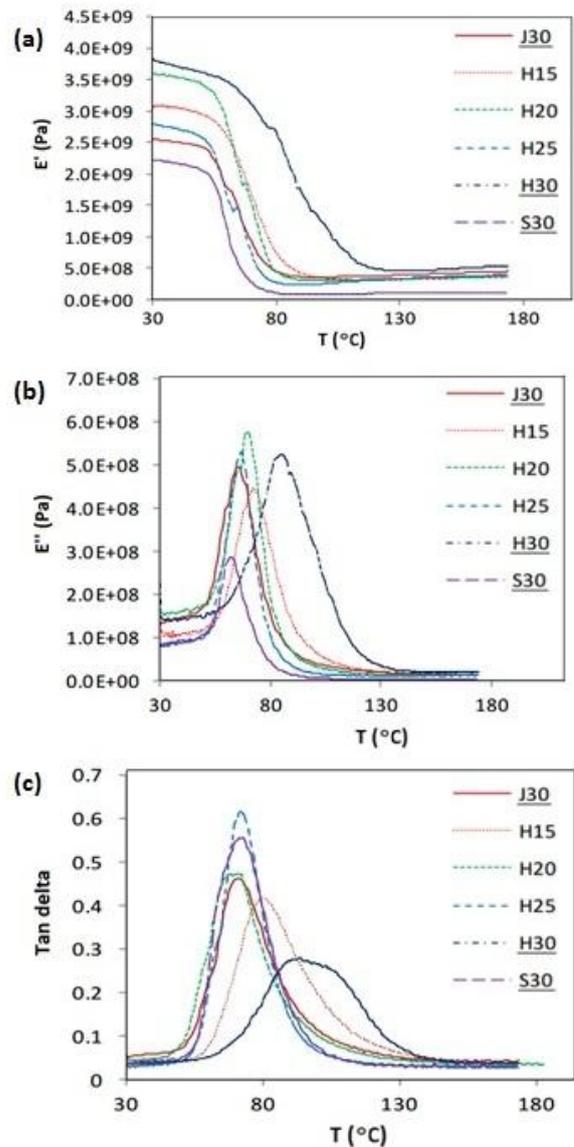


Figura 13 – Curvas de DMA para compósitos de epóxi/ Curvas de DMA para compósitos de epóxi/fibra de juta e sisal. Destaque para os compósitos J30 (epóxi/fibra de juta), H30 (híbrido epóxi/fibra de juta e fibra de sisal) e S30 (epóxi/fibra de sisal), reforçados com 30% em peso de fibra de juta, híbrido com fibra de juta e sisal, e somente com fibra de sisal, respectivamente (adaptado de [42]).

Gupta e Srivasta (2009) estudaram o impacto da adição de fibra de sisal nas propriedades viscoelásticas de compósitos de epóxi/fibra de juta. A partir das curvas de DMA (Figura 13), os autores observaram que o E' aumentou com o aumento do percentual de fibra de sisal no compósito, porém somente o sisal como reforço apresentou o menor valor de E' . Além disso, também observaram a diminuição do E' com o aumento da temperatura, e o menor valor na região elastomérica, devido a diminuição da rigidez da matriz epóxi, ocasionada pela mobilidade das cadeias poliméricas. O compósito híbrido com as duas fibras obteve o maior valor de E' , pois o reforço permite que a tensão seja transferida da matriz para as fibras. Com as curvas do E'' e de $\tan \delta$, os autores verificaram as T_g s de cada compósito. A Tabela 2 mostra a diferença entre essas temperaturas quando determinadas por cada um desses parâmetros [42].

Tabela 2 – Temperaturas de transição vítrea para compósitos de epóxi/fibra de juta e sisal (adaptado de [42]).

Compósito	$T_{g, E''}$ (°C)	$T_{g, \tan \delta}$ (°C)
J30	65,84	70,86
H30	84,39	93,26
S30	62,61	71,63

Dentre os polímeros utilizados para a fabricação de compósitos termorrígidos, a resina epóxi é uma das mais utilizadas em aplicações de alta performance, pois apresenta diversas vantagens como boas propriedades mecânicas e térmicas, resistência química e à corrosão, entre outras. Uma das desvantagens, porém, é sua alta rigidez, o que leva a uma baixa resistência ao impacto. Para melhorar essa propriedade, a adição de elastômeros e termoplásticos em compósitos a base de resina epóxi tem sido estudados. É o caso do estudo feito por Matadi et al. (2014), o qual verificou, a partir do DMA, redução no módulo de armazenamento (G' , realizado por torsão, Figura 14a) de compósitos epóxi/fibra de vidro reforçados com copolímero nanoestruturado MAM (poli ((metil)metacrilato) -b- poli(butilacrilato) -b- poli ((metil)metilmetacrilato)). A queda no G' se deve à presença da fase elastomérica da nanoestrutura (polibutilacrilato), a qual diminui a rigidez do compósito. Além disso, os autores também verificaram diminuição no pico da $\tan \delta$, indicando o aumento da mobilidade molecular das cadeias poliméricas, também devido a adição da nanoestrutura não-rígida na matriz epóxi (Figura 14b) [43].

Em um estudo de revisão feito por Jawaid e Abdul Khalil (2011), é possível verificar diversos trabalhos já desenvolvidos com compósitos híbridos de fibras sintéticas e vegetais, fabricados tanto com resinas termorrígidas como termoplásticas. Epóxi e poliéster são as resinas mais utilizadas na fabricação de compósitos termorrígidos. No caso dos termoplásticos, o polipropileno é o mais estudado. Polietileno, policloreto de vinila (PVC) e policarbonato também aparecem entre os termoplásticos, em compósitos híbridos de fibras vegetais e de vidro, principalmente. O DMA foi utilizado para verificar as propriedades viscoelásticas dos compósitos em função não somente da temperatura e da frequência, como também da fração volumétrica total de fibras e da fração volumétrica relativa de cada tipo de fibra em compósitos híbridos, e a influência das diferentes orientações das fibras nos módulos e na T_g . Os

autores destacam a aplicação de compósitos híbridos na indústria automobilística e construção civil [16].

Ainda no estudo de compósitos híbridos, Ornaghi (2009) fez a caracterização dinâmico-mecânica de compósitos fibra de vidro/sisal fabricados por moldagem RTM (*Resin Transfer Moulding*). O estudo foi feito com diferentes teores de fibra no compósito, variando a fração de cada fibra e seu comprimento. Foi observado que a fibra de vidro eleva o E' , devido ao maior grau de transferência de tensão pela interface fibra/matriz. No caso de variação da frequência aplicada na análise, houve um deslocamento da T_g para maiores temperaturas, ou seja, aumentou o tempo de relaxação das moléculas, devido a necessidade de mais energia para a mobilidade das cadeias. Este estudo foi feito também relacionando os resultados com a altura e a largura do pico da $\tan \delta$ [4].

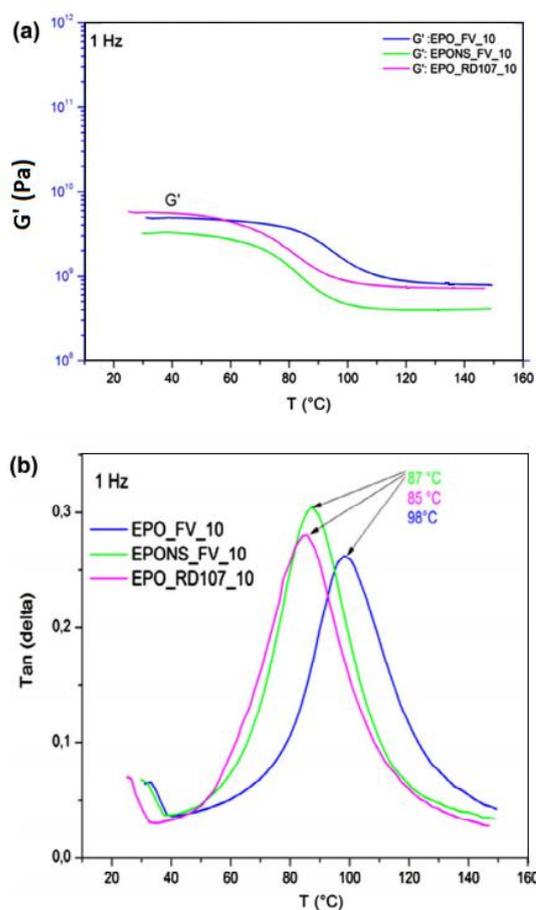


Figura 14 - Curvas do módulo de armazenamento, G' , e do fator de perda, $\tan(\delta)$, para compósitos epóxi/fibra de vidro reforçados com copolímero nanoestruturado MAM (adaptado de [43]).

Chen e Feng (2014) realizaram o estudo das propriedades dinâmico-mecânicas de laminados de epóxi reforçados com fibra de carbono e polietilenimina (PEI) e, variando a frequência do ensaio, verificaram a interação interfacial do reforço com a matriz. Pode-se observar na curva de $E' \times T$ (Figura 15a) que o reforço aumentou o módulo dos compósitos e deslocou a T_g para temperaturas mais elevadas, e que na região viscosa, não houve interferência. A partir do estudo da variação da frequência e dos respectivos valores de T_g obtidos no DMA, os autores calcularam a energia de ativação (ΔE) pela equação de

Arrhenius linearizada (Equação 9):

$$\ln f = \ln A - \frac{\Delta E}{RT_g} \quad (9)$$

Onde f é a frequência utilizada no ensaio, A é o fator de frequência e ΔE é dado pela inclinação das retas do gráfico da Figura 15b. A energia de ativação foi maior para o mesmo compósito que apresentou maior módulo, justificado pela maior restrição da mobilidade das cadeias, devido a maior ligação interfacial fibra/matriz [44].

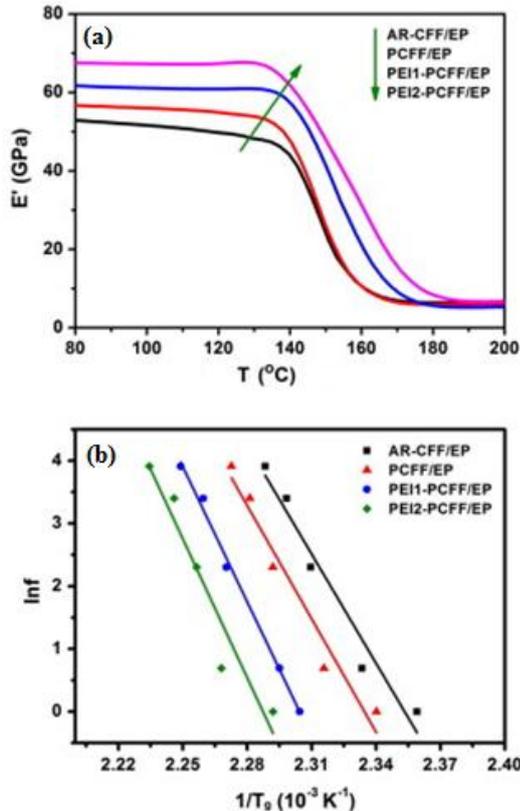


Figura 15 - (a) Módulo de armazenamento *versus* temperatura a 1 Hz e (b) logaritmo da frequência *versus* T_g para compósitos epóxi/fibra de carbono/PEI (adaptado de [44]).

Além dos trabalhos comentados, muitos outros tem sido realizados e abrangendo a área aeroespacial como principal aplicação, devido ao grande interesse na redução de custo com ganho em desempenho e perda de peso. Para esta aplicação, compósitos epóxi/fibra de carbono são hoje os mais estudados [3, 45, 46].

IV. APLICAÇÃO E IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE EM COMPÓSITOS DE EPÓXI/FIBRA DE CARBONO PARA APLICAÇÃO AEROESPACIAL

Compósitos utilizados como substituintes de diversos materiais (em especial metais) em estruturas aeroespaciais e aeronáuticas requerem estudos específicos e características únicas devido a sua aplicação: condições ambientais extremas, tais como sofrer uma grande mudança de temperatura e/ou umidade em um curto período de tempo. Os fatores que influenciam nos resultados das análises de DMA em compósitos são o tipo de matriz (resina termoplástica ou termorrígida, entre outros), a quantidade de

fibra incorporada a matriz, o comprimento das fibras, a sua forma de dispersão, e em especial a interação/adeseção entre a fibra e a matriz [3, 46].

Alguns compósitos são bastante suscetíveis ao calor e à umidade. Por exemplo, devido a característica higroscópica da resina e/ou da fibra, tendem a absorver umidade e/ou calor, podendo expandir o seu volume (dilatarse). Este fato pode levar a deficiências na resistência (mecânica, térmica e de degradação) da estrutura em que o compósito foi aplicado. A absorção de umidade pode alterar a T_g e este fato pode ser observado na curva da $\tan \delta$ do DMA [45-47]. A técnica de DMA pode ser utilizada ainda para avaliar o comportamento desses compósitos e compará-los com materiais convencionais, além de verificar a influência dessas mudanças de condições ambientais nas suas propriedades [31].

No caso de aplicações de compósitos termorrígidos em grande escala, o processo de cura da resina pode durar várias horas para completar as reações *crosslink*, o que torna o processo praticamente inviável para a indústria. Altos graus de conversão (próximos a 100%) são requeridos para aplicação em componentes aeronáuticos, por isso a reação de cura deve ser completa. O uso de moldagem de resina líquida é o mais utilizado e ainda muito estudado, com focos em diminuição da viscosidade, melhor impregnação da resina na fibra e menor tempo de cura. Nestes casos, utiliza-se o DMA para avaliar o efeito no processo e na temperatura de cura dos compósitos [26, 31, 45].

V. CONCLUSÕES

A utilização de compósitos poliméricos em substituição a outros materiais tem como principal objetivo a redução de custo em suas aplicações. Resinas termoplásticas e termorrígidas são combinadas com diferentes tipos de reforços a fim de se obter novos materiais. Entre os reforços, destacam-se as fibras vegetais e as sintéticas, em especial a fibra de carbono.

No ramo de materiais estruturais, o estudo de compósitos que proporcionem o mesmo ou melhor desempenho vem crescendo, o com isso a importância do estudo das propriedades termodinâmico-mecânicas.

A técnica de DMA permite a verificação das propriedades tempo-temperatura de compósitos, através de ensaios dinâmico-mecânicos, onde uma tensão é aplicada em uma determinada frequência e faixa de temperatura. No DMA, as propriedades viscoelásticas são definidas pelo resultado das curvas de módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$, e a partir disso, outros parâmetros podem ser determinados, tais como temperatura de transição vítrea, fluência, tempo de relaxação, e energia de ativação. Existem diferentes métodos de ensaio no DMA, que utilizam dispositivos de fixação da amostra para aplicações específicas, por isso a escolha correta é essencial.

Diversos trabalhos foram apresentados, mostrando a importância da técnica de DMA no estudo de materiais compósitos poliméricos, abrangendo matrizes e reforços distintos e suas respectivas aplicações.

AGRADECIMENTOS

Universidade de Caxias do Sul (UCS) e Universidade Estadual Paulista (UNESP).

BIBLIOGRAFIA

1. Soutis, C., *Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **412**(1–2): p. 171-176.
2. Xu, Y. and S.V. Hoa, *Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2008. **68**(3–4): p. 854-861.
3. Murugan, R., R. Ramesh, and K. Padmanabhan, *Investigation on Static and Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Based Woven Fabric Glass/Carbon Hybrid Composite Laminates*. Procedia Engineering, 2014. **97**: p. 459-468.
4. Ornaghi, H.L., *Comportamento térmico de fibras vegetais e propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos com fibra de sisal, in Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM / Departamento de Materiais*. 2014, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 116.
5. Ornaghi, H.L., *Caracterização Mecânica e Dinâmico-Mecânica de Compósitos Híbridos Vidro/Sisal Moldados por RTM, in Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM / Departamento de Materiais*. 2009, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 80.
6. Deng, S., M. Hou, and L. Ye, *Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data*. Polymer Testing, 2007. **26**(6): p. 803-813.
7. *Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*, PerkinElmer, Editor. 2008, PerkinElmer: Waltham.
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS *D4092-07 (2013) Standard Terminology for Plastics: Dynamic Mechanical Properties*. 2003, ASTM International: West Conshohocken. p. 4.
9. Cassu, S.N. and M.I. Felisberti, *Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas*. Química Nova, 2005. **28**: p. 255-263.
10. Stark, W., *Investigation of the curing behaviour of carbon fibre epoxy prepreg by Dynamic Mechanical Analysis DMA*. Polymer Testing, 2013. **32**(2): p. 231-239.
11. Haines, P.J., *Thermal Methods of Analysis: principles, applications and problems*. 1st ed. Vol. 1. 1995, Glasgow: Blackie Academic and Professional. 282.
12. *Análise Dinâmico Mecânica (DMA)*. 2015 30/08/2015]; Available from: <http://www.ufrgs.br/lapol/dma.htm>.
13. Sakaguchi, R.L., et al., *Dynamic mechanical analysis of storage modulus development in light-activated polymer matrix composites*. Dental Materials, 2002. **18**(3): p. 197-202.
14. Price, D.M., *Thermomechanical, Dynamic Mechanical and Dielectric Methods, in Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, P.J. Haines, Editor. 2002, Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK.
15. Akay, M., *Aspects of dynamic mechanical analysis in polymeric composites*. Composites Science and Technology, 1993. **47**(4): p. 419-423.
16. Jawaid, M. and H.P.S. Abdul Khalil, *Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review*. Carbohydrate Polymers, 2011. **86**(1): p. 1-18.
17. Ferry, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3rd ed. 1980, New York: John Wiley. 641.
18. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS *D4065-12 Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures*. 2012, ASTM International: West Conshohocken.
19. Rezaei, F., R. Yunus, and N.A. Ibrahim, *Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites*. Materials & Design, 2009. **30**(2): p. 260-263.
20. Pascault, J.-P., et al., *Rheological and Dielectric Monitoring of Network Formation, in Thermosetting Polymers*. 2002, Marcel Dekker: New York.
21. Feng, J. and Z. Guo, *Temperature-frequency-dependent mechanical properties model of epoxy resin and its composites*. Composites Part B: Engineering, 2016. **85**: p. 161-169.
22. Neto, S.C., *DMA - O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III)*. Brazilian Journal of Thermal Analysis, 2014. **3**(1-2): p. 26E-29E.
23. CAMBRIDGE POLYMER GROUP *Glass Transition by DMA*. 2014 22/09/2015]; Available from: http://www.campoly.com/files/6114/2850/4047/035_Glass_Transition_by_DMA_ADMIN-0243_v2.0.pdf.
24. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS *D4762-11a Standard Guide for Testing Polymer Matrix Composite Materials*. 2011, ASTM International: West Conshohocken. p. 21.
25. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS *E1640-13 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis*. 2013, ASTM International: West Conshohocken. p. 6.
26. Zhang, K., et al., *Effect of rapid curing process on the properties of carbon fiber/epoxy composite fabricated using vacuum assisted resin infusion molding*. Materials & Design, 2014. **54**: p. 624-631.
27. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS *D7028-07(2015) Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*. 2015, ASTM International: West Conshohocken. p. 13.
28. Niedermann, P., G. Szebényi, and A. Toldy, *Characterization of high glass transition temperature sugar-based epoxy resin composites with jute and carbon fibre reinforcement*. Composites Science and Technology, 2015. **117**: p. 62-68.
29. Costa, M.L., et al., *Avaliação térmica e reológica do ciclo de cura do pré-impregnado de carbono/epóxi*. Polímeros, 2003. **13**: p. 188-197.
30. Fuller, B., J.T. Gotro, and G.C. Martin, *Analysis of the Glass Transition Temperature, Conversion, and Viscosity during Epoxy Resin Curing, in Polymer Characterization: physical property, spectroscopic, and chromatographic methods*, C.D. Craver and T. Provder, Editors. 1990, American Chemical Society: Los Angeles. p. 215-234.
31. Stark, W., M. Jaunich, and J. McHugh, *Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of epoxy carbon-fibre prepregs partially cured in a discontinued autoclave analogue process*. Polymer Testing, 2015. **41**: p. 140-148.
32. Xie, M., et al., *A new method to characterize the cure state of epoxy prepreg by dynamic mechanical analysis*. Thermochimica Acta, 2009. **487**(1–2): p. 8-17.
33. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS *D4473-08 Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Cure Behavior*. 2008, ASTM International: West Conshohocken. p. 5.
34. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS *D7750-12 Standard Test Method for Cure Behavior of Thermosetting Resins by Dynamic Mechanical Procedures using an Encapsulated Specimen Rheometer*. 2012, ASTM International: West Conshohocken. p. 8.
35. Yang, J.-L., et al., *On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part II: Modeling and prediction of long-term performance*. Polymer, 2006. **47**(19): p. 6745-6758.
36. Militký, J. and A. Jabbar, *Comparative evaluation of fiber treatments on the creep behavior of jute/green epoxy composites*. Composites Part B: Engineering, 2015. **80**: p. 361-368.
37. Faria, R., J.C. Duncan, and R.G. Brereton, *Dynamic mechanical analysis and chemometrics for polymer identification*. Polymer Testing, 2007. **26**(3): p. 402-412.
38. Neto, S.C., *DMA - O que é preciso saber antes de sua utilização (parte II)*. Brazilian Journal of Thermal Analysis, 2013. **2**(1): p. 55E-57E.
39. Rieger, J., *The glass transition temperature Tg of polymers—Comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum)*. Polymer Testing, 2001. **20**(2): p. 199-204.
40. Neto, S.C., *DMA - O que é preciso saber antes de sua utilização (parte IV)*. Brazilian Journal of Thermal Analysis, 2015. **4**(1-2): p. 48E-50E.
41. Bosze, E.J., et al., *High-temperature strength and storage modulus in unidirectional hybrid composites*. Composites Science and Technology, 2006. **66**(13): p. 1963-1969.
42. Gupta, M.K. and R.K. Srivastava, *Effect of Sisal Fibre Loading on Dynamic Mechanical Analysis and Water Absorption Behaviour of Jute Fibre Epoxy Composite*. Materials Today: Proceedings, 2015. **2**(4–5): p. 2909-2917.
43. Matadi Boumbimba, R., et al., *Preparation and mechanical characterisation of laminate composites made of glass fibre/epoxy resin filled with tri bloc copolymers*. Composite

- Structures, 2014. **116**: p. 414-422.
44. Chen, S. and J. Feng, *Epoxy laminated composites reinforced with polyethyleneimine functionalized carbon fiber fabric: Mechanical and thermal properties*. Composites Science and Technology, 2014. **101**: p. 145-151.
45. Botelho, E.C., et al., *A review on the development and properties of continuous fiber/epoxy/aluminum hybrid composites for aircraft structures*. Materials Research, 2006. **9**: p. 247-256.
46. Choi, H.S., et al., *Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**(5): p. 709-720.
47. Ray, B.C., *Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **298**(1): p. 111-117.