

# ANÁLISE TÉRMICA DO LAMINADO PEEK/CARBONO SUBMETIDO A DIFERENTES ROTAS DE PROCESSAMENTO <sup>1</sup>

Maria Cristina A. Gatti,<sup>2</sup>  
Rosana V. da Silva<sup>3</sup>  
José R. Tarpani<sup>4</sup>

## Resumo

Laminados compostos de PEEK (poli-éter-éter-cetona) reforçados com fibras de carbono foram extraídos de placas de laminados híbridos metal-fibra (LMF) projetados para uso estrutural em aeronaves de alto desempenho, e re-processados segundo três rotas térmicas distintas daquela originalmente estabelecida. Os quatro laminados compostos resultantes de matriz termoplástica foram então extensivamente caracterizados por uma série de técnicas de análise térmica e termo-mecânica. Concluiu-se que a rota original de processamento do LMF gerou o laminado composto PEEK/C exibindo máximo desempenho mecânico em termos de módulo de elasticidade, bem como apresentando excelente estabilidade térmica/estrutural dentro do intervalo de temperatura previsto para o material em condições reais de operação em serviço.

**Palavras-chave:** Análise térmica; Material aeronáutico; Poli-éter-éter-cetona/PEEK; Polímero reforçado com fibras.

## THERMAL ANALYSIS OF PEEK/CARBON LAMINATES SUBMITTED TO DIFFERENT PROCESSING ROUTES

### Abstract

Carbon fiber reinforcing thermoplastic-PEEK composite laminates were extracted from fiber-metal laminates (FML) designed to structural applications in high performance aircrafts, and re-processed according three different thermal routes than that originally established. The four resulting PEEK/C laminates were then extensively characterized by thermal and thermo-mechanical techniques. It has been concluded that the original processing route of the FML gave rise to the PEEK/C composite exhibiting maximum mechanical performance in terms of elastic modulus, as well as presenting outstanding thermal/structural stability within the temperature range predicted for the material under in-service conditions.

**Key words:** Aeronautical material; Fiber-reinforced thermoplastic polymer; PEEK/C composite; Thermal analysis.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais pelo Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, Brasil

<sup>3</sup> Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais pelo Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, Brasil

<sup>4</sup> Professor do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, \*jrpan@sc.usp.br

## 1 OBJETIVO

Objetiva-se neste trabalho prospectivo analisar o comportamento térmico e termo-mecânico do polímero PEEK (poli-éter-éter-cetona), reforçado com fibras de carbono, através das técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), para diferentes condições de processamento do material.

## 2 INTRODUÇÃO

A Companhia Aeroespacial Boeing concebeu o laminado híbrido metal-fibra (LMF) TiGra composto por lâminas de titânio (Ti) e matriz polimérica termoplástica PEEK reforçada com fibras de carbono (ou Grafite), de modo a satisfazer as exigências estabelecidas para aplicações aeronáuticas em temperaturas relativamente elevadas, da ordem de 180°C, tal como esperadas em fuselagens de aeronaves operando a Mach 2,5 (velocidade aproximada 2,5 vezes a do som), quando as ligas de alumínio de alta resistência não exibem desempenho mecânico aceitável.<sup>(1)</sup> As vantagens do TiGra derivam das combinações químicas, físicas, térmicas e mecânicas adequadas dos seus materiais constituintes. Os LMFs com polímeros termoplásticos reforçados aliam a resistência mecânica e à fadiga das fibras de carbono à ductilidade e tenacidade ao impacto do metal e à resistência e tolerância a danos e à corrosão do polímero, conduzindo a elevadas propriedades específicas (relativas à densidade) do material composto (ou compósito), e conseqüentemente a um alto grau de eficiência estrutural, características estas altamente desejáveis na indústria aeronáutica moderna.

Os polímeros termoplásticos de interesse para tais aplicações estruturais na indústria aeronáutica apresentam altas temperaturas de serviço. Dentre eles se destaca o PEEK (poli-éter-éter-cetona), com um potencial de uso contínuo até cerca de 250°C, além de baixa emissão de fumaça e manutenção de resistência e tolerância a danos em temperaturas elevadas. O PEEK é um polímero aromático, semicristalino, com sua estrutura e propriedades finais, particularmente as mecânicas tais como resistências quase-estática, ao impacto (dinâmica) e à fadiga (cíclica), fortemente dependentes do processo de fabricação, em especial do ciclo térmico (taxa de resfriamento) aplicado, o qual determina em grande extensão o seu grau de cristalinidade, o tamanho das esferulitas e a morfologia e grau de perfeição dos cristalitos.<sup>(2)</sup>

Os LMFs utilizando polímeros termoplásticos podem ser conformados por compressão a quente, através da superposição de lâminas do metal e do composto pré-impregnado, seguida da prensagem a relativamente elevadas temperaturas e pressões para fusão do polímero, e resfriamento controlado para consolidação do produto final nos padrões almejados.

Conclui-se, portanto, que as propriedades térmicas e mecânicas finais destes laminados híbridos estruturais dependem em grande extensão do ciclo térmico empregado no seu processo de fabricação.

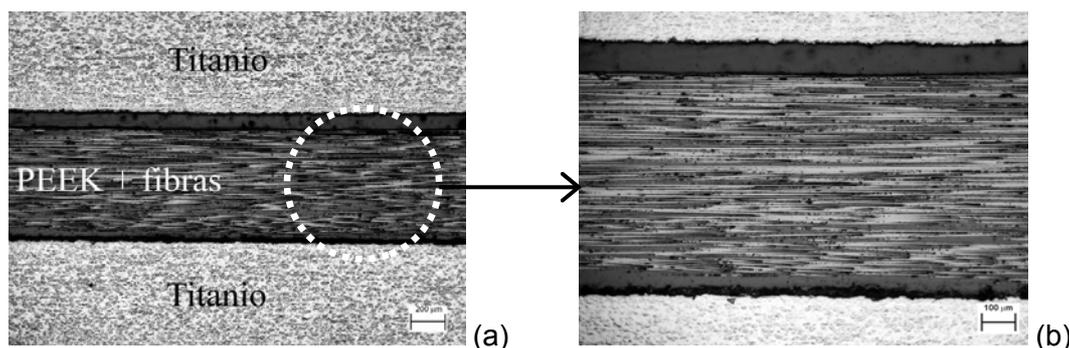
Visto que as características e propriedades finais da fase polimérica reforçada com as fibras de carbono são extremamente susceptíveis ao ciclo térmico empregado na fabricação dos LMFs, torna-se importante avaliarem-se suas propriedades térmicas e termo-reológicas considerando-se as diferentes rotas de tratamento térmico impostas durante a fabricação do laminado metal-fibra. As chamadas técnicas de análise térmica mostram-se bastante úteis para este fim.

Análise térmica é uma descrição geral para um grupo de técnicas nas quais alguma propriedade física do material é continuamente registrada enquanto o material é aquecido (ou resfriado), geralmente a uma taxa constante. As técnicas de análise térmica mais comumente empregadas na caracterização de polímeros são a Termogravimetria (TGA), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA). Uma descrição detalhada destas técnicas e de seus potenciais aplicativos é fornecida em Canevarolo.<sup>(3)</sup>

A análise de um polímero reforçado por fibras, utilizando-se destas técnicas, pode, portanto, prover importantes subsídios para a qualificação, ou não, de um determinado tratamento térmico aplicado ao material durante seu processamento termo-mecânico.

### 3 MATERIAL E TRATAMENTOS TÉRMICOS

Inicialmente, placas do laminado TiGra foram obtidas, em nível de laboratório, intercalando-se lâminas de titânio comercialmente puro com camadas de fibras unidirecionais de grafite pré-impregnadas com PEEK, sendo a consolidação final por compressão a quente em molde fechado, seguida por resfriamento controlado. O ciclo de processamento do material foi elaborado e desenvolvido na Universidade de Liverpool, estando atualmente sob sigilo comercial. A Figura 1 apresenta a microestrutura típica do laminado TiGra tal como originalmente fabricado, denominado daqui em diante de “como-fabricado”.



**Figura 1.** Microestruturas típicas do laminado original TiGra (a), e do composto PEEK/C (b).

Pequenos tabletes com dimensões no plano de  $10 \times 55 \text{ mm}^2$  e espessura integral ( $\sim 4,8$  mm) foram extraídos das placas originais de TiGra através de corte com jato d'água, e submetidos a um novo e idêntico ciclo de compressão mecânica a quente tal como originalmente estabelecido para o LMF (i.e., mesmas taxas de aquecimento, temperatura máxima alcançada e pressão e tempo de compressão), porém com a subsequente aplicação de três distintas rotas alternativas de resfriamento, bastante dissimilares àquela original, quais sejam, respectivamente: recozimento ao forno, resfriamento brusco em água, e resfriamento brusco em nitrogênio líquido.

De posse dos tabletes nas quatro diferentes condições térmicas (1 original e 3 alternativas), foram deles cuidadosamente retirados os laminados compostos PEEK/C (correspondentes à porção em destaque na Figura 1) por intermédio de estiletos afiados e bastante resistentes. Os laminados compostos de matriz termoplástica reforçados com fibras cerâmicas, com espessura  $\sim 1,1$  mm e dimensões no plano de  $10 \times 55 \text{ mm}^2$ , eram constituídos por sete camadas ou lâminas sucessivas e consolidadas de pré-impregnado com fibras de reforço unidirecionais, seguindo o arranjo  $((0)_7)_T$ , fornecido pela ICI (nominalmente com 60% em volume de fibras).

Destes laminados PEEK/C foram então finalmente obtidos os corpos de prova e as amostras descritos no item 4 e utilizados no presente estudo.

## 4 MÉTODOS

### 4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas num aparelho DuPont Instruments 951 Thermogravimetric Analysis, no intervalo de temperaturas de 0 a 900°C, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo constante de nitrogênio (100 ml/min), dispondo-se a amostra (com aproximadamente 8 mg) em panela de platina. A análise foi realizada em triplicata, e refere-se somente a amostras na condição de como-fabricado.

### 4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC)

As análises foram feitas num aparelho DuPont Instruments 910 Differential Scanning Calorimeter, no intervalo de 0 a 400°C, sob uma taxa de aquecimento de 5°C/min e fluxo constante de nitrogênio (100 ml/min), utilizando-se amostras (~ 7 mg) mantidas em panela de alumínio hermeticamente fechada. Foram realizadas quatro análises para cada uma das quatro distintas condições térmicas (como-fabricado + três rotas alternativas de resfriamento) em que se encontrava o composto PEEK/C.

### 4.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As análises foram conduzidas num aparelho DuPont Instruments 983 Dynamic Mechanical Analysis, entre 0 e 250°C, sob uma taxa de aquecimento de 5°C/min. O carregamento mecânico foi do tipo barra duplamente engastada, com um movimento oscilatório relativo entre os pontos de engaste de 0,5 mm imposto na forma de onda senoidal a uma frequência fixa de 1 Hz.

Utilizaram-se espécimes com dimensões aproximadas de 1,1x10x55 mm<sup>3</sup>, sendo o vão entre os pontos de aplicação de carga de 25 mm. Foram realizados dois ensaios para cada uma das quatro condições térmicas avaliadas do laminado PEEK/C.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise Termogravimétrica

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos durante os experimentos de termogravimetria do material no estado como-fabricado.

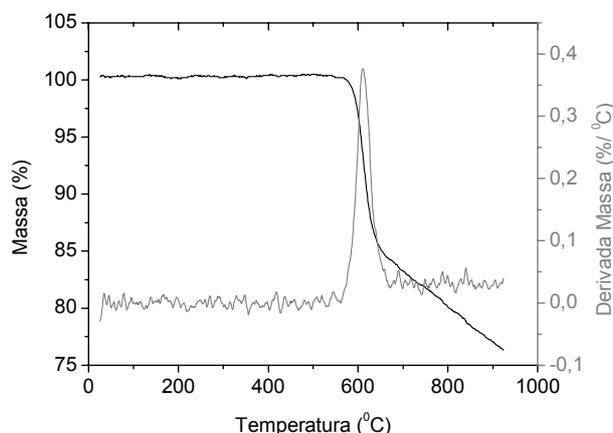


Figura 2. Curva termogravimétrica do PEEK/carbono original.

Observa-se que o composto PEEK/C é termicamente estável até a temperatura de 560°C sem que ocorra perda detectável de massa durante o aquecimento. Após os 560°C inicia-se o processo de decomposição térmica do polímero e, eventualmente, dos seus agentes de acoplamento às fibras de reforço, ocorrendo perda de massa da ordem de 16% entre 560 e 675°C. A partir deste ponto, observa-se uma perda de massa contínua, porém menos acelerada, do material orgânico até os 900°C. A estabilidade térmica da fibra de carbono em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> é extremamente alta se comparado ao PEEK, não obstante sua degradação térmica em meio oxidante possa iniciar-se já a partir dos 600°C.<sup>(4)</sup>

Conclui-se assim que, termicamente, o material em estudo suporta temperaturas de até 560°C sem sofrer qualquer instabilidade que leve à perda de massa.

## 5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura

A Figura 3 apresenta as curvas relativas ao fluxo de calor versus temperatura, levantada durante os ensaios de DSC. A Tabela 1 lista os resultados obtidos para o composto PEEK/C nas diferentes condições de tratamento térmico.

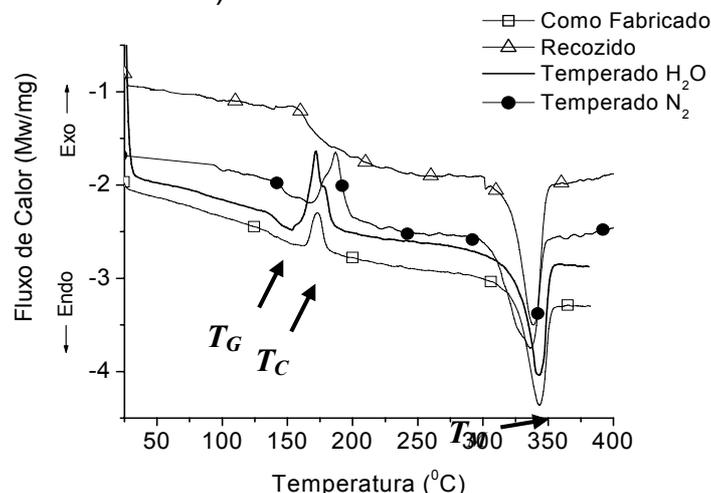
Como esperado, a temperatura de transição vítrea dos compostos é superior à do PEEK puro devido à presença das fibras de carbono, que restringem a livre movimentação das macromoléculas. Além disso, a superfície da fibra de carbono atua como agente de nucleação, favorecendo a cristalização local do PEEK<sup>(5,6)</sup> e, portanto, contribuindo para o aumento da T<sub>G</sub>.

Avaliando-se o ranqueamento dos valores de T<sub>G</sub>, nota-se uma tendência de seu aumento com a diminuição da taxa de resfriamento aplicada no tratamento térmico do composto, o que é condizente com a literatura consultada.<sup>(6)</sup> Resfriamentos mais lentos reconhecidamente favorecem a cristalização dos polímeros, aumentando assim sua T<sub>G</sub>. Um comportamento algo contraditório parece, em princípio, ocorrer relativamente aos materiais resfriados em água e nitrogênio; porém, como a ser observado mais tarde no texto, água se mostrou um meio refrigerante mais eficiente frente ao N<sub>2</sub> líquido.

Em temperaturas acima de T<sub>G</sub> as cadeias do PEEK têm mobilidade suficiente para se reorganizarem, havendo a possibilidade da formação das regiões cristalinas durante o aquecimento lento da amostra durante o ensaio, com o aparecimento de um correspondente pico exotérmico relativo à temperatura de cristalização (T<sub>C</sub>). Como mostra a Figura 3, isto só não ocorreu na amostra recozida, visto ela ter praticamente exaurido seu potencial de cristalização no ciclo de resfriamento que precedeu a análise de DSC. A acentuada diferença dos valores obtidos de entalpia de cristalização ( $\Delta H_C$ ) está provavelmente relacionada às distintas taxas de resfriamento empregadas durante os vários tratamentos térmicos aplicados ao PEEK/C.

Acima de T<sub>C</sub>, os cristais recentemente formados e os remanescentes do ciclo de resfriamento de fabricação sofrem fusão, e um pico endotérmico, relativo à temperatura de fusão cristalina (T<sub>M</sub>) é observado. Das curvas mostradas na Figura 3, a entalpia de fusão apresenta valores relativamente próximos entre si, da ordem dos 18 J/g. Em todas as análises, T<sub>M</sub> apresentou valores muito próximos, indicando certa independência desta variável com o tratamento térmico previamente aplicado. No entanto, o mínimo valor de T<sub>M</sub> exibido pelo material recozido, assim como o máximo de T<sub>M</sub> referente àquele resfriado em água, são condizentes com a literatura,<sup>(7)</sup> no sentido de que esferulitas e cristalitos com maior grau de perfeição, gerados sob resfriamentos mais lentos, tendem a fundir sob temperaturas mais baixas, e vice-versa.

Como já referido, é amplamente aceito que o grau de cristalinidade de um dado polímero depende da sua taxa de resfriamento durante o processo de solidificação. Taxas mais lentas favorecem o movimento e alinhamento das macro-moléculas, e o conseqüente arranjo mais elaborado e regular da estrutura final. Como esperado, a amostra que apresentou maior grau de cristalinidade foi a recozida, próximo de 37% em massa (ou ~35% em volume).



**Figura 3.** Curvas de DSC das amostras de PEEK/C submetidas a distintos tratamentos térmicos em rotas original e alternativas de fabricação.

**Tabela 1.** Temperaturas de transição vítrea ( $T_G$ ), de cristalização exotérmica ( $T_C$ ) e de fusão cristalina endotérmica ( $T_M$ ), entalpias de cristalização ( $\Delta H_C$ ) e de fusão cristalina ( $\Delta H_M$ ), e porcentual estimado de cristalinidade nas diferentes amostras avaliadas por DSC (valores médios).

Amostra	$T_G$ (°C)	$T_C$ (°C)	$T_M$ (°C)	$\Delta H_C$ (J/g)	$\Delta H_M$ (J/g)	% massa de cristalinidade <sup>a</sup>
PEEK puro (8)	144	169	339	----	----	~48 (máx.)
Como-fabricada	160	173	343	2,9	19,9	33
Recozida	163	----	336	0,1	19,5	37
Temperada em H <sub>2</sub> O	150	171	347	8,0	17,4	16
Temperada em N <sub>2</sub>	153	180	338	9,3	15,4	16

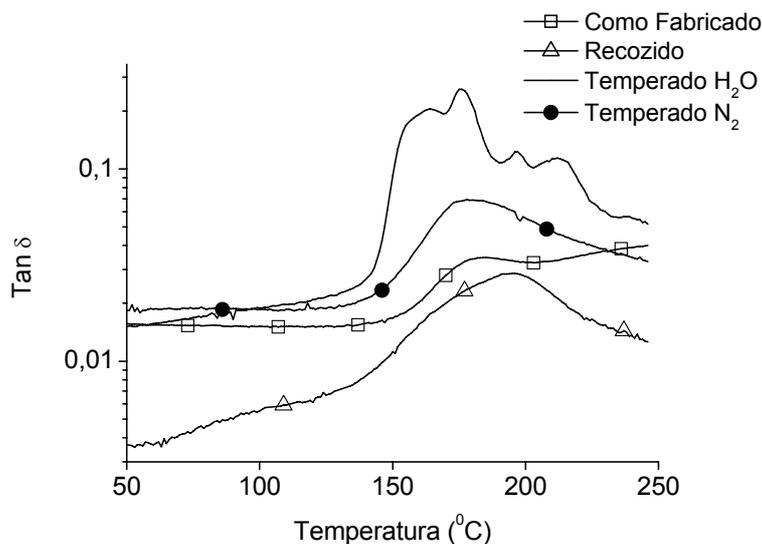
<sup>a</sup> Estimado com base na diferença entre os picos exo- e endotérmicos mostrados na Figura 3. A ser onfirmado por microscopia óptica de transmissão de luz polarizada.

### 5.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

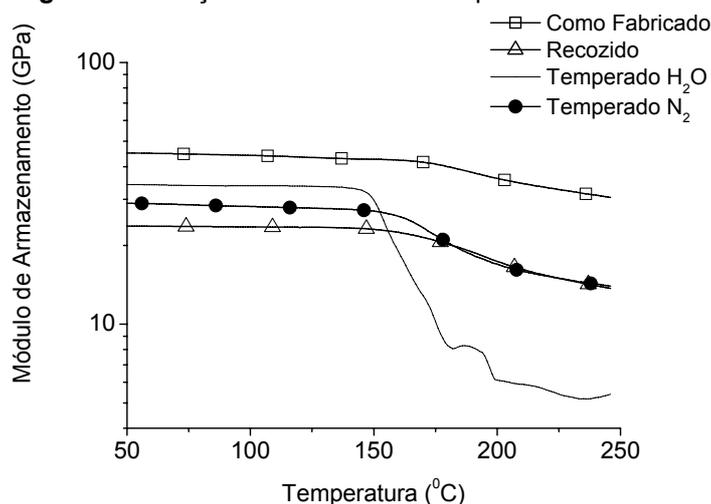
As curvas de  $\tan \delta$  e do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura, determinadas nos ensaios de DMTA, são apresentadas nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_G$ ) determinada no ponto de máximo de  $\tan \delta$ , e dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e de perda ( $E''$ ), estes derivados na temperatura de 100°C (pertencente ao intervalo de aplicação em serviço dos LMFs), são listados na Tabela 2. Merece ser destacado que o valor da  $\tan \delta$  ( $= E''/E'$ ) é uma medida do grau de amortecimento mecânico do material, e, quanto mais dúctil ou tenaz o material, maior o seu grau de amortecimento.

Materiais com alto amortecimento dissipam grande parte da energia que foi utilizada no seu processo de deformação, na forma de calor (9). Um alto valor da tangente de perda sinalizaria, em princípio, para um material polimérico propenso à redução de suas propriedades mecânicas em serviço (baixas estabilidades estrutural e, eventualmente, dimensional) como decorrência da forte dissipação de calor. Isto seria indesejável, por exemplo, em estruturas que suportam cargas por longos períodos de tempo. Sob esta óptica, no caso em questão, a amostra mais

indesejável seria, portanto, a temperada em H<sub>2</sub>O ( $\tan \delta = 0,205$ ). Também neste sentido, a amostra que apresentou a tangente de perda mais atrativa é a recozida, seguida muito proximamente da como-fabricada.



**Figura 4.** Variação de  $\tan \delta$  com a temperatura do ensaio.



**Figura 5.** Variação do módulo de armazenamento,  $E'$ , com a temperatura de ensaio.

**Tabela 2.** Temperatura de transição vítrea ( $T_G$ ), estimada através do pico de  $\tan \delta$ , e módulos de armazenamento ( $E'$ ) e de perda ( $E''$ ) à 100°C para as diferentes condições de tratamento térmico (valores médios).

Amostra	$T_G$ (°C) (máximo de $\tan \delta$ )	Pico de $\tan \delta$	$E'$ (GPa)	$E''$ (MPa) <sup>b</sup>
Como-fabricada	185	0,035	44,2	672
Recozida	190	0,037	23,6	135
Temperada em H <sub>2</sub> O	176	0,260	33,7	640
Temperada em N <sub>2</sub>	183	0,094	28,2	377

<sup>b</sup> Valores possivelmente superestimados como decorrência da geometria de carregamento adotada, muito restritiva à deformação do espécime se comparada, por exemplo, à flexão em três pontos, especialmente quando considerados a grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre o material ensaiado e o que constitui os suportes, e o amplo intervalo de temperatura amostrado nos testes. <sup>(10)</sup>

Como esperado,<sup>(11)</sup> os valores da temperatura de transição vítrea determinados por DMTA são bem superiores aos obtidos via DSC, porém as seqüências de valores determinadas por ambas as técnicas são idênticas. Novamente, a maior  $T_G$  é do composto recozido e a menor pertence ao temperado em água. Estes resultados corroboram a expectativa, com base na literatura, de que os materiais solidificados mais lentamente a partir do estado fundido, por gerarem áreas cristalinas mais extensas, restringem mais efetivamente a mobilidade das macromoléculas nas zonas amorfas, e, por conseguinte, maiores temperaturas de transição vítrea são estabelecidas.<sup>(12)</sup>

Com relação ao módulo de armazenamento, também denominado módulo elástico, observa-se uma forte redução para a amostra temperada em  $H_2O$  a partir de  $150^\circ C$ , já na região de transição vítrea. Este comportamento está certamente relacionado ao processo de alívio das tensões residuais internas, congeladas durante a etapa de resfriamento brusco do laminado composto e principais responsáveis pelo relativamente elevado valor de  $E'$  alcançado por intermédio deste tratamento térmico, comparativamente aos laminados resfriados em nitrogênio e ao forno (recozido), respectivamente.

Vale citar que a técnica de DMTA é, de fato, uma poderosa ferramenta na análise do grau de tensões internas congeladas durante o processamento de peças poliméricas. Através de ensaios amostrando uma ampla faixa de temperaturas, é possível inferir o processo de relaxação das tensões internas da peça por intermédio da queda acentuada do seu módulo de armazenamento, além de um expressivo aumento do amortecimento (pico de  $\tan \delta$ ), se comparados valores obtidos a partir de uma amostra não tensionada,<sup>(13)</sup> exatamente como verificado nos experimentos ora apresentados.

Nota-se na Figura 5 que, nos compostos recozido e como-fabricado (em especial neste último), a redução de  $E'$  na região de transição vítrea é muito menos comprometedoras que nos laminados resfriados bruscamente (particularmente naquele resfriado em água), em ambos os níveis percentual e absoluto, denotando assim a boa estabilidade estrutural dos primeiros materiais num intervalo vital de temperaturas previsto para os LMFs em serviço. Neste contexto, vale destacar que o módulo elástico do laminado como-fabricado se mantém muitíssimo superior (note a escala logarítmica) a todos os demais, em especial nas proximidades da temperatura de  $180^\circ C$ , que é a máxima estimada para o uso contínuo e estrutural a que os laminados híbridos se destinam em serviço. Este fato confirma a otimização microestrutural do laminado como-fabricado, no sentido da maximização das propriedades termo-mecânicas presentemente avaliadas. Um dos fatores responsáveis por tal desempenho seria o alto grau de cristalinidade da matriz polimérica, o qual, em parte, certamente se desenvolveu a partir da superfície das fibras de reforço, favorecendo assim elevadas resistências de coesão interfacial fibra/matriz, colaborando, portanto, na capacidade do material resistir a cargas mecânicas. Além disso, há de se enfatizar que estruturas altamente ordenadas impõem naturalmente maiores restrições aos mecanismos de deformação, o que, neste caso, se refletiria diretamente na resistência mecânica e dureza da matriz polimérica. No entanto, há de se ressaltar a tendência observada na literatura<sup>(7)</sup> da redução do potencial global de cristalização do polímero reforçado, frente ao exibido pelo mesmo polímero puro, para condições idênticas de processamento, não obstante ainda a superfície das fibras atue como local preferencial de nucleação das esferulitas.

Permanece ainda por explicar o relativamente baixo desempenho exibido pelo material recozido frente ao como-fabricado, visto que, ao menos no tocante ao quesito cristalinidade, o primeiro atingiu o teor máximo dentre todos os avaliados. Fundamental para se responder tal questionamento, serão as análises microestruturais já previstas em microscópio óptico de transmissão.

Como última observação, vale mencionar que todos os resultados obtidos ( $T_G$ ,  $T_M$ , pico  $\tan \delta$ ,  $E'$ ) indicaram a água como um meio refrigerante mais efetivo que o nitrogênio líquido para o resfriamento do composto PEEK/carbono, ou seja, ela apresentou uma maior eficiência na extração de calor das amostras previamente aquecidas. Tal fato justificaria assim o procedimento comumente adotado para a têmpera sub-zero de produtos metalúrgicos, quando, anteriormente à imersão do componente ao rubro em nitrogênio líquido, o mesmo é previamente imerso em água.

## **6 CONCLUSÕES**

Foi demonstrado neste estudo que a rota de processamento empregada na fabricação de laminados metal-fibra TiGra para uso aeronáutico gerou, com base nos resultados alcançados em análises térmicas e termo-mecânicas, uma microestrutura otimizada da fase composta de PEEK e fibras fortalecedoras de carbono. Neste sentido, as propriedades mecânicas do produto dito original, ou como-fabricado, se mostraram substancialmente superiores, e termicamente mais estáveis, quando comparadas àquelas obtidas através de rotas térmicas alternativas.

### **Agradecimentos**

À Capes pela bolsa de estudos em nível de Doutorado de M.C.A.G., e ao Prof. James Wesley Cantwell pelas facilidades disponibilizadas para a confecção dos laminados metal-fibra no Laboratório de Materiais Compostos da Universidade de Liverpool (UK).

## REFERÊNCIAS

- 1 Burianek, D.A., Laboratory for Advanced Composites, Department of Aeronautics and Astronautics, MIT, Cambridge, *Private Document*, 2002.
- 2 Morales, A.R., *PEI/PEEK/Liquid Crystalline Polymer Ternary Blends*, Eur. Polym. J., v.32, p.349-63, 1996.
- 3 Canevarolo, S.V., *Técnicas de caracterização de polímeros*, Artliber Ed., 2003.
- 4 Halbig, M.C., *Degradation of Continuous Fiber Ceramic Matrix Composites*, Symp. Environmental, Mechanical, and Thermal Properties and Performance of Continuous Fiber Ceramic Composite, Seattle, Wash., 1999.
- 5 Seferisi, J.C., *A collaborative study of the structure and morphology in PET and PEEK*, Pure & Appl. Chem., v.65, p.1581-93, 1993.
- 6 Gunilla, M. K., *Annealing effects on the crystallinity of PEEK and its carbon fiber composite*, J. Appl. Polym. Sci., v.33, p.332-37, 1987.
- 7 Shang-Lin, G., *Cooling rates influences in carbon fibre/PEEK composites - Part I*, Composites: Part A, v.31, p.517-530, 2000.
- 8 Li, R., *Time-temperature superposition method for glass transition temperature of plastic materials*, Mater. Sci. Engng A, v.278, p.36-45, 2000.
- 9 Canevarolo, S. V. *Análise dinâmico-mecânica para sistemas poliméricos. Parte 1: O amortecimento*, ABPol, maio 1991.
- 10 Melo, J.D.D., *Time and temperature dependence of the viscoelastic properties of PEEK/IM7*, J. Comp. Mater., v.38, p.1815-30, 2004.
- 11 Hatakeyama, T., *Thermal Analysis*, Chichester, John Wiley, 2002.
- 12 Vaughan, A.S., *Irradiation and the glass transition in PEEK*, Polym., v.42, p.8891-95, 2001.
- 13 Canevarolo, S.V. *Avaliação do grau de tensão interna congelada durante o processamento de peças poliméricas moldadas*, ABPol, maio 1991.